

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YABANCI İYONLARIN STRUVİT ÇÖKTÜRMESİ
KİNETİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Zeynep ATALAY
(501041724)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Semiha ARAYICI (İ.Ü.)
Doç. Dr. Kadir ALP (İ.T.Ü)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda değerli görüş ve düşünceleriyle, bilgi birikimi ile bana yol gösteren, lisans bitirme dönemim ve yüksek lisans süresince bana her şekilde destek olan hocam sayın Prof. Dr. Işık KABDAŞLI'ya teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında yardım eden, bilgisi ve düşünceleri ile yol gösteren hocam sayın Prof. Dr. Olcay TÜNEY'ya teşekkür ederim.

Aileme her zaman benim yanımda oldukları ve beni destekledikleri için teşekkür ederim.

Tez çalışmamda her zaman yanımda olan, ilgi ve desteklerini esirgemeyen laboratuarda beraber çalıştığım arkadaşlarım ve daimi dostlarım Güler TÜRKÖĞLU, Aslı ÇİĞGIN, Yasemin ŞAHİN'e ve bana her zaman destek olan, yardım eden dostlarım Başak BİTLİS ve Hale ÖZGÜN'e teşekkür ederim. Tüm yardımları ve ilgisi için ayrıca Asist.Tuğba ÖLMEZ'e teşekkür ederim.

Mayıs, 2006

Zeynep ATALAY

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. KRİSTALİZASYON	4
2.1. Doygunluk ve Aşırı Doygunluk	4
2.2. Kristalizasyonun Aşamaları	7
2.2.1. Çekirdeklenme	7
2.2.1.1. Birincil çekirdeklenme	8
2.2.1.2. İkincil çekirdeklenme	20
2.2.1.3. Endüksiyon periyodu	21
2.2.2. Kristal büyüme	26
2.2.2.1. Yüzey enerjisi teorisi	27
2.2.2.2. Adsorpsiyon tabakası teorisi	28
2.2.2.3. Kinematik teori	33
2.2.2.4. Difüzyon-Reaksiyon teorisi	33
2.2.3. Yaşlanma ve olgunlaşma	35
2.3. Kristalizasyona Etki Eden Parametreler	35
2.3.1. Karıştırma şiddeti	36
2.3.2. Yabancı iyonların mevcudiyeti	37
2.3.3. Sıcaklık	38
3. STRUVİT KRİSTALİZASYONU	39
3.1. Struvit oluşumu ve çevreye etkisi	39
3.2. Struvit çöktürmesi ile nutrient giderimi	40
3.3. Struvit kimyası	41
3.3.1. Struvit oluşumu	41
3.3.2. Aşırı doygunluk	43
3.3.3. pH'nın etkisi	48
3.3.4. Yabancı iyonların etkisi	52

3.3.5. Karıştırmanın şiddetinin etkisi	57
3.3.6. Karıştırma süresinin etkisi	57
3.3.7. Sıcaklığın etkisi	59
3.3.8. Stokiyometrik oranın etkisi	60
3.4. Struvitin kontrolü üzerine yapılan çalışmalar	61
3.5. Struvit Kinetiği Üzerine Yapılan Çalışmalar	62
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	66
4.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması	66
4.2. Sistem Tanımları	68
4.3. Deneysel Çalışmanın Düzenlenmesi	69
4.3.1. Materyal ve metot	69
4.3.2. Deneyin yürütülüşü	70
4.4. Deneysel Çalışmanın Sonuçları ve Değerlendirme	71
4.4.1. Struvitin endüksiyon periyodunun belirlenmesi	71
4.4.1.1. Aşırı doyumluğun struvit endüksiyon periyodu üzerine etkisi	71
4.4.1.2. Yabancı iyonların struvitin endüksiyon periyoduna etkisi	75
4.4.2. Struvitin kristal büyümesinin incelenmesi ve kinetik değerlendirme	83
4.4.2.1. Aşırı doyumluğun struvitin kristal büyümesi kinetiğine etkisi	84
4.4.2.2. Yabancı iyonların struvit kristal büyümesine etkisi	85
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR	94
EKLER	98
ÖZGEÇMİŞ	131

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Struvitin çözünürlük çarpımı değerleri.....	42
Tablo 3.2. Struvit çöktürmesi hız sabitleri.....	50
Tablo 3.3. Struvit çözünürlüğünün minimum olduğu pH değerleri.....	51
Tablo 3.4. Süreye bağlı olarak iyonların giderim yüzdeleri.....	58
Tablo 3.5. Sıcaklığa bağlı olarak çözünürlük çarpımı değerleri.....	60
Tablo 4.1. Sistem tanımları.....	68
Tablo 4.2. Sistem bileşenlerinin konsantrasyonları.....	71
Tablo 4.3. Farklı başlangıç amonyak konsantrasyonundaki numuneler için endüksiyon periyodları.....	74
Tablo 4.4. Set C deneyleri için denge konsantrasyonları.....	76
Tablo 4.5. Set D deneyleri için denge konsantrasyonları.....	77
Tablo 4.6. Set E deneyleri için denge konsantrasyonları.....	78
Tablo 4.7. Yabancı iyonların mevcudiyetinde struvitin endüksiyon periyodu.....	80
Tablo 4.8. Set B için hız sabitleri.....	85
Tablo 4.9. Set C, D,E için hız sabitleri.....	87
Tablo 4.10. Set F için hız sabitleri.....	88
EK A1. Set A1’de zamana bağlı olarak pH ve fosfor değerleri.....	100
EK A2. Set A2’de zamana bağlı olarak pH ve fosfor değerleri.....	100
EK A3. Set A3’de zamana bağlı olarak pH ve fosfor değerleri.....	101
EK B1. Set B1’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	103
EK B2. Set B2’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	104
EK B3. Set B3’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	105
EK B4. Set B4’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	106
EK C1. Set C1’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	108
EK C2. Set C2’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	109
EK C3. Set C3’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	110
EK C4. Set C4’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	111
EK C5. Set C5’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	112
EK D1. Set D1’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	114
EK D2. Set D2’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	115
EK D3. Set D3’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	116
EK D4. Set D4’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	117
EK D5. Set D5’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	118
EK D6. Set D6’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	119
EK E1. Set E1’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	121
EK E2. Set E2’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	122
EK E3. Set E3’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	123
EK E4. Set E4’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	124
EK E5. Set E5’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	125
EK F1. Set F1’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	128
EK F2. Set F2’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....	129

EK F3. Set F3’de zamana bağlı olarak pH, absorbans ve fosfor değerleri.....130

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	: Çözünürlük eğrisi.....	5
Şekil 2.2	: Çekirdek türleri.....	8
Şekil 2.3	: Küresel çekirdek için serbest enerji değişimi.....	12
Şekil 2.4	: Aşırı doymunluğun çekirdeklenme hızı üzerine etkisi.....	14
Şekil 2.5	: Sıcaklığın çekirdek büyüklüğü üzerindeki etkisi ve kritik çekirdek oluşumu için serbest enerji ($T_1 < T_2$).....	15
Şekil 2.6	: Üç faz arasındaki (iki katı, bir sıvı faz) sınır enerji gerilimleri.....	17
Şekil 2.7	: Aşırı doymunluğun zamanla azalma eğrisi.....	23
Şekil 2.8	: İletkenlikteki değişim eğrisi.....	25
Şekil 2.9	: Kristal büyüme (korunarak).....	27
Şekil 2.10	: Kristal büyüme.....	28
Şekil 2.11	: Adsorplanan birimlerin yüzey difüzyonu.....	28
Şekil 2.12	: Tamamlanmış yüzey.....	29
Şekil 2.13	: Kristal yüzey sınıflandırılması.....	29
Şekil 2.14	: Kristal büyümenin yüzeyde gösterilmesi.....	30
Şekil 2.15	: Poliçekirdeklenme gelişi.....	31
Şekil 2.16	: Vida şeklindeki yer değişim ve spiral gelişim.....	32
Şekil 2.17	: Büyüme ile bağlı aşırı doymunluk arasındaki ilişki.....	33
Şekil 2.18	: Karıştırmanın endüksiyon periyodu üzerine etkisinin incelenmesi.....	36
Şekil 3.1	: Struvit oluşumu ile kesit daralması.....	40
Şekil 3.2	: Endüksiyon periyodu ve aşırı doymunluk arasındaki ilişki.....	45
Şekil 3.3	: $\log \tau$ ile $1/(\log \Omega)^2$ arasındaki ilişki.....	46
Şekil 3.4	: Struviti oluşturan iyonlar ile endüksiyon periyodu arasındaki ilişki.....	46
Şekil 3.5	: Aşırı doymunluk ve kristal büyümenin hızı arasındaki ilişki.....	47
Şekil 3.6	: pH ile amonyum ve fosfat mol fraksiyonları arasındaki ilişki.....	48
Şekil 3.7	: Aşırı doymunluğun pH üzerindeki etkisi.....	49
Şekil 3.8	: Çekirdeklenme veriminin pH'ya göre gösterilmesi.....	50
Şekil 3.9	: Kalsiyumun hıza etkisi.....	53
Şekil 3.10	: SEM analizi sonuçlarına göre kalsiyumun etkisi.....	54
Şekil 3.11	: Karıştırmanın partikül büyüklüğü üzerindeki etkisi.....	57
Şekil 3.12	: 1 dakika sonundaki kristal uzunluğu (0.1 mm).....	58
Şekil 3.13	: 60 dakika sonundaki kristal uzunluğu (0.8 mm).....	58
Şekil 3.14	: 180 dakika sonundaki kristal uzunluğu (3 mm).....	59
Şekil 3.15	: Birinci dereceden reaksiyon kinetiği.....	64
Şekil 3.16	: Fosfor miktarlarındaki değişim.....	65
Şekil 4.1	: Set A'da zamana karşı ortofosfat konsantrasyonlarının değişimi.....	72
Şekil 4.2	: Set B'de ortofosfat konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	73

Şekil 4.3	: SET C’de ortofosfat konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	76
Şekil 4.4	: Set D’de ortofosfat konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	77
Şekil 4.5	: Set E’de ortofosfat konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	78
Şekil 4.6	: Set F’de ortofosfat konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	79
Şekil 4.7	: B Setindeki struvit kristal büyüme kinetikleri.....	84
Şekil 4.8	: C Setindeki struvit kristal büyüme kinetikleri.....	86
Şekil 4.9	: Set D’deki struvit kristal büyüme kinetikleri.....	86
Şekil 4.10	:E Setindeki struvit kristal büyüme kinetikleri.....	87
Şekil 4.11	:Set F’deki struvit kristal büyüme kinetikleri.....	89

SEMBOL LİSTESİ

A	: Alan
B	: Şekil faktörü
C	: Konsantrasyon
E	: Aktivasyon enerjisi
h	: Yükseklik
J	: Hız
k	: Boltzmann sabiti, hız sabiti
r	: Yarıçap
R	: Gaz sabiti, kristal büyüme hızı
S	: Aşırı doymuluk oranı
t_r	: Durgunluk zamanı
t_n	: Çekirdeklenme süresi
T	: Sıcaklık
τ, t_{end}	: Endüksiyon periyodu
μ	: Kimyasal potansiyel
σ	: Bağlı aşırı doymuluk
Φ	: Yakınlık
γ^S	: Yüzey enerjisi
ΔG	: Serbest enerji
β	: Şekil faktörü
k_a, k_v	: Alan ve hacme bağlı şekil faktörü
V	: Moleküler hacim
q	: Basamak akısı
m	: Kütle
k_m	: Kütle transfer katsayısı
D	: Difüzyon katsayısı
δ	: Difüzyon yolunun uzunluğu
k_d	: Difüzyon kütle transferi katsayısı
k_r	: Yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti
P_s	: Koşullu çözünürlük çarpımı
Ω	: Aşırı doymuluk oranı
V_m	: Struvitin moleküler hacmi
k	: Hız sabiti:

YABANCI İYONLARIN STRUVİT ÇÖKTÜRME KİNETİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Struvit kristalizasyonu insan sağlığında böbrek taşı olarak adlandırılan probleme sebep olmaktadır. Arıtma tesislerindeki ekipmanlarda ve borularda ise tıkanıklıklara neden olarak işletme ve bakım sorunlarına yol açabilmektedir. Zira bu olumsuz etkilerinin yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda azot ve fosfor içeren atıksu ve arıtma çamurlarından struvit kristalizasyonu ile nutrient giderimi de sağlanabilmektedir. Struvit kristalizasyonun sebep olduğu problemler ve ayrıca nutrient gideriminin sağlanması nedeni ile, struvit kristalizasyonun nasıl meydana geldiği önem taşımaktadır. Oluşumun tam olarak anlaşılabilmesi için kristalizasyon kinetiğinin tam olarak açıklanması gerekmektedir.

Aşırı doygunluk, struvit kristalizasyonun sağlanması için gereken koşulların başında yer almaktadır. Aşırı doygunluğun da pH'ya bağlı bir fonksiyon olmasından dolayı, pH'da struvit kristalizasyonu üzerinde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Düşük aşırı doygunluğun olması durumunda ortamda organik, inorganik yabancı anyon ve/veya katyonların varlığı da struvit kristalizasyonunu etkileyebilmektedir. Bu çalışmada da aşırı doygunluğun ve ortamdaki yabancı iyonların struvit endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

Sentetik olarak hazırlanan ve farklı başlangıç amonyak konsantrasyonları dolayısı ile farklı aşırı doygunluklara sahip olan numunelerde aşırı doygunluğun etkileri incelenmiştir. Farklı aşırı doygunluk için seçilen başlangıç amonyak konsantrasyonları evsel atıksularda sık karşılaşılan amonyak konsantrasyonu esas alınarak belirlenmiştir. Artan aşırı doygunluk ile endüksiyon periyodunun kısaldığı ve yine artan aşırı doygunluk ile kristal büyümenin arttığı, büyüme hızının arttığı gözlenmiştir.

Aşırı doygunluğun endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine olan etkilerinin incelenmesi sırasında pH'nın da aşırı doygunluğa dolayısı ile kristalizasyona olan etkisi belirlenmiştir. Buna göre aynı aşırı doygunluğa, ancak yüksek başlangıç pH'sına sahip olunması durumunda endüksiyon periyodunun kısaldığı gözlenmiştir.

Yabancı iyonların struvit endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine olan etkilerinin incelenmesi sırasında sentetik olarak hazırlanan numunelere inorganik ve organik, yabancı anyon ve/veya katyonların kaynağı olarak sodyum klorür, sodyum sülfat ve asetik asit ilave edilmiştir. Ortamdaki yabancı iyona bağlı olarak struvit endüksiyon periyodunda artış, kristal büyümesi hızında da azalma gözlenmiştir. Farklı yabancı iyonların, farklı oranlarda etki ettiği tespit edilmiştir. Aynı yabancı iyonun değişik dozajlarda ilave edilmesi durumunda gözlenen etkilerin değişim gösterdiği belirlenmiştir.

INVESTIGATING THE EFFECTS OF SUPERSATURATION AND FOREIGN ION ON THE STRUVITE CRYSTALLISATION KINETICS

SUMMARY

Struvite crystallization causes problem in human health called as urine stones. Another problem of resulting from struvite crystallization is clogging in equipments and pipes in treatment plants. Besides these negative effects struvite crystallization can be used for removal of nutrients from wastewater and treatment sludge which contain high concentration of nitrogen and phosphorus. Because of these reasons, defining how the crystallization happens is necessary. Kinetics of struvite crystallization takes an important role to understand whole struvite crystallization.

For an occurrence of struvite crystallization, supersaturation must be provided at the first stage. Supersaturation is given as a function of pH so that also pH plays a major role in struvite crystallization. At low supersaturation levels, another factor must be taken account for struvite crystallization. This is called foreign ion effect. In this study effects of supersaturation and foreign ion on struvite induction period and crystal growth of struvite were searched.

To determine the effects of supersaturation on struvite crystallization synthetic samples with a different initial ammonia concentration were prepared. A different initial ammonia concentration caused to get different supersaturation levels. These initial concentrations were chosen based on the initial ammonia concentration in domestic wastewater. It was observed that increased supersaturation resulted decreasing in induction period of struvite and decreasing of crystal growth of struvite.

While determining the effects of supersaturation on struvite crystallization, also effects of pH on supersaturation and crystallization were observed. Consequently, at the same supersaturation, the induction period for the samples with high initial pH value was found lower than others.

During searching foreign ion effect on induction period and crystal growth of struvite sodium chloride, sodium sulphate, acetic acid were added as inorganic and organic, anion and/or cation sources. It was found that foreign ion caused increasing in induction period and decreasing in crystal growth. Struvite induction period and crystal growth were affected at the different level by different foreign ion was investigated. Also while using same foreign ion but in a different concentration did not showed same effects on induction period and crystal growth.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Struvit kimyasının araştırılmaya başlanılmasının en önemli nedenlerinden biri insan fizyolojisinde yarattığı sağlık problemidir. Struvit uygun koşullar sağlandığında böbreklerde günlük yaşamda böbrek taşı olarak isimlendirilen çökelti oluşturabilmekte ve çeşitli sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Struvit oluşumu benzer şekilde 1960'lı yıllarda bünyesinde belirli seviyede amonyak, fosfor ve magnezyum bulunduran atıksuların artımının gerçekleştirildiği arıtma tesislerinin bazı ünitelerinde de gözlenmiştir ve bu oluşumun önlenmesi konusunda çevre mühendisliği kapsamında araştırmalara başlanmıştır. Gerekli koşullar sağlandığında oluşan struvit katı fazı boru, pompa ve anaerobik çürütücüler ve benzeri arıtma ünitesi ve ekipmanlarda taşlaşmış bir çökelti meydana getirerek tıkanıklık ve kesit daralması problemlerine yol açabilmektedir. Arıtma tesislerinde meydana gelen anılan problemler ancak pahalı ve zor yöntemler ile giderilebildiğinden bu konudaki araştırmalar tesis içi kontroller ile struvit oluşumu ve birikiminin önlenmesi yönünde yoğunlaştırılmıştır.

1990'lı yılların başında struvit çöktürmesi özellikle bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda amonyak ve fosfor bulunduran atıksu ve arıtma çamurlarından nutrient giderimi ve Ekosan yaklaşımı çerçevesinde nutrient geri kazanımında oldukça yüksek verimler elde edilmesiyle etkin ve oldukça başarılı bir proses olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bu gelişmeler doğrultusunda, önceki yıllarda arıtma ünitelerinde ciddi problemlere yol açan ve birikimi engellenmeye çalışılan struvit katı fazının oluşturulması yönünde çalışmalar ağırlık kazanmış ve böylece struvit kimyası konusundaki araştırmalar başka bir ölçüğe taşınmıştır.

Bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda amonyak veya fosfor bulunduran atıksu ve arıtma çamurlarından nutrient giderimi ve geri kazanımı gerekli olan sistem koşulları sağlandığı takdirde % 95'in üzerinde oldukça etkin proses verimleri elde

edilmektedir. Ancak literatürde yer alan çalışmaların neredeyse tamamına yakın bir kısmında struvit çöktürmesi, deri, mezbaha, tekstil ve kok üretim atıksular; çöp sızıntı suları, insan kaynaklı nutrient çözeltileri gibi bünyesinde oldukça yüksek konsantrasyonlarda nutrient içeren ve kompleks karakter sergileyen akımlar üzerinde yürütülmüş olup; bu tip akımlarda struvit çöktürmesi için gerekli aşırı doygunluk başta olmak üzere olan sistem performansı üzerinde etkili tüm proses ve işletme koşulları sağlanmıştır. Bu gibi durumlarda struvit çöktürmesinin gerçekleşmesi için yeterli aşırı doygunluklara ulaşıldığında, çöktürme sistemde endüksiyon periyodu ve kristal büyümesini engelleyebilecek veya yavaşlatabilecek katyon veya anyonların mevcudiyetinden önemli seviyede etkilenmemekte ve kristalizasyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Aşırı doygunluğun düşük olduğu durumlarda ise struvitin endüksiyon periyodu ve kristal büyümesini engelleyebilecek veya yavaşlatabilecek yabancı iyonların mevcudiyeti ve bunların konsantrasyonu kristalizasyon prosesinde önemli bir rol oynayabilmektedir. Ancak yapılan değerlendirmeler ışığında, literatürde bu konuda yeterli bilgi birikiminin olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu noktadan hareket ile düşük aşırı doygunluklarda ortamda bulunabilecek yabancı iyonların struvitin kristalizasyon kinetiği üzerine etkilerinin araştırılma ihtiyacı gündeme gelmektedir.

1.2 Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı, farklı aşırı doygunlukların ve ortamda yabancı iyon kaynağı olarak bulunan sodyum klorür, sodyum sülfat, asetik asidin struvit kristalizasyonunda endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine etkilerinin araştırılması ve kristal büyüme kinetiği için bir model önerilmesidir.

Birinci bölümde, yapılan çalışmanın anlam ve önemi vurgulanarak, amaç ve kapsamı verilmiştir.

İkinci bölümde kristalizasyonun tanımı, aşamaları ve kristalizasyonu etkileyen parametreler hakkında literatür araştırması yapılmıştır.

Üçüncü bölümde struvit oluşumu ve kinetiği, struvit kristalizasyonunu etkileyen parametreler hakkında literatür araştırmasına yer verilmiştir.

Dördüncü bölümde aşırı doygunluğun ve ortamdaki yabancı iyonların struvit kristalizasyonun endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine etkilerinin

incelemesi amacı ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Endüksiyon periyodunun belirlenmesi için absorbans, kristal büyüme kinetiği için ise fosfor ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler tablolar ve grafikler halinde gösterilmiştir. Deney sonuçları değerlendirilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın genel bir değerlendirilmesi yapılmış ve öneriler getirilmiştir.

2. KRİSTALİZASYON

Kristal yapının oluşmasını sağlayan proses kristalizasyon olarak tanımlanmaktadır. Jones ve diğerleri (2005) kristalizasyonu bir ayırma işlemi olarak tanımlamıştır. Kristalizasyon ile katı partiküllerin sıvı içinde oluşturularak sıvının arıtılabilmesi prosesidir. Kristalizasyon sonucunda elde edilen kristal, maddenin yapısına bağlı olarak ve uzayda üç boyutlu bir şekilde meydana gelmektedir. Kristali amorf yapıdan ayıran en büyük özellik, kristali oluşturan iyon, atom veya moleküllerin daha düzenli bir halde kafes olarak tanımlanan yapı içerisine yerleşmeleri olarak verilmektedir.

Kristalizasyon için gerekli olan itici güç ($\Delta\mu$) aşırı doymunluğa bağlı olarak verilmektedir. Bu neden ile kristalizasyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan ilk şart aşırı doymunluğun sağlanmasıdır.

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

μ_1 : aşırı doymun durumdaki kimyasal potansiyel

μ_2 : kristal durumdaki kimyasal potansiyel

olarak verilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Kristalizasyonun meydana gelebilmesi için $\Delta\mu < 0$ olması gerekmektedir (Mullin ve Söhnel, 1977).

Aşırı doymunluğun kristalizasyonun tüm aşamalarında etkili olmasından dolayı öncelikle bu kavramın tanımlanması gerekmektedir.

2.1 Doymunluk ve Aşırı Doymunluk

Doymun çözelti termodinamik olarak dengede olan çözelti olarak tanımlanmaktadır (Mullin, 2001). Çözeltinin konsantrasyonu, denge durumundaki konsantrasyonu geçtiği zaman çözelti aşırı doymun ulaşmaktadır. (Smith, 2001). Başka bir ifade ile aşırı doymun çözeltinin denge durumundaki çözelti olmadığı, denge halinden daha fazla çözülmüş madde konsantrasyonuna sahip olan çözelti olduğu vurgulanmaktadır. Çözelti için aşırı doymunluk konsantrasyonu;

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.2)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

ΔC aşırı doymuluk konsantrasyonunu

C çözeltinin gerçek konsantrasyonunu

C^* çözeltinin doymuluk konsantrasyonunu

göstermektedir. Aşırı doymuluk oranı S ise;

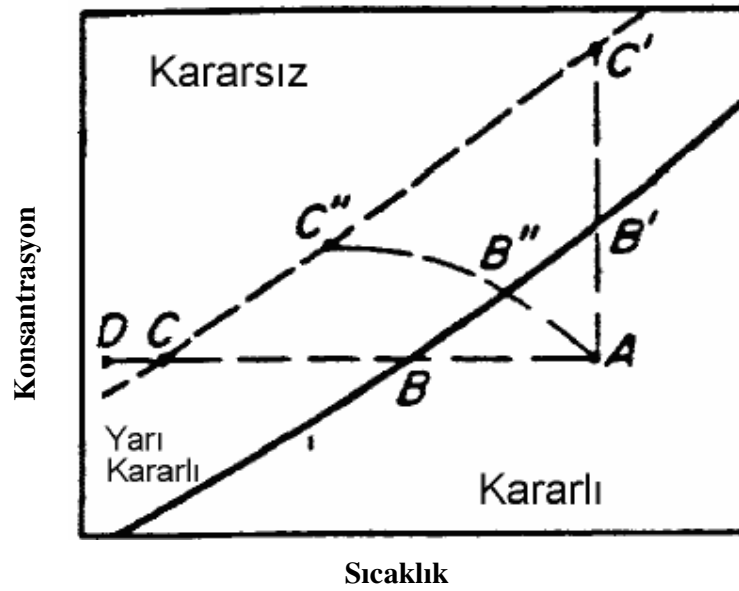
$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.3)$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir. Bağlı aşırı doymuluk σ ise;

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = S - 1 \quad (2.4)$$

denklemleri ile bulunabilmektedir (Smith, 2001).

Kristalizasyonun veya çöktürmenin gerçekleşebilmesi için çözeltinin aşırı doymun olması gerekmektedir. Kristalizasyon ile aşırı doymunluk arasındaki ilişki Şekil 2.1 ile gösterilmektedir (Mullin, 2001).



Şekil 2.1 : Çözünürlük Eğrisi (Mullin, 2001)

Şekil 2.1'de kararlı olarak adlandırılmış bölge, doymamış çözeltiyi temsil etmektedir. Bu bölgede kristalizasyon kesinlikle meydana gelmemektedir. Yarı kararlı bölge ise sadece kendiliğinden meydana gelen kristalizasyonun gerçekleşmeyeceği bölgeyi, kararsız bölge ise kendiliğinden kristalizasyonun mümkün olduğu bölgeyi göstermektedir.

Şekil 2.1'de A noktasındaki çözelti doymamıştır ve çözelti içinde kristalizasyon meydana gelmemektedir. Ancak çözelti soğutulmuş, A noktasından B noktasına gelmesi durumunda çözelti doymamış hale geçmekte ve böylece BC arasında kristalizasyon meydana gelebilmektedir. Ancak C noktasına kadar çözelti içinde kendiliğinden gerçekleşen kristalizasyon (homojen çekirdeklenme olarak da ifade edilmektedir) oluşmamaktadır. Çözeltinin soğutulması dışında çözücünün buharlaştırılması ile konsantrasyonun artırılması durumunda da çözelti içinde kristalizasyonun gerçekleşmesi sağlanabilmektedir. AB'C' incelenirse sabit sıcaklıkta A noktasındaki çözelti doymamış çözeltidir, ancak konsantrasyonun artırılması ile B' noktasında çözelti doymamış hale geçmektedir. Bu noktadan C' noktasına kadar çözelti içinde kendiliğinden meydana gelen kristalizasyon dışındaki kristalizasyon mekanizmaları oluşmaktadır. AB''C'' ise çözeltiye soğutma ve buharlaştırma işlemlerinin aynı anda uygulanması durumunda meydana gelmektedir. Soğutma ve buharlaştırma işlemlerini aynı anda uygulanması daha çok pratikte kullanılmaktadır (Mullin, 2001).

Yarı kararlı bölgenin genişliği konsantrasyon cinsinden, B' noktasının karşılık geldiği konsantrasyon değerinden, A noktasının karşılık geldiği konsantrasyon değerinin çıkartılması ile hesaplanmaktadır (Söhnel ve Garside, 1991). Konsantrasyonlar arasındaki fark ile bulunan yarı kararlı bölgenin genişliği Δc_{max} ile gösterilmektedir. Yarı kararlı tabakanın genişliği konsantrasyon dışında sıcaklıktan yararlanılarak da bulunmaktadır. Şekil 2.1'e göre B noktasına karşılık gelen sıcaklık değerinden C noktasını temsil eden sıcaklık değeri çıkartılırsa ΔT_{max} ile gösterilen yarı kararlı tabakanın genişliğine ulaşılmaktadır (Söhnel ve Garside, 1991).

Yarı kararlı bölgenin genişliğinden yararlanarak kristalizasyon kinetikleri incelenebilmektedir. Bu nedenle yarı kararlı bölgenin genişliğinin tespit edilmesi için çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Örnek olarak, Mullin (2001) yaptığı çalışmada belirli bir çözeltiyi ilk olarak çekirdeklenme meydana gelene kadar hızlı bir şekilde soğutup daha sonra ısıtmış ve doymamış konsantrasyonuna yaklaşınca ısıtma

işlemini azaltmıştır. Daha sonra çözelti içinde son çekirdeğin kaybolmasına kadar beklemiş ve bu sıcaklığı kaydetmiştir. Aynı şekilde önce ısıtarak, daha sonra da soğutma işlemi uygulayarak ilk çekirdeğin meydana geldiği sıcaklığı tespit etmiştir. Bu iki sıcaklık farkından yola çıkarak yarı karalı bölgenin genişliğini hesaplamıştır.

2.2 Kristalizasyonun Aşamaları

Kristalizasyon ve çöktürme birbirini takip eden üç temel adımda gerçekleşmektedir. Bunlar;

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

olarak sıralanabilmektedir. Söz konusu her bir adım aşağıda anlatılmıştır.

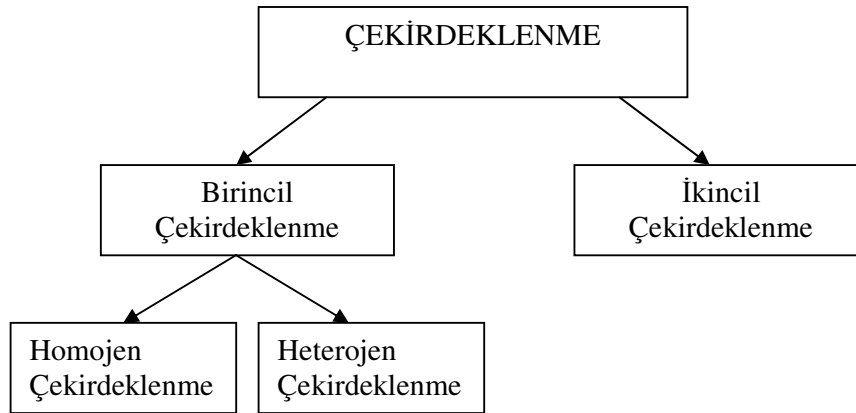
2.2.1 Çekirdeklenme

Smith (2001), yaptığı çalışmada faz ayrımı ya da yeni kristal oluşumunu çekirdeklenme olarak adlandırmıştır. Mullin (2001), ise çekirdeklenmenin tanımını aşırı doymun bir çözeltide kristal çekirdeklerinin oluşması olarak yapmaktadır. Çekirdeklenme sonucunda elde edilen çekirdek birkaç molekül kümesinden, çöktürülecek elemanın iyon çiftinden ya da kimyasal olarak çöktürülecek maddeye benzemeyen ancak kristal yapı bakımından benzerlik gösterebilen veya çözelti içinde önceden var olan kristallerden kaynaklanan oldukça küçük partiküller olarak tanımlanmaktadır (Söhnel ve Garside, 1991).

Kristalizasyonun başlangıç basamağı olan, aşırı doymun çözeltilerde çekirdek oluşumu kendiliğinden meydana gelebileceği gibi dış etkiler sayesinde de gerçekleşebilmektedir (Mullin, 2001). Bir sistemde çekirdeklenmenin kendiliğinden ya da dış etkilerden dolayı meydana geldiğini belirlemenin güç olduğu ileri sürülmektedir. Bu dış etkiler karıştırma, mekaniksel şok ve yüksek basınç olarak sıralanabilmektedir. Örneğin aşırı soğutulmuş bir çözeltide boşlukların meydana gelmesi çekirdeklenmeye yol açmaktadır. Mullin (2001) basınçtaki değişimin, kristalizasyon sıcaklığında düşüşe neden olduğunu bunun sonucunda da çekirdeklenmenin meydana geldiğini belirtmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalar çözelti

ve katılar arasındaki sürtünmenin de çekirdeklenmeye sebep olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Çekirdeklenme birincil ve ikincil çekirdeklenme olarak iki grupta ele alınmaktadır. Smith (2001), birincil çekirdeğin çözelti içinde kristal bir yüzeyin olmamasının durumunda gerçekleştiğini buna karşın ikincil çekirdeğin oluşumunda ise çözeltide önceden var olan kristaller sayesinde çekirdeklenmenin meydana geldiğini belirtmiştir. Oluşan çekirdek türlerinin sınıflandırılması Şekil 2.2 ile verilmiştir.



Şekil 2.2 : Çekirdek Türleri (Smith, 2000)

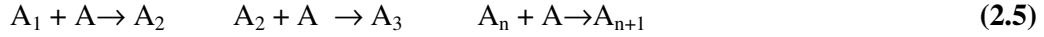
2.2.1.1 Birincil çekirdeklenme

Çekirdek oluşumunun çözeltide var olan katı fazın varlığından (kristal halde bulunan katı fazdan) etkilenmeden gerçekleşmesi birincil çekirdeklenme olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir tanıma göre ise birincil çekirdek oluşumu, çekirdeklenme başlamadan önce çözeltinin hiçbir kristal yapı içermemesi durumunda gerçekleşmektedir (Mullin, 2001). Birincil çekirdeklenme homojen ve heterojen çekirdek oluşumu olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır.

Homojen çekirdeklenme

Söhnel ve Garside (1991) homojen çekirdeklenmeyi açıklamak için yaptıkları çalışmalarda, aşırı doymun su buharının içinde sıvı damlacıklarının elde edilmesinin en basit homojen çekirdeklenme mekanizması olduğunu ileri sürmüşler ve araştırmalarını ilk olarak bu konu üzerinde yürütmüşlerdir. Yaptıkları deneyler

sonucunda çekirdeklenme için öncelikle, molekül ve iyon gibi çekirdeği oluşturacak birimlerin bir araya gelerek embriyo oluşumunu ve embriyonun yeterli büyüklüğe ulaşmasından sonra çekirdek oluşumunun gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Embriyo oluşumu için moleküllerin bir araya gelme mekanizması;



şeklinde gösterilmektedir.

Mullin (2001) ise, yaptığı çalışmada kararlı çekirdek oluşumu için gerekli olan molekül sayısının hemen elde edilmediğini ve gerekli molekül sayısına biyomoleküler ilave ile ulaşılabilirdiğini göstermiştir. Biyomoleküler ilave sonucunda oluşan birim küme olarak adlandırılmaktadır. Embriyo ve/veya küme oluşumu tersinir bir reaksiyon olarak verilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Büyüme hızının, çözünme hızından büyük olması durumunda reaksiyon ürünler yönünde meydana gelmektedir. Bu durumda oluşan embriyo ve/veya kümelerin büyüklükleri artmaktadır. Söz konusu büyüme, birimlerin eklenmesi sonucunda kritik çekirdek büyüklüğüne ulaşılmasına kadar devam etmektedir. Kritik çekirdek çevresi ile metastabil denge halindedir. Mullin (2001)'de benzer şekilde çözelti içinde çekirdeklerin meydana gelmesi için moleküllerin kritik kümeye eklenmesi gerektiğini vurgulamıştır. Smith (2001) aynı amaç doğrultusunda yürüttüğü çalışmada, homojen çekirdek teorisini kritik büyüklüğe ulaşıncaya kadar çözelti içindeki iyonların oluşturduğu kümelerin meydana gelmesine dayandırmıştır.

Çekirdek oluşumu için öncelikle enerji bariyerinin aşılması gerekmektedir. Bu enerji bariyeri Gibbs serbest enerjisindeki değişim ile ifade edilmektedir (Mullin, 2001). Çekirdek oluşumu için başlangıçta çözelti içindeki birimlerin bir araya gelerek embriyo ve/veya kümeyi oluşturması gerektiğinden N kadar molekül içeren embriyo katı faz oluşumuna eşlik eden Gibbs serbest enerjisi;

$$\Delta G_{\text{hom}} = -N \Phi + A_N \gamma^S \quad (2.6)$$

olarak verilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Burada;

Φ : yakınlık (burada itici güce eşit olup ve aşırı doymunluğun bir fonksiyonudur)

$$A_N: \text{alan } (A_N \approx N^{2/3}) \quad (2.7)$$

γ^S : yüzey enerjisi

olarak tanımlanmaktadır. Çekirdek oluşumu sırasında denklem (2.6) yer alan ilk kısım ($-N \Phi$) daha büyük olacağından enerji değişiminde azalma meydana gelmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Söhnel ve Garside (1991) embriyonun içerdiği molekül sayısına karşı Gibbs serbest enerjisindeki değişimi incelemek amacı ile yürüttükleri çalışmada oluşan embriyonun kübik olduğunu kabul etmişlerdir. Bu kabule göre Gibbs serbest enerjisindeki değişim belirli bir N değeri için maksimum olmaktadır. Maksimum N değerinin elde edilmesi durumunda, kritik çekirdek oluşumunun gerçekleştiği ve büyüme ve çözünme olasılığının eşit olduğu belirtilmektedir.

Çekirdek oluşumu için N kadar birim içeren embriyodan ve/veya kümeden meydana gelecek olan çekirdeğin kritik büyüklüğü denklem (2.6)'nın diferansiyeli;

$$\frac{d\Delta G_{\text{hom}}}{dN} = -\phi + \gamma^s \frac{dA_N}{dN} = -\phi + \frac{2k_q v \gamma^s}{3k_v r} = 0 \quad (2.8)$$

alınarak sıfıra eşitlenmesi ile bulunmaktadır. Burada

v: moleküler hacim

k_a, k_v : alan ve hacme bağlı şekil faktörü

r: yarıçap

olarak verilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). k_a, k_v büyüklüğe bağlı olarak ve kristal gelişimi süresince değişim gösterebilmektedir. Denklem (2.8)'de

$$A_N = k_a * r^2 \quad (2.9)$$

$$V_N = k_v * r^3 \quad (2.10)$$

ilişkileri kullanılmaktadır. Buna göre kritik büyüklük,

$$r^* = \frac{2k_a v \gamma^s}{3k_v \phi} \quad (2.11)$$

formülü ile hesaplanmaktadır.

Kritik çekirdeklenme için Gibbs serbest enerjisi ile tanımlanan enerji bariyeri

$$\Delta G_{\text{hom}} = -\phi N + \gamma^s A_{N^*} = -\phi \frac{k_v r^{*3}}{v} + k_a r^{*2} \gamma^s = \frac{\beta v_2 \gamma^{s3}}{\phi^2} \quad (2.12)$$

denklemleri ile bulunmaktadır. Burada β şekil faktörünü göstermektedir. Şekil faktörü,

$$\beta = \frac{4k_a^3}{27k_v^2} \quad (2.13)$$

denklemleri ile hesaplanabilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Kritik çekirdek büyüklüğü için gerekli olan molekül sayısı ise;

$$N^* = \frac{V_{N^*}}{v} = \frac{k_v r^{*3}}{v} = \frac{2\beta v^2 \gamma^{s3}}{\phi^3} \quad (2.14)$$

denklemleri ile hesaplanabilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Mersmann (2001), Mullin (2001) ve Smith (2001) ise kendi çalışmalarında homojen çekirdeklenme için gerekli olan Gibbs serbest enerjisindeki değişimin, ΔG , değerini daha genel bir ifade ile yüzey serbest enerjindeki değişim ΔG_s ile, hacim serbest enerjisindeki değişimin toplamı olarak vermişlerdir. Yüzey serbest enerjisi yeni bir yüzeyin oluşumu söz konusu olduğundan sisteme verilmektedir (Mersmann, 2001) Bu nedenle pozitif bir büyüklük olmaktadır (Mullin, 2001). Hacim serbest enerjisi yarıçapın küpü ile orantılı olup negatif bir değer almaktadır

Gerekli olan serbest enerji değişimi;

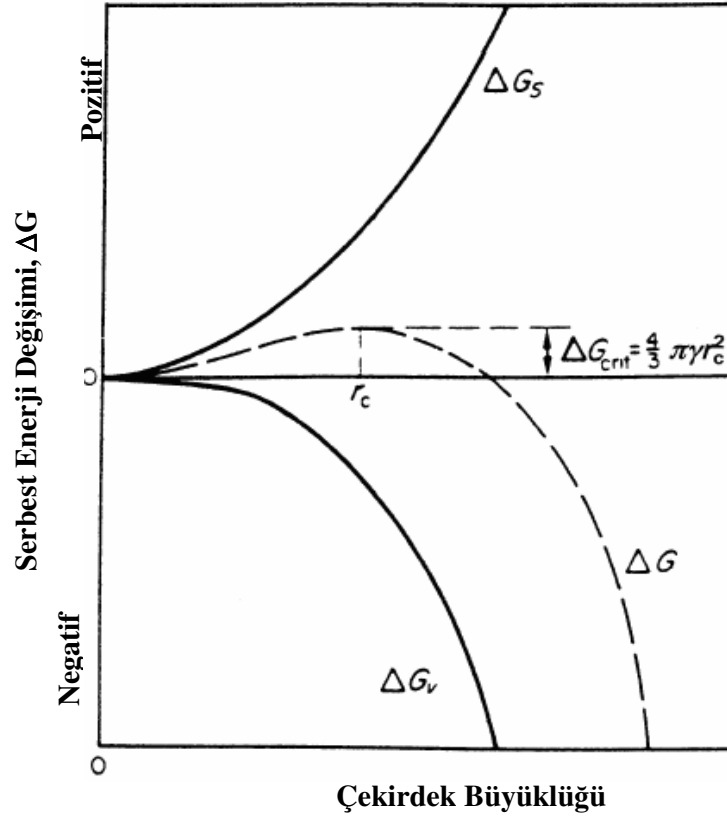
$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V \quad (2.15)$$

şeklinde gösterilmektedir. Mullin çalışmasında kolaylık sağlaması amacı ile çekirdeklenme sonucunda elde edilecek olan çekirdeğin şeklinin küre olduğunu kabul ederek ve deney sonuçlarını değerlendirmiştir. Buna göre serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + 4/3 \pi r^3 \Delta G_V \quad (2.16)$$

olarak verilmektedir. ΔG_V birim hacim başına meydana gelen dönüşümün serbest enerjisi, γ yüzey enerjisi yada yüzey gerilimi olarak tanımlanmaktadır.

Serbest enerjinin, çekirdek büyüklüğüne göre aldığı değerler Şekil 2.3’ de görülmektedir.



Şekil 2.3 : Küresel Çekirdek için Serbest Enerji Değişimi

Şekil 2.3 incelendiğinde toplam serbest enerjisindeki değişimin belirli bir noktada maksimumdan geçtiği gözlenmektedir. Bu değer kritik çekirdek büyüklüğü için gerekli olan enerji değişimi olduğu tespit edilmiştir (Mersmann, 2001). Eğer çekirdek büyüklüğü bu değerden az olursa, büyüklük arttıkça serbest enerji değişiminde artış gözlenmektedir. Bu durum bir başka ifade ile çözünme hızının büyüme hızından daha fazla olduğunu göstermektedir (Mersmann, 2001). Bunun sonucunda da oluşan çekirdekler yeterli büyüklüğe ulaşmadan parçalanmaktadır. Eğer çözelti içerisinde oluşan çekirdek büyüklüğü kritik çekirdek büyüklüğünü geçmiş ise artan çekirdek büyüklüğü ile serbest enerji değişiminde azalma meydana gelmektedir. Bu durumda ilave bir denge kanunlarına bağlı olarak başka reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlardan biri de büyüme olarak verilmektedir. Bu durum oluşan çekirdeğin büyümesi diğer bir ifade ile kristal büyüme olarak

adlandırılmaktadır (Smith, 2001). Ayrıca kritik çekirdek büyüklüğü kararlı çekirdek için olması gerekli olan minimum değeri de ifade etmektedir. (Mullin, 2001).

Kritik büyüklük küresel çekirdek için;

$$r_{kritik} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.17)$$

denklemi ile bulunmaktadır (Mullin,2001).

Kritik çekirdeklenme için gerekli olan enerji bariyerini temsil eden Gibbs serbest enerjisindeki değişim ise (küresel çekirdek oluşumu için);

$$\Delta G_{kritik} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma_{kritik}^2}{3} \quad (2.18)$$

olarak verilmektedir (Mullin, 2001).

Çekirdeklenme hızı, kullanılan Arrhenius reaksiyon hız denkleminin formunda ifade edilmektedir (Smith, 2001). Hız denklemi,

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.19)$$

şeklinde verilmektedir. Burada;

J: birim zaman birim hacimde üretilen çekirdek sayısı,

k: Boltzmann sayısı,

A: eksponansiyel faktör,

T: mutlak sıcaklık (^0K)

olarak tanımlanmaktadır. A notasyonu literatürde diğer kaynaklarda Ω olarak da gösterilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Mullin (2001), yaptığı çalışmada homojen çekirdeklenme için aynı ifadeyi kullanmıştır. Aynı zamanda

$$-\Delta G_v = \frac{kT \ln S}{v} \quad (2.20)$$

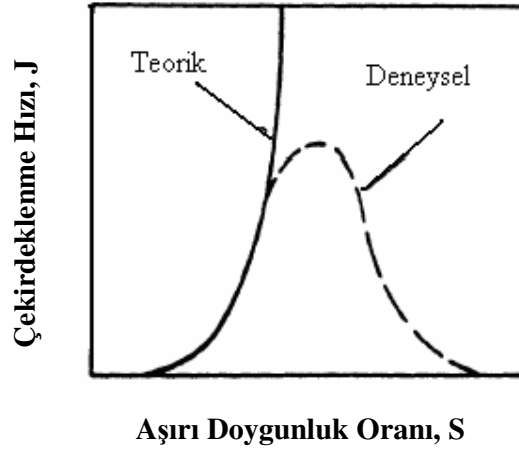
olarak ifade edilmesi durumunda;

$$\Delta G_{kritik} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \quad (2.21)$$

denkleminin elde edilebileceğini belirtmiştir. Burada S aşırı doymunluğun derecesi olarak tanımlanmıştır. Bu formül denklem (2.19) yerine yazıldığında homojen çekirdeklenme için hız ifadesi;

$$J = A \exp \left[- \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.22)$$

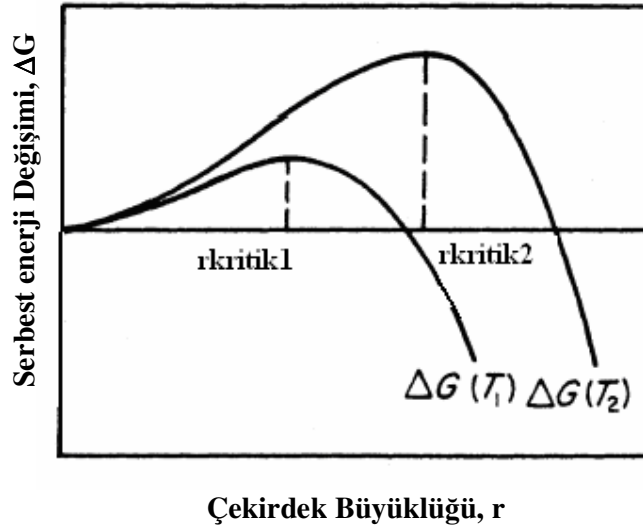
şeklinde de elde edilebilmektedir (Mullin, 2001). Denklem (2.22) olarak verilen ifadeye göre homojen çekirdeklenme hızı olmak üzere üç parametreden etkilenmektedir (aşırı doymunluk, sıcaklık ve yüzey enerjisi) Denklem (2.22)'e göre aşırı doymunluktaki veya, sıcaklıktaki artış ya da yüzey enerjisindeki azalma ile çekirdeklenme hızında artış meydana gelmektedir. Şekil 2.4 aşırı doymunluk ile çekirdeklenme hızı arasındaki ilişkiyi göstermektedir (Mullin, 2001). Şekil 2.4'den görüleceği üzere optimum aşırı doymunluk veya kritik aşırı doymunluğa ulaşılmışından sonra aşırı doymunluktaki artış çekirdeklenme hızını olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 2.4 : Aşırı Doymunluğun Çekirdeklenme Hızı Üzerine Etkisi (Mullin, 2001)

Sıcaklığın çekirdek büyüklüğü üzerine etkisini gösteren Şekil 2.5 incelendiğinde daha düşük sıcaklıklarda Gibbs serbest enerjisi daha küçük değerler aldığından kritik çekirdek büyüklüğünün azaldığı görülmektedir (Mullin, 2001).

Homojen çekirdeklenme üzerine yapılan araştırmalar, aşırı doyunluğun dar bir aralığında hızlı değişimlerin meydana gelebildiğini göstermiştir (Söhnelt ve Garside, 1991). Aşırı doyunluğun bu kritik bölgesi, çekirdeklenme hızının 1, 10, 100 çekirdekler $1/s \text{ cm}^3$ veya 1 çekirdek/ $s \text{ cm}^3$ olması durumundaki aşırı doyunluk değeri kullanılarak tanımlanmaktadır. Bu şekilde tanımlanan kritik aşırı doyunluk sistemin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Aşırı doyunluktaki herhangi bir değişim sonuçta meydana gelecek kristal sayısında ve kristal büyüklüğünde ciddi değişimlerin oluşmasına sebep olmaktadır (Söhnelt ve Garside, 1991).



Şekil 2.5 : Sıcaklığın Çekirdek Büyüklüğü Üzerindeki Etkisi ve Kritik Çekirdek Oluşumu için Serbest Enerji ($T_1 < T_2$)

Bölgesel aşırı doyunluğun olması durumunda, sadece aşırı doyunluğun olduğu bölgelerde çekirdeklenme meydana gelmesine karşın diğer bölgelerde oluşan çekirdekler olgunlaşmakta ve olgunlaşmadan kalan bu çekirdekler yapısı kararsız olduğundan , bunlar çözünerek tekrar çözeltilmeye karışmaktadır (Smith, 2000). Kritik çekirdeği oluşturan iyon yada moleküllerin yapısının tam olarak bilinmediğini ve incelenemeyecek kadar küçük oldukları belirtilmektedir. Çözelti sıcaklığının ve basıncın sabit olması sistemde enerji değişiminin olmadığı anlamına gelmemektedir. Çözelti içindeki moleküller hız ve aşırı doyunluğun lokal olarak meydana gelmesi tüm serbest enerji değişimini dolayısı ile çekirdeklenme mekanizmasını etkilemektedir (Söhnelt ve Garside, 1991).

Heterojen çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, çökecek olan maddenin sadece kristal kafes yapısına benzer özellikler taşıyan yabancı bir maddenin sebep olduğu çekirdeklenme olarak tanımlanmaktadır. Aynı zamanda heterojen çekirdeği oluşturan yabancı maddeler, yeni bir katı fazın oluşumunda katalizör görevi gören çekirdekler olarak da tanımlanmaktadır (Söhnel ve Garside, 1991). Smith (2001) yaptığı çalışmasında bazı durumlarda çekirdeklenmeyi inhibe ederek, safsızlığa yol açan maddelerin, çözelti içinde çekirdeklenmenin hızında artışa sebep olabileceğini belirterek yabancı iyonların katalitik etkisinin varlığını vurgulamıştır. Bu katalitik etki çekirdeğin çözeltide önceden var olan ve benzer kristal özellikleri taşıyan yabancı katı fazın üzerinde oluşması durumunda enerji bariyerinin daha düşük olması şeklinde izah edilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Smith (2001) çözeltiye aşılama yapılarak ya da tohum ilave edilerek heterojen çekirdeklenmenin oluşturulabileceğini vurgulamıştır. Ayrıca çözeltiye ilave edilen tohum kristallerinin etkin olabilmesi için kristalize maddeler içermesinin gerekmediği, izomorf maddelerin de kristalizasyonu başlatabileceği aynı çalışmada belirtilmiştir.

Mullin (2001) yaptığı çalışmada çözeltinin yabancı maddelerden tamamen arındırılmasının gerçek şartlar altında mümkün olmadığını vurgulamıştır. Bu nedenle homojen çekirdeklenmenin oluşması için oldukça dikkatli bir yol izlenilmesi gerekmektedir. Söhnel ve Garside (1991) genellikle çözeltilerin çeşitli tipte partiküller bulundurmasından dolayı meydana gelen çekirdeğin heterojen çekirdek olması nedeniyle homojen çekirdeklenmenin ancak bazı özel durumlarda altında meydana geldiğini belirtmiştir. Smith (2001), yaptığı çalışmada çözelti içinde homojen çekirdek oluşumu için gereken şartları yüksek derecede saflık ve yüksek aşırı doymunluğun sağlanması olarak sıralamış ve bu nedenle baskın çekirdek grubunun heterojen çekirdek olduğunu vurgulamıştır.

Heterojen çekirdek için gerekli olan kritik Gibbs enerji değişimi (ΔG_{het}^*), homojen çekirdeklenmedeki kritik enerji değişimine (ΔG_{hom}^*), bağlı olarak verilmektedir. (Söhnel ve Garside, 1991 ve Mullin, 2001). Söhnel ve Garside (1991) enerji değişimini;

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (2.23)$$

olarak ifade etmektedir. Mullin (2001) ise daha farklı notasyonlar kullanarak heterojen çekirdeklenme için gerekli olan kritik Gibbs enerji değişimini;

$$\Delta G'_{\text{kritik}} = \emptyset \Delta G_{\text{kritik}} \quad (2.24)$$

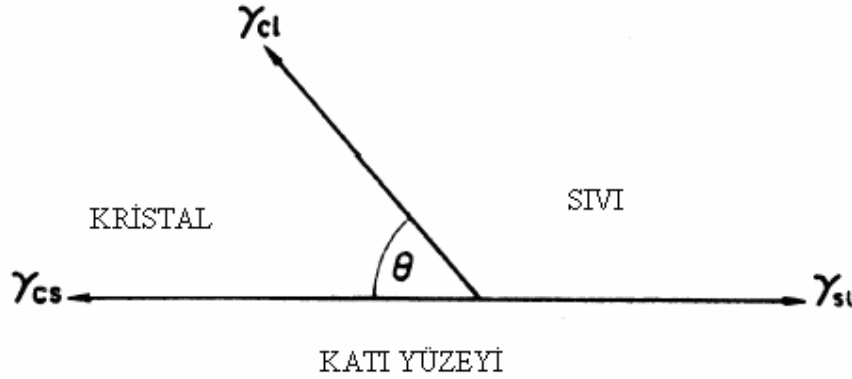
olarak tanımlamaktadır. Burada;

$\Delta G'_{\text{kritik}}$: heterojen çekirdeklenme için gerekli olan enerji değişimini

ΔG_{kritik} : homojen çekirdeklenme için gerekli olan enerji değişimini

\emptyset : faktör

olarak ifade edilmektedir (Mullin, 2001). Her iki denklemden (2.23) ve (2.24) de yer alan $f(\theta)$ ve \emptyset değerleri en fazla 1'e eşit ve genellikle 1'den küçük değerler almaktadır (Mersmann, 2001). $f(\theta)$ veya \emptyset değerleri Şekil 2.6' da görülen sıvı – katı sistemlerindeki ıslak açığa bağlı olmaktadır (Mullin, 2001).



Şekil 2.6 : Üç Faz Arasındaki (İki Katı, Bir Sıvı Faz) Sınır Enerji Gerilimleri

γ_{cl} kristal faz ile sıvı faz arasındaki, γ_{sl} diğer yabancı katı faz ile sıvı faz arasındaki, γ_{cs} ise kristal ile yabancı katı faz arasındaki enerji gerilimlerini göstermektedir. Bu sistemin yatay doğrultuda çözülmesi sonucunda,

$$\gamma_{sl} = \gamma_{cs} + \gamma_{cl} \cos \theta \quad (2.25)$$

veya

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{cs}}{\gamma_{cl}} \quad (2.26)$$

denklemleri elde edilmektedir (Mullin, 2001).

Heterojen çekirdeklenme denklemlerinde yer alan faktör için;

$$f(\theta) = \phi = \frac{(2 + \cos \theta) * (1 - \cos \theta)^2}{4} = \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}{4} \quad (2.27)$$

ifadesi verilmektedir (Mersmann, 2001). Eğer $\theta = 180^\circ$ ise homojen çekirdeklenme ile heterojen çekirdeklenme aynı serbest enerjisi değerine sahip olmaktadır ($\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$). $0 < \theta < 180^\circ$ olması durumunda ise heterojen için gerekli olan toplam serbest enerji değişimi, homojen için gerekli olandan azdır. ($\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$). Dolayısı ile daha az enerjiye ihtiyaç duyulmasından dolayı heterojen çekirdek oluşumu daha kolay meydana gelmektedir. $\theta = 0^\circ$ olması durumunda ise çekirdeklenme meydana gelmemektedir. Bu durumda oluşturulacak kristal ürünün, kristallerinin aşırı doymun çözeltiliye aşılması gerekmektedir

Mersmann (2001) yaptığı çalışmasında çözeltili içindeki yabancı maddenin çekirdeklenmeye yardımcı olmasını veya önlemesini araştırmıştır. Bu durumu;

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta) * \psi(\epsilon) \quad (2.28)$$

ifadesini kullanarak irdelemiştir. Denklem (2.28)'de $\psi(\epsilon)$, elastik gerilime bağlı olarak çekirdeklenecek fazın birim hacminin bir fonksiyonu olarak verilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Elastik gerilim, kafes sabitleri arasındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. $f(\theta)$ ifadesinin 1'den küçük veya eşit bir değer alması durumunda heterojen çekirdeklenme meydana gelebilmektedir. Ancak eğer $\psi(\epsilon)$ 'nin değeri 1'e eşit veya büyük olursa bu durumda heterojen çekirdeklenmenin serbest enerjisi, homojen çekirdeklenmenininkinden fazla veya düşük olmaktadır. Bu iki duruma göre yabancı katı faz heterojen çekirdeklenmeyi teşvik etmekte ya da çekirdeklenmeyi engellemektedir.

Farklı literatür kaynaklarında heterojen çekirdeklenme için değişik sonuçlar elde edilmiştir. Heterojen çekirdeklenme, yabancı partiküllerin çözeltili içinde bulunabilme derecesine bağlı olmaktadır. Bu derecenin geniş bir aralıkta değişim gösterebildiği belirtilmektedir (Klein ve Fontal, 1964). Farklı yabancı katı maddelerin, farklı

derecede çekirdeklenmeye sebep oldukları ve kimyasal olarak farklı özellikler göstermelerine göre çekirdeklenme üzerindeki katalitik etkinin de değişik olduğu ifade edilmektedir (Newkirk ve Turnbull, 1955).

Heterojen çekirdeklenme için kritik aşırı doymunluk çözelti için safsızlığa yol açan başka katkı maddelerinin varlığına bağlı olmaktadır. Buna ilave olarak çekirdek yüzeyinin sahip olduğu elektrik yükünün işareti de heterojen çekirdek için gerekli olan kritik aşırı doymunluğa etki etmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Heterojen çekirdeklenme hızının belirlenmesinde,

$$J = A_{het} \exp\left(-\frac{\Delta^* G_{het}}{kT}\right) \quad (2.29)$$

denklemi kullanılmaktadır. Çekirdek oluşumu enerji harcayan bir olaydır. Çünkü heterojen çekirdeklenmede çöktürülecek iyon, yabancı partiküllerin yüzeyinde toplanmaktadır. Bu sayede çekirdek meydana gelmektedir. Yabancı yüzeyler sayesinde gerçekleşen çekirdeklenme yani heterojen çekirdeklenme için gerekli olan tek özellik yabancı madde ile çöktürülecek olan maddenin kafes yapılarının benzer olmasıdır. Homojen çekirdeklenmede ise çekirdek, çöktürülecek iyonlardan meydana gelmektedir. Çözelti içindeki belirsiz bir şekilde yer alan iyonlardan düzgün biçimli, organize bir yapı oluşturulmaktadır. Bu nedenle homojen çekirdek oluşumu, heterojen çekirdek oluşumundan daha fazla enerji harcamaktadır. Gunn ve diğerleri (1971) yaptığı çalışmada çözeltinin enerji ihtiyacından dolayı çözeltilerin aşırı doymun olması gerektiğini vurgulamış ve aşırı doymunluğun çekirdeklenmede dolayısı ile çöktürmede itici gücün bir fonksiyonu olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Bu itici gücün ya da bir diğer ifade ile gerekli olan aşırı doymunluğun derecesinin homojen çekirdeklenmede, heterojen çekirdeklenmeye göre daha büyük olduğu vurgulanmaktadır. Bu nedenle gerekli olan enerjinin ve aşırı doymunluğun derecesinin homojen çekirdeklenme için daha büyük olduğu ifade edilmektedir. Çözelti içindeki yabancı katı fazın katalitik etkisi, diğer bir ifade ile heterojen çekirdeklenmenin meydana gelmesi, partikül büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak;

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(m,x) \quad (2.30)$$

ifadesi ile verilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Burada $f(m,x) < 1$ bir değer almaktadır. Bu $\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$ olmasını ve çözelti içinde heterojen çekirdeklenmenin daha kolay meydana gelmesini sağlamaktadır.

Yabancı katı fazın kafes yapısı, kristalizasyon sonucunda elde edilecek olan ürünün kafes yapısına ne kadar benzer olursa heterojen çekirdeklenme o kadar daha kolay meydana gelmektedir.

2.2.1.2 İkincil çekirdeklenme

Çözelti içinde çekirdeklenme sonucu oluşmuş ve büyümüş kristallerden, yeni çekirdeklerin meydana gelmesi ikincil çekirdeklenme olarak tanımlanmaktadır (Gunn ve diğ., 1971). Smith (2001) ise yaptığı çalışmada ikincil çekirdeklenmenin çözelti içinde var olan kristallerden çekirdek oluşumu veya aşırı doymun çözeltiye kasıtlı olarak kristallerin eklenmesi ile meydana geldiğini belirtmiştir. Bu tür kristaller çekirdeklenme prosesi üzerinde katalizör etkisi gösterdiğinden kendiliğinden gerçekleşen, homojen çekirdeklenme proseslerindeki daha düşük aşırı doymunluk konsantrasyonlarında meydana gelebilmektedir. Ancak Smith (2001) yaptığı çalışmada ikincil çekirdeklenme üzerine literatürde çeşitli araştırmaların olmasına rağmen, ikincil çekirdeklenme mekanizmasının tam olarak ile açıklanamadığını vurgulamıştır.

İkincil çekirdek aşılınmış kristaller sayesinde meydana gelebilmektedir (Smith, 2001). Aşılınacak kristallerin gelişimi sırasında kristal yüzeyde küçük kristal parçacıklar meydana gelmektedir. Bu küçük parçacıkların çözeltiye aşılınması durumunda kristal yüzeylerdeki çekirdeklenmenin meydana geleceği yerler oluşturulmaktadır. Söz konusu bu kristaller kritik çekirdek büyüklüğünden daha geniş olduğundan, çekirdeklenmenin hızı aşırı doymunluktan ve karıştırma derecesinden bağımsız olarak meydana gelmektedir. Smith (2001) aynı çalışmasında bu mekanizmanın sadece kesikli kristalizasyonun gerçekleştirilmesi durumunda önemli olduğunu rapor etmiştir.

Yüzeyde çarpışma sonucu, diğer bir ifade ile yüzeyin çevresi ile temas etmesi durumunda kristal yüzeyde eksik, tamamlanmamış parçacıklar meydana gelmektedir. Bu kısımlar da çözelti içinde ikincil çekirdeklenmenin oluşmasını sağlayabilmektedir. İkincil çekirdeklenmenin oluşması için üç çeşit temas şekli olduğu ileri sürülmektedir (Smith, 2001). Bunlar kristal- kristal temasları, kristal –

karıştırıcı temasları, kristal – kristalizör duvarı ile temas olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tür çekirdeklenme mekanizması bekletme süresinin bir fonksiyonudur. Kristal karıştırıcı temasları sayesinde meydana gelen ikincil çekirdeklenme karıştırıcının hızı ile doğru orantılı olup; aynı zamanda temas halindeki karıştırıcının yapımında kullanılan malzeme de önem taşımaktadır (Mullin, 2001).

Çözelti içinde eksik, tamamlanmamış kristal parçacıkların bulunması durumunda da ikincil çekirdeklenmenin meydana gelmesi mümkün olabilmektedir.

Kristalizasyon sonucu oluşacak ürünün büyüklüğünün ve boyut dağılımının kontrol edilebilmesi için aşılama, endüstriyel kristalizasyonların gerçekleştirilmesinde sıkça kullanılmaktadır. Bu durumda çözeltilere eklenen aşı kristallerinin, kristalize edilecek maddeyi içermesi gerekmektedir.

Kristal büyüklüğü ikincil çekirdeklenme üzerinde rol oynamaktadır (Mullin, 2001). Örnek olarak, büyük boyuta sahip aşılar küçüklere oranla daha etkili olmaktadır. Büyük aşuların çarpma ve temas etme kapasiteleri daha fazla olduğundan sistem içerisinde daha fazla ikincil çekirdek oluşturmaktadır. Küçük boyuta olan sahip aşılar ise türbülansla hareket ederek askıda madde gibi davranabilmektedir.

İkincil çekirdeklenme az çözünebilir tuzların çöktürülmesi sırasında genellikle meydana gelmemektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Diğer bir ifade ile ikincil çekirdeklenme çözünen ya da orta derecede çözünürlüğe sahip maddelerin kristalizasyonu sırasında oluşmaktadır. Düşük başlangıç aşırı doygunluğuna sahip çözeltilerde kendiliğinden çöktürmenin yani homojen çekirdeklenmenin, son aşamalarında ise ikincil çekirdeklenme meydana gelebilmektedir.

Çekirdeklenme mekanizması, çeşitleri ve bunların oluşumlarının dışında çekirdeklenmenin meydana gelmesi sırasında üzerinde durulması gereken diğer önemli bir konu endüksiyon periyodudur.

2.2.1.3 Endüksiyon periyodu

Kristalizasyon prosesinde endüksiyon periyodu için çeşitli tanımlamalar yapılmaktadır. İlk yaklaşıma göre endüksiyon periyodu, içinde çökecek maddeleri içeren çözeltilerin karıştırılmasından sonra, çökmenin oluştuğunu gösteren ilk gözlenebilir veya ölçülebilen belirtinin oluşmasına kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır (Gunn ve diğ., 1971). Diğer bir ifade ile endüksiyon periyodu katı

faz oluşumunun gerçekleştiği aşırı doygun çözeltinin fiziksel özelliklerinde belirlenen ilk değişime kadar geçen süredir. Fiziksel özelliklerdeki değişimler ilk gözlenebilen kristal oluşumu, bulanıklıktaki artış veya konsantrasyondaki düşüş olarak sıralanmaktadır. Mullin (2001) çalışmasında aşırı doygunluğun sağlanması ve kristal oluşumu arasındaki süreye endüksiyon periyodu olarak tanımlamıştır. Endüksiyon periyodu birkaç bölüme ayrılarak incelenebilmektedir. Bu bölümler;

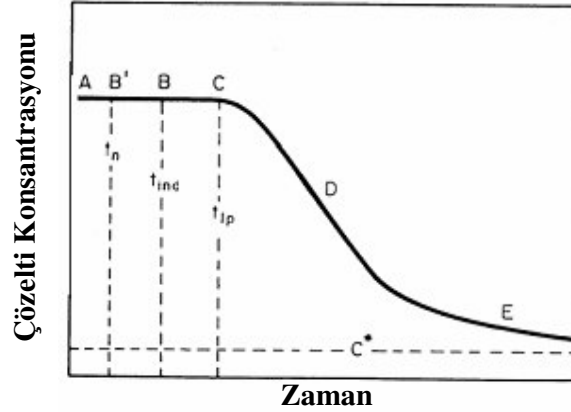
- moleküler toplanmanın, sabit yayılım durumunun sağlanması için geçen süre durgunluk zamanı, t_r
- stabil çekirdek oluşumu için geçen süre, t_n
- çekirdeğin gelişmesi ve gözlenebilir, fark edilebilir boyuta ulaşması için geçen süre, t_g

olarak sıralanmaktadır. Endüksiyon periyodu (t_{end}) bu üç zaman diliminin toplamı olarak;

$$t_{end} = t_r + t_n + t_g \quad (2.31)$$

ifade edilmektedir. Bu zaman dilimlerini birbirinden ayırmak oldukça zordur. Durgunluk periyodu viskozite ve difusiteye bağlı olarak ifade edilmektedir. Nielsen (1964) durgunluk periyodunu $10^{-17} * D^{-1}$ olarak rapor etmiştir. Durgunluk periyodu büyük ölçüde sistemin viskozitesine bunun sonucunda difüzyon yeteneğine bağlıdır. Elektrolit çözeltilerinde difüzyon kapasitesi (D) $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ve durgunluk zamanının ise 10^{-8} saniyedir. Viskozitenin çok yüksek olduğu çözeltilerde difüzyon kapasitesi azalmakta ve bunun sonucunda uzun süreler gözlenmektedir. t_n ise aşırı doygunluğun bir fonksiyonudur. Aşırı doygunluk çekirdeğin kritik büyüklüğünü de etkilemektedir. Çekirdeğin gelişmesi için geçen süre çekirdeğin büyüklüğüne bağlıdır. Burada büyüklükten kast edilen çekirdeğin herhangi bir yöntemle tayin edilebilir boyuta ulaşmasıdır. Bu süre gelişmenin başlangıcından uygun gelişim hızına ulaşmaya kadar geçen zaman periyodu olarak tanımlamaktadır. Çekirdek gelişim hızı ve oluşan makro kristalin hızlarının farklı olması nedeniyle çekirdek gelişim zamanını belirlemek zordur. Bazı sistemlerde özellikle düşük aşırı doygunluğun olduğu sistemlerde, bunlara ilave olarak diğer bir zaman aralığının da mevcut olduğu gözlenmiştir. Bu zaman aralığı görünmeyen zaman aralığı olarak adlandırılmaktadır. Söz konusu bu zaman dilimini endüksiyon periyodundan ayıran en önemli fark

yapılan tanımlamadır. Endüksiyon periyodu ilk fark edilebilen, kristal oluşumuna kadar geçen süre, görünmeyen zaman sistemde gözlenebilen belirli bir değişimin (aşırı doyunluğun bozulduğunu gösteren kesin bir belirti) gerçekleşmesine kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır. Bahsedilen bu zaman periyotlarının daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 2.7 ile verilmektedir.



Şekil 2.7 : Aşırı Doygunluğun Zaman ile Azalması

Aşırı doyunluk $t = 0$ anında oluşmaktadır. Endüksiyon periyoduna karşı gelen B noktası çekirdeklenme süresi değildir. Çünkü çekirdeklenme süresinde çekirdek henüz kritik büyüklüğe diğer bir ifade ile fark edilebilir boyuta ulaşmamıştır. Çekirdeklenme süresinin değeri ise B' noktasına karşılık gelmektedir. Çekirdeğin fark edilebilir boyuta ulaşması için $t_{end} - t_n$ kadar bir sürenin geçmesi gerekmektedir. C noktasına kadar çözeltide belirgin önemli bir değişiklik olmadığından bu nokta bazen görünmeyen sürenin sonu olarak tanımlanmaktadır. C noktasından sonra aşırı doyunluk düşmeye başlamıştır. Kristal büyümesi aşırı doyunluğun bu bozunma bölgesi boyunca baskın olmaktadır (D). Sistem E bölgesinde dengeye ulaşılmaktadır. Dengeye ulaşmak için saatler, günler gerekli olabilmektedir. Aşırı doyunluğun yüksek olduğu sistemlerde endüksiyon periyodu ve görünmeyen periyot oldukça kısa olduğundan bunları birbirinden ayırmak oldukça zorlaşmaktadır.

Sıcaklık, karıştırma, kristalizasyon süresince oluşan ısı etkileri, safsızlık, aşırı mevcut ise aşırı büyüklüğü, aşırı alanı, aşırı doyunluğun bozulmasına, endüksiyon periyoduna ve görünmeyen periyoda etki etmektedir.

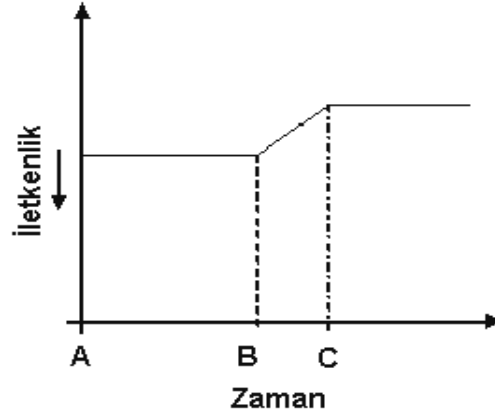
Endüksiyon periyodu görsel olarak tespit edilebilmektedir. Görsel olarak tespit edilen endüksiyon periyotları $t_{end} = t_n + t_g$ şeklinde gösterilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991). $t_n \gg t_g$ ise endüksiyon periyodu kritik çekirdek büyüklüğüne bağlı

olmaktadır. $t_n \ll t_g$ ise çekirdeğin görünebilir boyuta ulaşması için gerekli olan büyüme zamanına bağlı olduğu vurgulanmaktadır. $t_n \approx t_g$ ise her iki mekanizmanın da etkili olduğu belirtilmektedir. Ayrıca bu üç duruma göre çekirdeklenmenin, büyümenin veya her ikisinin birden kristalizasyonda kontrol mekanizması olduğu ortaya konmaktadır (Söhnel ve Mullin, 1987).

Ancak endüksiyon periyodunun görsel olarak belirlenmesinden daha duyarlı sistemler kullanılmaktadır. Çözeltilerde çöktürme sırasında pH da gözlenen değişimler, çözeltilerin kimyasal yapıları, çözelti absorpsiyonundaki değişimler endüksiyon periyodunu tayin etmede kullanılmaktadır (Kabdaşlı ve diğ., 2004). Lazer ışık saçılması, elektrik bölgesine duyarlı metotlar bunlara örnek olarak verilebilmektedir. Kullanılan yöntemlere göre farklı sonuçları elde edildiğinden deneysel olarak belirlenen endüksiyon periyodu kendi başına kristalizasyonun temel karakteristiği olarak verilememektedir. Endüksiyon periyoduna etki eden birçok faktör olduğu için de ayrıca sistemin temel özelliği olarak hesaba alınmayabilmektedir.

Pratikte, konvansiyonel metotlar kullanılarak endüksiyon periyodu tespit edilmektedir. Örneğin, kristalizasyon oluşumunu sağlayacak özelliklere sahip iki çözeltinin karıştırılması sonucunda oluşan yeni çözeltide ilk fiziksel değişikliğin meydana gelmesine kadar geçen süre endüksiyon periyodu olarak tanımlanmaktadır. Endüksiyon periyodunun bu şekildeki tayinin de özellikle dikkat edilmesi gereken iki önemli nokta vardır. Bunlar uygun karıştırma hızının tespiti ve sistemdeki değişimi yakalayabilmek için hassas ölçüm metotlarının kullanılması olarak sıralanabilmektedir. Özellikle endüksiyon periyodunun 5 saniyeden az olduğu durumlarda ciddi sorunlar ile karşılaşılabilir. Çünkü karıştırma zamanı bu süreyi geçebilmektedir.

Çöktürme işleminin başlaması ile çözeltide elektriksel olarak iletkenliği sağlayan türlerde azalma meydana gelmektedir. Dolayısı ile iletkenlikten yararlanılarak da endüksiyon periyodunu tayin etmek mümkün olabilmektedir. Bu sabit iletkenlik değerinin korunduğu süre endüksiyon periyodu olarak tanımlanabilmektedir. İletkenliğin sabit olduğu süre aşırı doymunluk ile ters orantılı olmaktadır. Aşırı doymunluğun yüksek olduğu çözeltilerde milisaniyeden daha az bir süre iletkenlik sabit kaldığı belirlenmiştir. İletkenliğin zamana bağlı olarak değişimi hassas osiloskop ile ölçülebilmektedir. Osiloskop kullanıldığı takdirde elde edilen en tipik eğri Şekil 2.8'de görülmektedir (Mullin, 2001).



Şekil 2.8 : İletkenlikteki Değişim Eğrisi

Şekil 2.8’de A-B noktaları arasında iletkenlikte hiçbir değişiklik gözlenmektedir. Bu süre endüksiyon periyodunu vermektedir. B den C noktasına kadar geçen zaman diliminde iletkenlikte azalma meydana gelmektedir. Bu düşüşün nedeni ani çekirdek oluşumunun meydana gelmesi olarak gösterilmektedir. C noktasından sonraki bölge kristallerin yavaşça büyümeleri için gerekli olan zaman dilimi yansıtmaktadır. BC aralığının uzunluğu çözeltilinin ilk aşırı doyumluğunun bir fonksiyonu olarak verilmektedir (Mullin, 2001).

Klasik çekirdeklenme teorisi yüzey enerjisi (γ) ile endüksiyon periyodu arasındaki ilişki izah edilmektedir. Bu teoriye göre;

$$\log t_{\text{end}} \propto \left[\frac{\gamma^3}{T^3 (\log S)^2} \right] \quad (2.32)$$

olarak gösterilmektedir. Denklem (2.32) den hareket ile belirli bir sıcaklık değeri için $(\log S)^{-2}$ ye göre $\log t_{\text{end}}$ çizildiğinde lineer bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi yüzey geriliminin değerini vermektedir. Deneysel verilere dayanarak elde edilen bu lineer doğru her zaman homojen çekirdeklenme olduğunun göstergesi değildir.

Söhnell ve Garside (1991), yaptıkları çalışmada ikincil çekirdeklenmede çözeltili içinde daha önceden var olan kristaller vasıtası ile çekirdeklenme meydana geldiği için endüksiyon periyodunun çekirdeklenme ile ilgisi olmadığını ifade etmişlerdir. Kristal büyümenin bir ölçüsü olduğunu ve katkı maddelerinin kristal büyüme üzerindeki etkilerinin incelenmesi için kullanıldığını belirtmişlerdir.

2.2.2 Kristal büyüme

Aşırı doymun çözeltilerde çözünmüş olarak bulunan moleküllerin, atomların, iyonların çekirdeklenme sonucu oluşan çekirdeğe eklenmesi ile çekirdekte büyüme meydana gelmektedir. Bu büyüme kristalizasyonda, kristal büyüme adımı olarak tanımlanmaktadır (Smith, 2001).

Kristal büyüme mekanizması difüzyon kontrollü büyüme ve yüzey tamamlama kontrollü büyüme olarak iki grupta incelenmektedir (Söhnel ve Garside, 1991, Mersmann 2001 ve Smith 2001). Difüzyon kontrollü büyüme, çözelti içindeki kütlenin, kristal yüzeye difüzyon, konveksiyon ya da her iki mekanizma ile taşınması sayesinde gerçekleşmektedir. Smith (2001), çalışmasında kütle transferinin, karıştırma veya yoğunluk gradyanlarına bağlı olarak meydana geldiği belirtmiştir. Büyüme birimlerinin, kristal yapı içine girerek kristal büyümenin sağlanmasına ise yüzey kontrollü büyüme olarak tanımlanmaktadır. Kütle transferinin hız sabiti, yüzey tamamlama hız sabitinden büyük olduğunda kristal büyümesi yüzey tamamlama mekanizması tarafından kontrol edilmektedir. Ters durumda ise kütle transferi başka bir deyişle taşınım-difüzyon mekanizması büyüme kontrol etmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Difüzyon kontrollü büyümede, kristaller arasındaki uzaklık 20 partikül çapından daha yüksek ise kristaller birbirini etkilememektedir (Söhnel ve Garside, 1991). Düşük olması durumunda ise kristallerin çevrelerindeki difüzyon alanları birbirini etkilemekte ve taşınım gerçekleşmektedir. Kristallerin birbirlerini karşılıklı olarak etkilemeleri kalabalıklık faktörü (crowding factor) olarak tanımlanarak bu faktör kristaller arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Kristaller arasındaki uzaklık azalınca, kalabalıklık faktörü arttığından kütle taşınımı dolayısı ile büyüme artmaktadır.

Yüzey tamamlama mekanizması ise adsorbsiyon teorisine dayanmaktadır. Yüzey tamamlama mekanizması iki boyutlu çekirdeklenme mekanizması ile büyüme ve vida şeklinde yer değiştirme mekanizması olarak ikiye ayrılmaktadır (Söhnel ve Garside, 1991, Smith, 2001 ve Mersmann, 2001).

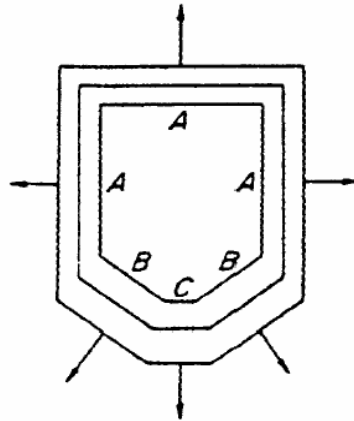
Mullin (2001) çalışmasında kristal büyüme mekanizmasını daha detaylı inceleyerek ve literatürde yer alan bilgileri de kapsayacak şekilde kristal büyümesini dört gruba

ayırıştır. Bunlar yüzey enerjisi teorisi, adsorbsiyon tabaka teorisi, kinematik teori ve difüzyon – reaksiyon teorisi olarak verilmektedir.

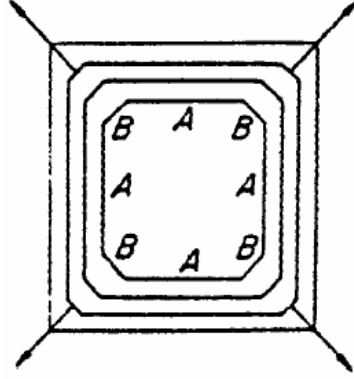
2.2.2.1 Yüzey enerjisi teorisi

Yüzey enerjisi teorisi büyüyen bir kristalin minimum yüzey enerjisine sahip olması prensibine dayanmaktadır. Yüzey serbest enerjisi minimum olduğu zaman daha kararlı olmaktadır (yüzey alanın büyük olması durumunda yüzey enerjisi küçük olmaktadır). Bir kristalin aşırı doymun bir çözelti içinde gelişmesi için kristalin toplam yüzey serbest enerjisinin minimum olması gerekmektedir. Kristalde atomlar veya moleküller kafes yapı içerisinde yer aldığından yüzey enerjisi ile büyüme yüzeyinin büyüme hızı, kafes yoğunluğu ile ters orantılıdır. Yüzey enerjisi ile yüzeyin büyüme hızı yüzeye dik ve dışa doğru ölçülmektedir. Kristallerin kesişen yüzeylerin arasındaki açıların sabit kalması ile geometrik şekil korunarak büyümesi gerçekleşmektedir. A, B, C yüzeyleri korunarak büyüme meydana gelmektedir (Mullin, 2001). Şekil 2.9 korunarak büyümeyi göstermektedir.

Ancak pratikte geometrik şeklin korunarak yüzeyin büyümesine pek rastlanılmamaktadır. Bu durumda Şekil 2.10 elde edilmektedir. Daha küçük, daha hızlı büyüyen yüzeylerin elenmesi şeklinde oluşan ile bu kristal gelişimine üst üste birikme denilmektedir (Mullin, 2001). Daha küçük olan C yüzeyi daha hızlı büyümekte ve zamanla yok olmaktadır.



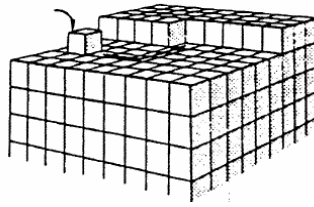
Şekil 2.9 : Kristal Büyüme (Korunarak)



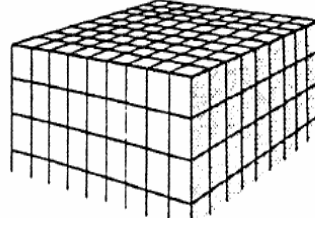
Şekil 2.10 : Kristal Büyüme

2.2.2.2 Adsorpsiyon tabakası teorisi

Kristal büyüme, kristal yüzey üzerinde adsorpsiyon ile meydana gelmektedir (Mullin, 2001). Adsorplanacak atomlar, moleküller, iyonların öncelikle yüzeydeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu kısımlarda adsorplanmaktadır. Adsorpsiyon Tabaka Teorisine göre adsorplanan birimler hemen kristalin kafes yapısı içine girmemektedir. Adsorplanan birimler öncelikle kristal yüzeyi üzerine serbestçe göç etmektedir. Başka bir ifade ile önce adsorplanan birimlerin gevşek bir tabakası meydana gelmektedir. Bu tabaka adsorpsiyon tabakası olarak adlandırılmaktadır. Büyüme birimleri kristal yüzeye adsorbe edildikten sonra adsorpsiyon tabakası üzerinde difüzyon yolu ile taşınmaktadır (Söhnel ve Garside, 1991). Difüzyon yolu ile taşınım kristal yüzeydeki büyüme sitelerine ulaşınca kadar devam etmektedir. Bu sayede büyüme birimleri kristal yapı içine girmektedir (Şekil 2.11). Kristal yapı içine girememe durumunda ise birim adsorpsiyon tabakasını terk etmektedir. İdeal şartlarda adsorpsiyon tabakasındaki difüzyon ya da büyüme tüm yüzey tamamlanıncaya kadar devam etmektedir (Şekil 2.12).

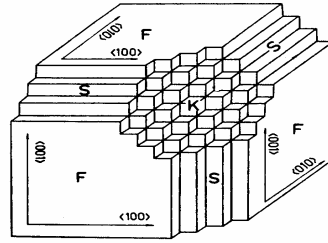


Şekil 2.11 : Adsorplanan Birimlerin Yüzey Difüzyonu, (Mullin, 2001)



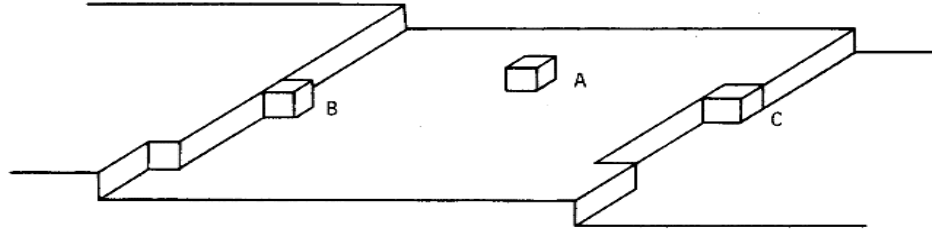
Şekil 2.12 : Tamamlanmış Yüzey, (Mullin, 2001)

Adsorplanan birimlerin kafes yapı içine girebilmesi için kristal yüzeyde bulunan, kristal büyümeyi sağlayan, büyüme birimleri, basamaklar ve daha önemli olan kinkler olarak adlandırılmaktadır. Basamak bir atom yüksekliğinde olmaktadır. Bir veya daha fazla kink bulundurmaktadır (Mullin, 2001). Şekil 2.13 kristal bir yüzeyin nasıl olabileceğini göstermektedir. Şekil 2.13’de kristal bir yüzeyin düz, basamaklı ve kink olması gösterilmektedir (F düz kısımları, S basamakları, K ise kinkleri simgelemektedir).



Şekil 2.13 : Kristal Yüzey Sınıflandırılması

Kristal yüzeylerde basamaklardaki girinti ve çıkıntılar olarak tanımlanan kinkler ve kristal büyümenin gerçekleşebilmesi için en uygun kısımlar olarak nitelendirilmektedir (Mullin, 2001). Gevşek olarak adsorplanmış birimler (bunlar atom, molekül, iyon olabilir) adsorbsiyon tabakasındaki taşınım ile bu girinti ve çıkıntılar sayesinde kristal yapı içerisine rahatça girmekte ve kristal büyüme sağlanmaktadır. Düz bir yüzey elde edilmesi durumunda aşırı doygunluğun uygun olmasında yüzeyde çekirdeklenme ve yeni bir basamak oluşması gözlenmektedir. Şekil 2.14’de A molekülünün, C ile gösterilen şekilde (kinke yerleşerek) kristal yapıya katılması ile en uygun büyüme şekli gerçekleşmektedir (Mullin, 2001).



Şekil 2.14 : Kristal Büyümenin Yüzeyde Gösterilmesi

Söhnel ve Garside (1991), yaptıkları çalışmada kristal yüzeydeki büyümeyi sağlayan kinklerin konsantrasyonlarının önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada gerçekleştirilen enerji analizlerinden hareketle söz konusu birimlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde entropi faktörünün kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Entropi faktörünün 3.2 değerinden az olması durumunda yüzeyde fazla miktarda kinkin olduğunu ve bu durumun kristal büyümeyi arttırdığı ileri sürülmüştür. Buna karşın entropi faktörünün 4'den büyük olması durumunda ise kristal yüzey oldukça düz olmaktadır. Bu durumda büyüme sadece basamaklar sayesinde gerçekleştiğinden, kristal büyümesi olumsuz yönde etkilenmektedir.

Moleküler düzeyde düz bir kristal yüzeyde, adsorpsiyon tabakasındaki büyüme birimleri rastgele hareket ederek birbirleri ile çarpışmaktadır. Bu şekilde yüzey çekirdeklenmesi meydana gelmektedir. Yüzeyde meydana gelen bu çekirdeklenme iki boyutlu olduğundan iki boyutlu çekirdeklenmeye bağlı büyüme olarak da adlandırılmaktadır (Söhnel ve Garside, 1991). Bu şekilde meydana gelen çekirdeklenme için Gibbs serbest enerjisi;

$$\Delta G = a\gamma + v\Delta G_v \quad (2.33)$$

olarak verilmektedir. Burada a ve v, çekirdeğin alan ve hacmini göstermektedir. Oluşan çekirdek bir küre şeklinde ise Gibbs serbest enerjisi;

$$\Delta G = 2\pi r h \gamma + \pi r^2 h \Delta G_v \quad (2.34)$$

şeklinde yazılmaktadır. Bu denklemde h yükseklik, r yarıçapı göstermektedir. Denklem (2.34)'de verilen yarıçapa göre türev alınarak sıfıra eşitlenirse, çekirdeğin kritik büyüklüğü r_{kritik}

$$r_{kritik} = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.35)$$

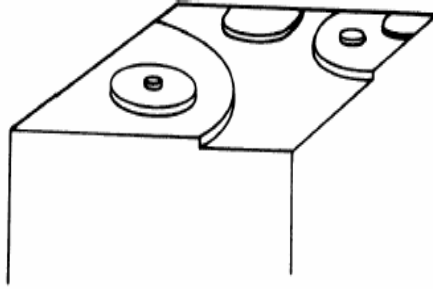
olarak bulunmaktadır. Kritik Gibbs serbest enerjisi,

$$\Delta G_{kritik} = -\frac{\pi h \gamma^2}{\Delta G_v} = \frac{\pi h \gamma^2 v}{kT \ln s} \quad (2.36)$$

olarak verilmektedir. Çekirdeklenme hızı ise,

$$J = B \exp\left(\frac{\Delta G_{kritik}}{kT}\right) \quad (2.37)$$

olarak ile hesaplanmaktadır. Bu şekilde oluşan iki boyutlu çekirdek kritik çekirdek büyüklüğüne ulaşmaması durumunda büyüme gerçekleşmeyeceği için yüzeyde tamamlanma meydana gelmemektedir. İkinci bir çekirdek oluşumu bu tamamlanmamış yüzeylerin üzerinde meydana gelirse, bu tür çekirdeklenme poliçekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır. Eğer yüzey tamamlanabilirse bu şekildeki oluşuma mono çekirdeklenme denmektedir. Şekil 2.15 Poliçekirdeklenmeyi göstermektedir.



Şekil 2.15 : Poliçekirdeklenme Gelişimi

İki boyutlu çekirdeklenmede, artan aşırı doymunluk ile kristal büyümede artış meydana gelmektedir. Bu durumda beraberinde bir sorunu getirmektedir. Model yüzey çekirdeklenmesine bağlı olduğundan düşük aşırı doymunluk konsantrasyonlarında söz konusu bu modelin uygulanması gerçekçi sonuçlar veremeyebilmektedir. Bu nedenle Burton-Cabrera-Frank modeli geliştirilmiştir (Mullin, 2001). Genellikle literatürde bu tür büyüme mekanizması vida yer değiştirmesi büyüme olarak da adlandırılmaktadır. Bu modelde kristallerin yüzeydeki

tabakalar ve değişimler sayesinde büyümei gerçekleştirdiği öngörülmektedir. Sözü edilen modele göre vida şeklindeki yer değiştirmeler nedeni ile kristal yüzeyde spiral gelişim sağlanmaktadır. Böylece yüzey çekirdeklenmesine gerek kalmadan kristal yüzeyi sürekli bir merdiven gibi gelişmektedir (Şekil 2.16). Bu durumda yüzey sanki kinklerle kaplanmış gibi görülmektedir. Herhangi bir aşırı doyunluk konsantrasyonunda kristal yüzeydeki yer değişimlerle sağlanan büyüme için kristal büyüme hızı;

$$R = A\sigma^2 \tanh\left(\frac{B}{\sigma}\right) \quad (2.38)$$

olarak verilmektedir. Burada;

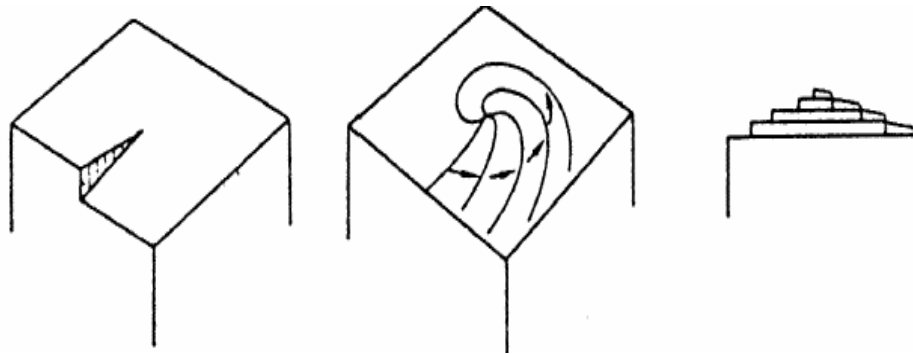
R: kristal büyüme hızı

σ : aşırı doyunluk (Denklem 2.4)

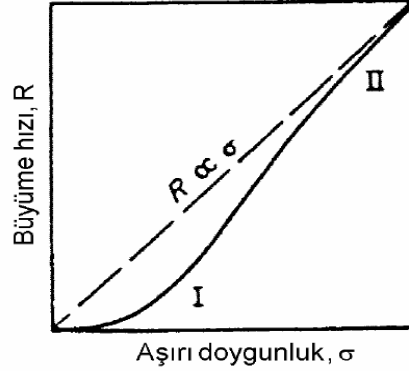
A ve B kompleks sıcaklığa bağlı sabitler

şeklinde tanımlanmaktadır (Mullin, 2001).

Düşük aşırı doyunlukta $\tanh(B/\sigma)$ terimi 1 değerine yaklaşmakta ve böyle bir durumda $R \propto \sigma^2$ olmaktadır. Yüksek aşırı doyunluk konsantrasyonlarında ise $\tanh(B/\sigma)$ terimi 0 değerine yaklaşmaktadır ve $\tanh(x \rightarrow 0) = x$ olduğu için $R \propto \sigma$ olmaktadır. Bu iki durumun karşılaştırılması halinde aşırı doyunluk konsantrasyonunun artması ile büyüme hızı ile bağlı aşırı doyunluk arasındaki ilişkinin parabolikten lineerliğe kaydığı görülmektedir (Şekil 2. 17)



Şekil 2.16 : Vida Şeklindeki Yer Değişim ve Spiral Gelişim



Şekil 2.17 : Büyüme ile Bağlı Aşırı Doygunluk Arasındaki İlişki (Smith, 2001)

2.2.2.3 Kinematik teori

Kristalin tabaka büyümesi iki prosesi kapsamaktadır. Birincisi kristal yüzeyde tabakaların oluşması ve ikincisi ise bu tabakaların hareketi olarak verilmektedir. Eşit uzaklıkta olmayan bu basamakların hareketi ile büyümenin sağlanmasını açıklayan teori Kinematik Teori olarak adlandırılmaktadır. Kinematik teoriye göre kristal yüzeyin büyüme hızı;

$$v = hq \quad (2.39)$$

olarak verilmektedir. Burada;

q: belirli bir noktadan geçen basamak sayısını, basamak akısını,

h: basamağın yüksekliği

göstermektedir. q basamak akısı ise u basamağın hızının, n basamak yoğunluğu yani belirli bir bölgedeki birim uzunluktaki basamak sayısı ile çarpılması ile hesaplanmaktadır (Mullin, 2001).

2.2.2.4 Difüzyon – Reaksiyon teorisi

Difüzyon –Reaksiyon Teorisine göre kristal üzerinde katının birikmesi çözelti içindeki konsantrasyonu nedeniyle difüzyon kontrollü bir proses ile gerçekleşmektedir. Kristalizasyonda bu teori için kullanılan denklem,

$$\frac{d_m}{d_t} = k_m A (C - C^*) \quad (2.40)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

m: t zamanında toplanan katı kütlesi

A: kristalin yüzey alanı

C: aşırı doymuş çözeltildeki çözünen konsantrasyonu

C*: denge doygunluk konsantrasyonu

k_m: kütle transfer katsayısı.

olarak verilmektedir. Denklem (2.40);

$$\frac{d_m}{d_t} = \frac{D}{\delta} A(C - C^*) \quad (2.41)$$

olarak da tanımlanmaktadır. Burada;

D: çözünen maddenin difüzyon katsayısı

δ :difüzyon yolunun uzunluğu

olarak verilmektedir.

Bu teori Berthaud Valeton tarafından geliştirilen bu teoriye göre ilk olarak difüzyon gerçekleşmekte daha sonra reaksiyon (adsorpsiyon) oluşmakta ve böylece yüzeyde birikim meydana gelmektedir (Mullin,2001. Bu teoride difüzyon adımı

$$\frac{d_m}{d_t} = k_d A(C - C_i) \quad (2.42)$$

ile karakterize edilmekte ve adsorpsiyon adımı ise;

$$\frac{d_m}{d_t} = k_r A(C_i - C^*) \quad (2.43)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

k_d: difüzyon kütle transferi katsayısı,

k_r: yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti,

C_i: kristal- çözelti ara yüzeyinde çözelti içinde çözünen maddenin konsantrasyonu

olarak verilmektedir.

2.2.3 Yaşlanma ve olgunlaşma

Çöktürmede kristalizasyonun iki temel basamağı dışında ayrıca yaşlanma ve olgunlaşma da meydana gelebilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991 ve Mullin, 2001). Çöktürme ile oluşan ilk katı termodinamik olarak, stabil halde olmayabilmektedir. Bu durumda çökecek maddenin kristal yapısı stabil faza ulaşıncaya kadar değişim göstermektedir. Söz konusu durum beraberinde ilave bir çöktürmeyi getirebilmektedir. Çünkü stabil olan faz ilk olarak oluşan faza göre daha düşük çözünürlüğe sahiptir. Kristal yapıdaki değişimler yaşlanma olarak tanımlanmaktadır. Olgunlaşma ise çöken maddenin kristal büyüklüğü arttıkça meydana gelmektedir. Küçük partiküller, büyük olanlara göre daha fazla yüzey enerjisine 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 partiküller 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 konsantrasyonunun değerinden daha düşüktür. Küçük partiküllerin büyük partiküllere dönüşmeleri, büyük partiküllerin oluşturmak için partiküllerin yığılması ile sağlanmaktadır.

Bu oluşum denge sabitlerinin seçiminde için güçlük doğurmaktadır. Zira her bir katı için (taze ve olgunlaşmış) ifade edilen denge sabitleri değişim göstermektedir. 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.

2.3 Kristalizasyona Etki Eden Parametreler

Kristalizasyona etki eden parametreler;

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

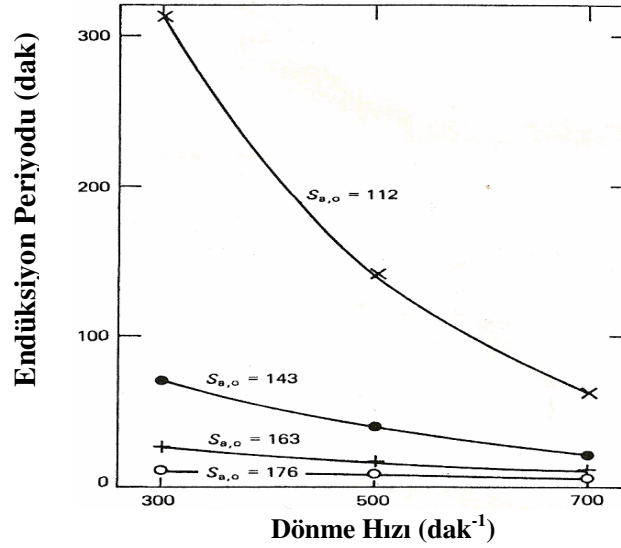
olarak sıralanabilmektedir.

2.3.1 Karıştırma şiddeti

Kristalizasyonun gerçekleştiği hacimde, lokal aşırı doymulukların oluşmaması için, üniform bir dağılımın sağlanması için karıştırma işlemi büyük önem taşımaktadır (Jones ve diğ., 2005). Gerçekleştirilecek kristalizasyon prosesine göre uygun karıştırma hızı ve karıştırma ihtiyacı değişmektedir. Bu nedenle karıştırma probleminin giderilebilmesi için çeşitli modeller geliştirilebilmektedir.

Kristalizasyon prosesinin gerçekleştirileceği çözeltilere karıştırma işleminin uygulanmasının çekirdek oluşumu üzerinde etkili olduğu ifade edilmektedir (Smith, 2001). Aşırı doymuluğun düşük olması durumunda karıştırma işleminin uygulanması çekirdek oluşumunu hızlandırmaktadır. Zira bu işlem yarı kararlı tabakanın genişliği azaltmaktadır. Dolayısıyla belirli sıcaklık ve aşırı doymuluk değerleri sağlandığında karıştırma işleminin uygulanması ile kristal gelişim hızında da değişiklikler meydana gelmektedir. Ancak bazı durumlarda karıştırma şiddetindeki artış hızda artışa neden olmamaktadır. Bu gibi durumlarda karıştırma şiddetinin azaltılması çekirdek oluşum hızını artırabilmektedir (Mullin, 2001).

Karıştırma endüksiyon periyoduna da etki etmektedir. Söhnel ve Garside (1991), yaptıkları çalışmada aynı aşırı doymuluklara sahip olmasına karşın farklı karıştırma hızına sahip çözeltilerde artan hız ile endüksiyon periyodunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Şekil 2.18 bu durumu göstermektedir.



Şekil 2.18 Karıştırmanın Endüksiyon Periyodu Üzerine Etkisinin İncelenmesi

2.3.2 Yabancı iyonların mevcudiyeti

Çöktürme uygulamalarında safsızlık olarak da tanımlanabilen çözeltideki çöktürme vasıtaları dışındaki yabancı iyonların mevcudiyeti çekirdek oluşumunu önleyici veya yavaşlatıcı etki yapabilmektedir. Safsızlıklar değişik şekillerde kristalizasyona etki edebilmektedir. Çözeltinin yapısına veya denge konsantrasyonuna dolayısı ile aşırı doygunluk konsantrasyonuna etki etmektedir.

Yüzey aktif maddeleri, jelatin gibi koloidal maddeler ve (+2), (+3) gibi yüksek değerlikli katyonların varlığı çekirdek oluşumunu yavaşlatabilmektedir. Diğer bir ifade ile Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} gibi katyonlar çekirdek oluşumu üzerinde geciktirici rol oynayabilmektedir. Homojen çekirdeklenmeyi etkileyen yabancı maddeler iyonik ya da aniyonik olabilmektedir. Ayrıca molekül ağırlığı fazla olan maddeler çekirdek üzerine yapışarak oluşum hızını etkilemektedir. Bazı durumlarda safsızlıklar sayesinde ikincil çekirdek oluşumu meydana gelmektedir (Mullin, 2001). Safsızlıklar kristal üzerindeki noksan kısımlara adsorplanarak kristalde çatlak üretiminin başlamasına ve kristalin bozunmasına neden olabilmektedir. Bu bozunmalardan ikincil çekirdek oluşumu meydana gelebilmektedir. Safsızlıkların çekirdeklenmeyi engellediği gibi kimi durumlarda ise çözelti içinde çekirdeklenmenin meydana gelmesini kolaylaştırıcı yönde rol oynayabildiği ifade edilebilmektedir. Bu safsızlıkların sadece ikincil çekirdeklenmeyi değil bazı durumlarda heteroçekirdeği oluşturdukları da saptanmıştır (Söhnel ve Garside, 1991).

Safsızlıklar kristal büyümesi üzerinde de etkili olabilmektedir. Bazı durumlarda kristal büyümenin tamamen durmasına neden olabilmektedir. Safsızlıklar ile büyümeyi sağlayan birimler arasında kristal yüzeye adsorbe olabilmek için bir rekabet olmaktadır. Bu durum kristal büyümeyi etkilemektedir. Büyüme birimlerinin konsantrasyonunun daha fazla olması durumunda safsızlıkların kristal yüzeyde adsorplanması ve yüzeydeki büyüme sitelerine yerleşmeleri önlenmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Safsızlıklar özellikle iyonik safsızlıkları, Fe^{3+} ve Cr^{3+} gibi, endüksiyon periyodunda artışa sebep olmaktadır (Mullin (2001).

Safsızlıklar çekirdeklenme, kristal büyüme dışında kristalizasyon sonrası oluşan kristal sayısında azalmaya neden olabilmektedir (Söhnel ve Garside, 1991).

Safsızlıkların etkileri genellikle konsantrasyonları arttıkça artmaktadır. Bazı durumlarda çözelti içinde çok düşük konsantrasyonlarda safsızların bulunması da kristal büyüme etkilemektedir.

2.3.3 Sıcaklık

Reaksiyon hız sabiti ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemi

$$\frac{d \ln(k)}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.44)$$

ile ifade edilmektedir. Burada E reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)'dir. Bu denklem kristalizasyon prosesleri için de kullanılmaktadır. Aktivasyon enerjisi kristalizasyonun difüzyon ile gerçekleşmesi durumunda 10 – 20 KJ /mol, yüzey tamamlanması ile gerçekleşmesi durumunda ise 40 - 60 KJ / mol aralığında değişim göstermektedir. Sıcaklık arttıkça yüzey tamamlanması hızı difüzyonla gerçekleşen kristalizasyona oranla daha hızla cereyan etmektedir. Bu nedenle kristal gelişim hızlarının kontrolünde kristalizasyonun difüzyon ile gerçekleşmesi durumunda yüksek sıcaklıklar yüzey tamamlanması ile kontrol edilmesi durumunda düşük sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir.

3. STRUVİT KRİSTALİZASYONU

3.1 Struvit (Magnezyum Amonyum Fosfat Hekza Hidrat) Oluşumu ve Çevreye Etkisi

Struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kimyasal yapısına sahip, inorganik bir mineraldir (Stratful ve diğ., 2001). Bu katı faz ilk olarak Ulex tarafından, 1846 yılında tanımlanmıştır. 1960'ların ilk yıllarında MAP veya struvit olarak adlandırılan bu mineralin atıksu arıtma tesislerinde sebep olduğu işletme problemleri oldukça net bir şekilde tanımlanmaya başlanmıştır.

Atıksu arıtma tesislerinde struvit oluşumu ile meydana gelen işletme problemlerinin, beraberinde ek maliyeti getirmesi ve struvit katı fazının oluştuğu yerlerin temizlenmesinin zor olması sebebi ile bu katı faz oluşumunun önlenmesini hedefleyen araştırmalar yapılmaya başlanmıştır (Doyle ve diğ., 2003). Atıksu arıtma tesislerinde struvit birikimi en çok pompalarda, havalandırıcılarda, boru çeperlerinde meydana gelmektedir. (Stratful ve diğ., 2001). Ohlinger ve diğerleri (1999), yaptıkları çalışmada benzer şekilde arıtma tesisinde mekanik karıştırma ekipmanlarında ve yüksek türbülansın olduğu boru sistemlerinde struvit katı fazının oluştuğunu ifade etmişlerdir. Struvit kristalleri mekanik ekipmanlarda ve borularda birikerek kirlenmeye, tıkanmaya dolayısı ile ekipmanların kapasitelerinin azalmasına neden olmaktadır. Borularda kullanılan madde cinslerine göre oluşan struvit katı fazı miktarı değişim göstermektedir. Örneğin kullanılan malzemenin PVC, akrilik ve demir olmasına göre söz konusu yüzeylerde farklı miktarlarda struvit birikimi olmaktadır. Struvit katı fazının birikimi en çok demir, en az akrilik boru kullanılmasında gerçekleşmektedir (Ohlinger ve diğ., 1998). Şekil 3.1'de struvit oluşumu ile boru çeperlerinde meydana gelen kesit daralması resmedilmektedir (Smith, 2000).



Şekil 3.1 : Struvit Oluşumu ile Kesit Daralması

Borgerding (1972) çalışmasında struvit oluşumunun;

- yüzey/hacim oranının yüksek olduğu bölgelerde,
- enerji girdisinin olduğu yerlerde,
- pürüzlü yüzeylerde,
- düşük basınca sahip olan bölgelerde,

gerçekleştiğini rapor etmiştir. Bu çalışmada ayrıca atıksu arıtma tesislerinde struvit oluşumunun en çok anaerobik çürütücülerin ekipmanlarında gözlemlendiği ifade edilmiştir. Bunun nedeni ise struviti oluşturan iyonlardan fosfat ve amonyum miktarının bu tip atıksularda yüksek olması ile izah edilmiştir.

3.2 Struvit Çöktürmesi ile Nutrient Giderimi

Fosfor bakımından zengin, arıtılmış atıksuların ve tarım drenaj sularının yüzeysel sularda ötrofikasyon probleminde yol açması nedeni ile 21 Mayıs 1991 tarihinde yayımlanan AB Urban Atıksu Arıtma Direktifine (UWWTD) 97/271/EC göre ötrofikasyonun engellenmesi amacı ile yüzeysel sulara deşarj edilecek azot ve fosfor miktarında limitasyonlar getirilmiştir. Bu neden ile son yıllarda azot ve fosfor giderimi üzerine yürütülen çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Fosfor biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilebilmekle birlikte bazı durumlarda bu prosesin kullanılması sonucu etkin bir fosfor giderimi elde edilmemektedir (Battistoni ve diğ., 2002).

Fosfor kimyasal çöktürme gibi fizikokimyasal yöntemler ile de giderilebilmektedir. Kimyasal çöktürme ile fosfor giderimi su içeriği az, fosfor miktarı yüksek ve az çözünen veya çözünemeyen fosfat tuzlarının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Kalsiyum fosfatlar, demir (2) ve demir (3) fosfatlar, alüminyum fosfat ve struvit çözünürlüğü az olan fosfat tuzları olarak sıralanabilmektedir. Dolayısı ile kimyasal

çöktürme ile fosfor giderimi çözünürlüğü az olan bu tuzların oluşturulması ile gerçekleştirilebilmektedir. Uygun işletme koşullarında bahsedilen tuzların oluşturulması ile etkin bir fosfor giderimi sağlanabilmektedir. Bunlardan struvit çöktürmesinin diğer kimyasal çöktürme uygulamalarına nazaran bazı avantajları söz konusudur. Bu avantajlardan ilki struvit çöktürmesi ile fosforla birlikte çok yüksek verimlerde amonyak giderimi de gerçekleştirilebilmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 2002).

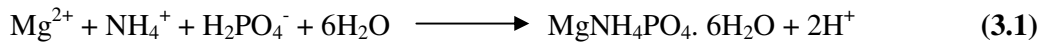
Struvit çöktürmesi özellikle birkaç bin mg/L'nin üzerinde amonyak içeren endüstriyel atıksulardan azot giderimi ve fosfor geri kazanımı amacı ile alternatifi olmayan bir amonyak giderme yöntem olarak gündeme gelmektedir (Kabdaşlı ve diğ., 1997).

Struvit çöktürmesinin bir diğer avantajı ise bünyesinde oldukça yüksek miktarda azot ve fosfor içermesi nedeni ile oluşan katı fazın gübre olarak kullanılabilmesidir. Struvit toprağa uygulandığında yavaş çözünmektedir. Bünyesindeki azot ve fosforun oldukça yavaş bir şekilde açığa çıkması nedeniyle diğer bazı gübrelere nazaran uygulamanın daha az sıklıkta yapılmasına imkan tanımakta ve dolayısıyla daha uzun ömürlü olmaktadır (Münch ve diğ., 2005). Struvit sonucu meydana gelen katı faz sadece gübre olarak değil aynı zamanda yüksek fosfor içeriğine sahip olması sebebi ile endüstriyel bir ürün olarak da kullanılabilir (Battistoni ve diğ., 2002).

3.3 Struvit Kimyası

3.3.1 Struvit oluşumu

Struvit, Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} iyonlarının 1:1:1 molar oranında birleşmesi ile;



reaksiyonu uyarınca meydana gelen beyaz bir mineraldir (Corre ve diğ., 2005). Reaksiyon (3.1) sonucunda meydana gelen struvit katı fazı büyük, tek kristaller halinde olabileceği gibi, jelatinimsi görünüme sahip küçük kristallerden de meydana gelebilmektedir (Münch ve diğ., 2001).

Struvit katı fazının oluşumu magnezyum, amonyum ve fosfat iyonlarının konsantrasyonlarının çarpımının struvit için belirlenen çözünürlük çarpımı değerinin aşmasından sonra meydana gelmektedir. Struvit çözünürlük çarpımı (K_{sp}) struvitin meydana geldiği ortamdaki magnezyum, amonyum ve fosfat iyonlarının,

aktivitelerinin çarpımı olarak elde edilmektedir. Literatürde struvitin çözünürlük çarpımı için $10^{-12.6}$ ile $10^{-13.26}$ arasında değişen değerler verilmektedir. Tablo 3.1’de struvit katı fazı için literatürde verilen çözünürlük çarpımın değerleri görülmektedir.

Struvit katı fazının kristalizasyonuna diğer bir ifade ile sistem verimine etki eden parametreler,

- * aşırı doygunluk
- * pH
- * çözeltide yabancı iyonların mevcudiyeti
- * karıştırma şiddeti
- * karıştırma süresi
- * sıcaklık
- * çöktürme vasıtalarının dozajı

Tablo 3.1: Struvitin Çözünürlük Çarpımı Değerleri

Referans	pK _{sp}
Bube, (1910)	12.6
Taylor ve diğerleri, (1963)	13.15
Borgerding, (1972)	9.4
Stumm ve Morgan, (1970)	12.6
Burns ve Finlayson, (1982)	13.12
Mamais ve diğerleri, (1994)	13
Loewenthal ve diğerleri, (1994)	12.6
Buchanan ve diğerleri, (1994)	12.36
Aage ve diğerleri, (1997)	12.94
Ohlinger ve diğerleri, (1982)	13.26

olarak sıralanabilmektedir (Ohlinger, 1998). Söz konusu parametreler aşağıda anlatılmıştır.

3.3.2 Aşırı doymuluk

Ohlinger ve arkadaşları (2000) struvit çöktürmesinin meydana gelme potansiyeli ile aşırı doymuluk arasındaki ilişkiyi aşırı doymuluk oranını kullanarak açıklamışlardır. Aşırı doymuluk oranının 1'den büyük olması durumunda çöktürme meydana gelmektedir. Bu çalışmada aşırı doymuluk oranı,

$$S_c = \frac{(P_s)^{\frac{1}{3}}}{(P_{s,denge})^{\frac{1}{3}}} \quad (3.2)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada P_s , koşullu çözünürlük çarpımını ve $P_{s,denge}$, denge durumundaki koşullu çözünürlük çarpımını ifade etmektedir.

Bouropoulos ve Koutsoukos, (2000) aşırı doymuluğun struvit çöktürmesi üzerine etkisini incelemek amacı ile yürüttükleri çalışmada aşırı doymuluk oranı ve bağlı aşırı doymuluk oranı ifadelerini kullanmışlardır. Bu amaç doğrultusunda struvit çöktürmesinin meydana gelebilmesi için gerekli olan itici güç hesaplamalarından faydalanmışlardır. Gerekli olan itici gücün hesaplamasında da aşırı doymuluk önem taşımaktadır. Sulu çözeltilerde struvit oluşumunu sağlayan itici güç $\Delta\mu$, tuzun aşırı doymulu çözeltilerdeki kimyasal potansiyeli μ_s ve denge durumundaki kimyasal potansiyeli μ_∞ arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Struvit katı fazı için itici güç; $\Delta\mu$,

$$\Delta\mu = \mu_\infty - \mu_s \quad (3.3)$$

$$\Delta\mu = \left[\mu_\infty^0 + kT \ln \left(a_{Mg^{2+}} \cdot a_{NH_4^+} \cdot a_{PO_4^{3-}} \right)_\infty^{\frac{1}{3}} \right] - \left[\mu_s^0 + kT \ln \left(a_{Mg^{2+}} \cdot a_{NH_4^+} \cdot a_{PO_4^{3-}} \right)_s^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3.4)$$

olarak verilmektedir. Standart koşullar altında aşırı doymulu çözeltilerdeki ve denge durumundaki kimyasal potansiyellerin birbirine eşit ($\mu_\infty^0 = \mu_s^0$) olduğunun kabul edilmesi durumunda kimyasal potansiyeller arasındaki fark, itici güç;

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{(a_{Mg^{2+}} * a_{NH_4^+} * a_{PO_4^{3-}})^{\frac{1}{3}}}{(a_{Mg^{2+}} * a_{NH_4^+} * a_{PO_4^{3-}})^{\frac{1}{3}}} = -\frac{kT}{3} * \ln \Omega \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Burada;

k: Boltzman sabiti,

T: mutlak sıcaklık (°K),

Ω : aşırı doyunluk oranı,

olarak tanımlanmaktadır. Aşırı doyunluk oranı, Ω ise;

$$\Omega = \frac{a_{Mg^{2+}} * a_{NH_4^+} * a_{PO_4^{3-}}}{K_s^0} \quad (3.6)$$

olarak ifade edilmektedir. Bağlı aşırı doyunluk ise;

$$\sigma = \Omega^{\frac{1}{3}} - 1 \quad (3.7)$$

olarak tanımlanmaktadır.

Endüksiyon periyodu ile aşırı doyunluk arasında da bir ilişki söz konusudur. Struvit katı fazı oluşum reaksiyonu (3.1) sonucunda çözeltiliye proton verilmektedir. H^+ iyonlarının ortaya çıkması ile çözeltili pH'ında düşüş meydana gelmektedir. Bourophous ve Koutsoukos (2000), deney başlangıcında yapılan pH ayarından bu düşüşün gözlemlendiği zamana kadar geçen süreyi endüksiyon periyodu olarak tanımlanmaktadır. Söz konusu çalışmada pH ayarından sonra minimum 0.005 birimlik pH düşüşüne karşılık gelen süre struvitin endüksiyon periyodu olarak ifade edilmektedir. Ancak diğer araştırmacılara göre böyle bir tanımlama daha çok çekirdek oluşumu için gerekli olan süreyi yansıtmaktadır. Oysa ki endüksiyon periyodu çekirdek oluşumu ve çekirdek gelişimi sağlandıktan sonra ilk kristalin oluşmasına kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır. Endüksiyon periyodu ile aşırı doyunluk arasındaki ilişki,

$$\log \tau = \log A_{sp} + \frac{B}{(\log \Omega)^2} \quad (3.8)$$

ile ifade edilmektedir (Koutsoukos ve diğ., 2000). Burada A_{sp} bir katsayı, τ endüksiyon periyodu, Ω aşırı doymuluk olarak tanımlanmaktadır

$$B = \frac{\beta * V_m^2 * \gamma_s^3}{(2.303k * T)^3} \quad (3.9)$$

şeklinde verilmektedir. Denklem (3.9)'da,

β : şekil faktörünü

γ_s : oluşturulan katının yüzey enerjisini

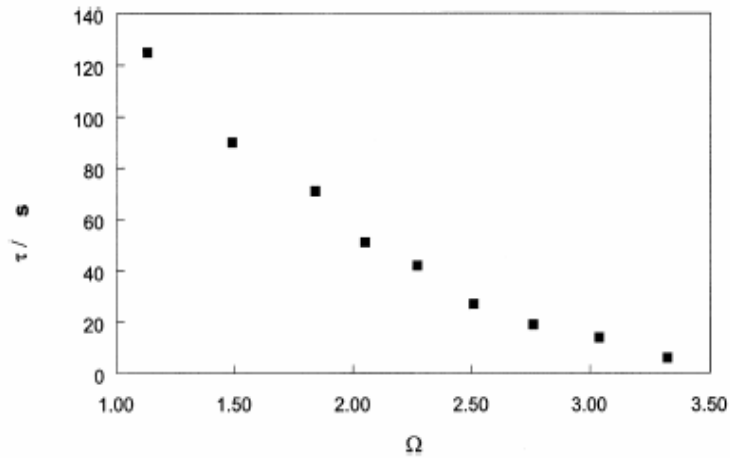
V_m : struvitin moleküler hacmini

göstermektedir. Struvitin moleküler hacmi;

$$V_m = \frac{\text{Moleküler ağırlık}}{\text{Avagadro sayısı} * \text{yoğunluk} * \text{Birim formüldeki iyon sayısı}} \approx 7.99 * 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad (3.10)$$

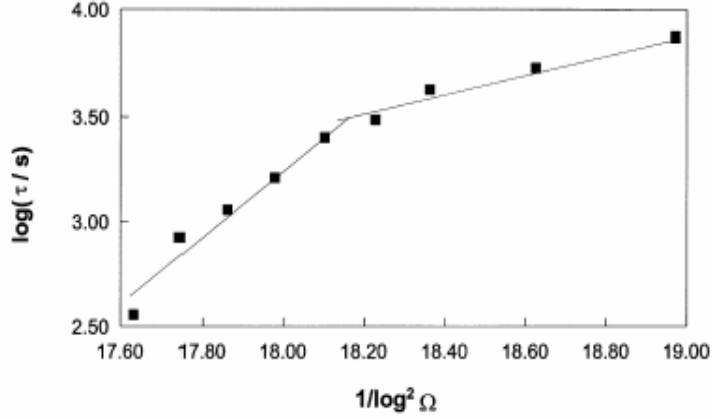
eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır (Koutsoukos ve diğ., 2000).

Bourophous ve Koutsoukos (2000), çalışmalarında struvitin endüksiyon periyodu ile aşırı doymuluk arasındaki ilişkiyi Şekil 3.2 ile göstermişlerdir. Şekil 3.2'den görüldüğü üzere artan aşırı doymuluk ile endüksiyon periyodunda kısalma meydana gelmektedir. Söz konusu çalışmada denklem (3.8)'ün kullanılması ile oluşturulan grafik ise Şekil 3.3 ile verilmektedir.



Şekil 3.2 : Endüksiyon Periyodu ve Aşırı Doymuluk Arasındaki İlişki (Bourophous ve Koutsoukos, 2000)

$\log \tau$ 'nin ile $1/(\log \Omega)^2$ 'ye karşı oluşturulmuş olan grafik (Şekil 3.3) incelendiğinde farklı eğimlerde iki lineer doğrunun elde edildiği görülmektedir. Bourophous Koutsoukos (2000) tarafından ilk doğru homojen çöktürmenin meydana geldiği bölge olarak tanımlanmaktadır.

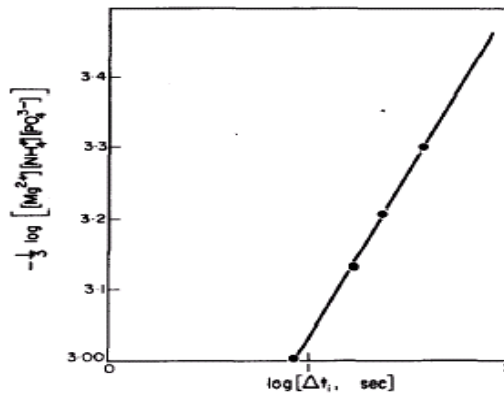


Şekil 3.3 : $\log \tau$ ile $1/(\log \Omega)^2$ Arasındaki İlişki (Bourophous ve Koutsoukos, 2000)

Bir başka çalışmada endüksiyon periyodu ile struviti oluşturan iyonlar arasındaki ilişki;

$$\Delta\tau = C_i \{ \{ [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}] \}^{-1/3} \}^2 \quad (3.11)$$

şeklinde verilmektedir (Gunn ve Murthy, 1971). Bu bağıntıda C_i sabit bir değerdir. Söz konusu çalışmada Şekil 3.4'de de gösterildiği gibi endüksiyon periyodunun logaritmik değeri ile struviti meydana getiren iyonların $-1/3$ logaritmik değerleri hesaplanarak, bir grafik çizildiğinde lineer artan bir doğru elde edildiği rapor edilmektedir (Gunn ve Murthy, 1971).



Şekil 3.4 : Struviti Oluşturan İyonlar ile Endüksiyon Periyodu Arasındaki İlişki

Struvit gibi az çözünen tuzların çöktürme hızlarının aşırı doymuluk ile arasındaki ilişki ise üstel kanun ifadesi kullanılarak,

$$R_p = k_p \sigma^n \quad (3.12)$$

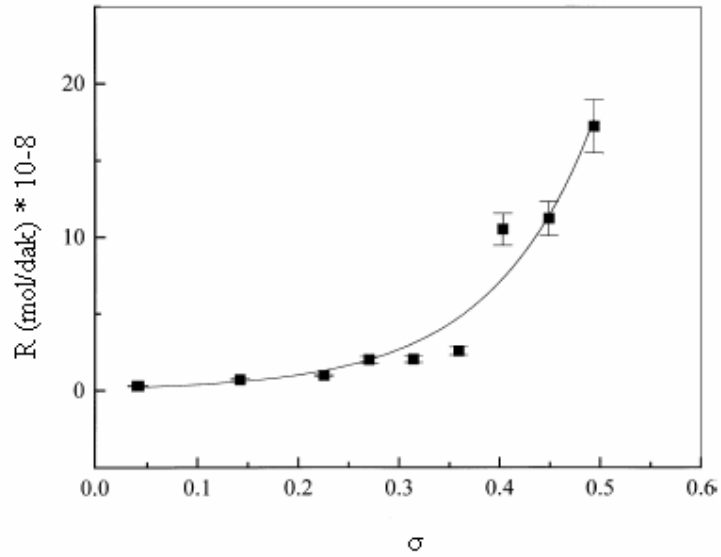
denklemini ile hesaplanmaktadır. Burada;

k_p : sabit,

σ : bağıl aşırı doymuluk,

n : reaksiyonun derecesi,

olarak verilmektedir. Aşırı doymuluğun çöktürme hızı üzerindeki etkisinin yanı sıra, sadece kristal büyüme kinetiği üzerine olan etkisi de incelenebilmektedir. (Bouropoulos ve Koutsoukos 2000). Şekil 3.5'den de görüldüğü üzere bağıl aşırı doymuluğun (σ) artması ile struvit kristal gelişim hızında artış meydana gelmektedir.



Şekil 3.5 : Aşırı Doymuluk ve Kristal Büyümenin Hızı Arasındaki İlişki

Bouropoulos ve Koutsoukos (2000) çalışmalarında aşırı doymuluk ile kristal büyüme hızı arasında karşı çizilen grafikte parabolik bir eğri elde edilmesinden yola çıkarak hız belirleyici adımın struvit çekirdeğinin yüzeyindeki büyüme birimlerinin dağılımı olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ikinci dereceden bir büyümenin gerçekleştiği rapor edilmiştir. Kristal büyüme için difüzyon ile taşınım mekanizmasının hız belirleyici olduğu ifade edilmektedir.

Bir başka çalışmada aşırı doygunluk oranının artması ile büyümenin daha hızlı meydana gelmesi sonucunda oluşan struvit partiküllerinin de daha büyük olduğu rapor edilmiştir. (Kabdaşlı ve diğ., 2004). Söz konusu çalışmada aşırı doygunluk oranının 6 ve 2.4 değerlerini alması durumunda struvit partiküllerinin büyüklüğü incelenmiştir. Aşırı doygunluk oranının 6 olmasında oluşan struvit partiküllerinin % 30 daha büyük olduğu belirtilmiştir.

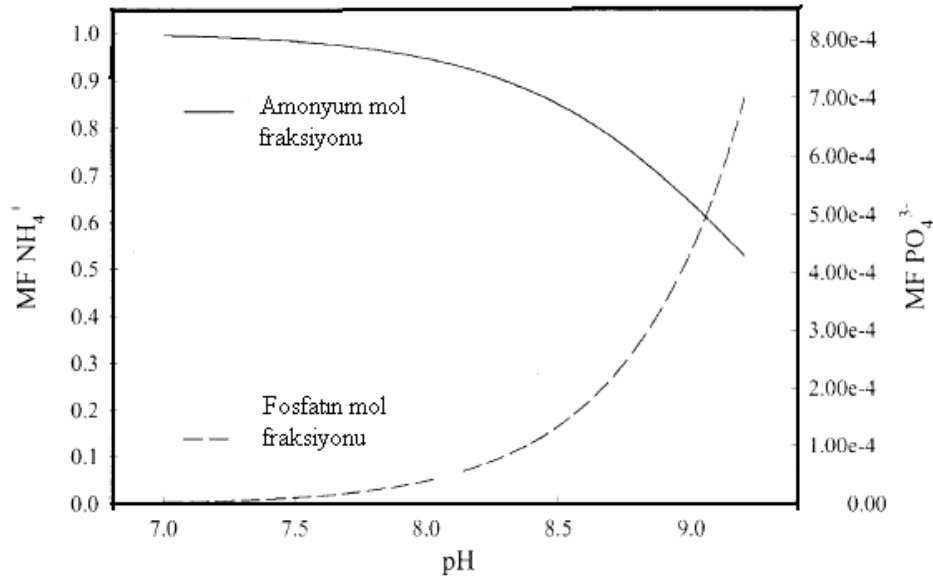
Aşırı doygunluk aynı zamanda struvit çöktürmesi sonucunda elde edilen kristalin morfolojisini de etkilemektedir. Yüksek aşırı doygunluklarda, iki boyutlu veya üç boyutlu olarak daha düz ve büyük şekilli, düşük aşırı doygunluklarda ise uzun ve iğne şekline sahip kristaller meydana gelmektedir (Abbona ve Boistelle, 1978).

3.3.3 pH'nın etkisi

pH;

- struviti meydana getiren iyonların konsantrasyonlarına,
- struvit çözünürlüğüne,
- struvit katı fazının morfolojisine ,

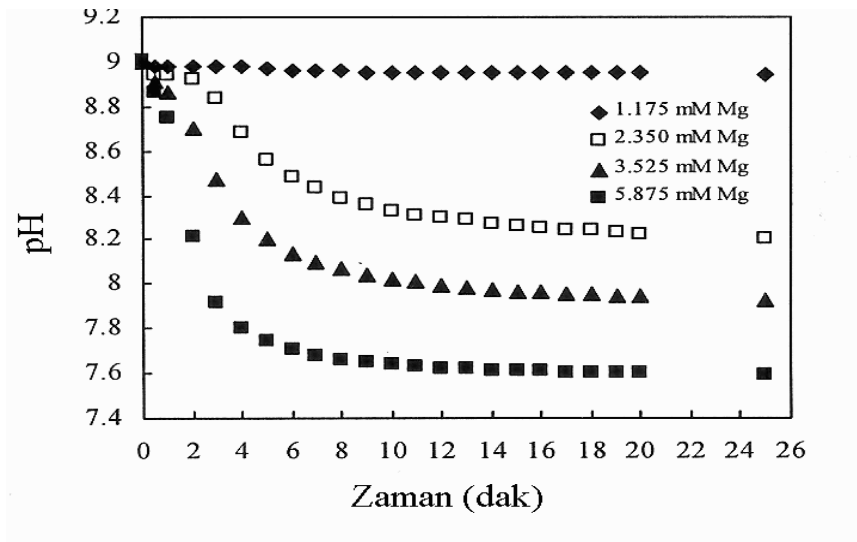
etki etmektedir (Nelson ve diğ., 2003). pH'nın struviti oluşturan iyonların konsantrasyonlarına etkisi Şekil 3.6 ile açıklanabilmektedir.



Şekil 3.6 : pH ile Amonyum ve Fosfat Mol Fraksiyonları Arasındaki İlişki (Smith, 2001)

Şekil 3.6'ya göre pH'nın 7'den 9'a çıkarılması durumunda NH_4^+ olarak bulunan azot türünün konsantrasyonunda yaklaşık % 99'dan % 64'e varan bir azalma meydana gelmesine rağmen aynı pH değişiminde PO_4^{3-} fraksiyonu şeklinde bulunan fosfor konsantrasyonunda ise belirgin bir artış gözlenmektedir. Fosfat iyonu konsantrasyonunun da meydana gelen artışın, sistemdeki NH_4^+ iyonu konsantrasyonunda oluşan azalmadan daha fazla olması nedeni ile struvit katı fazın çözünürlüğü NH_4^+ 'ün konsantrasyonundan çok PO_4^{3-} 'in konsantrasyonundan etkilenmektedir. Artan pH sonucunda PO_4^{3-} iyonu konsantrasyonundaki artış ile struvit katı fazının çözünürlüğü azalmaktadır.

pH'nın struvit çözünürlüğüne olan etkisi ise, pH'da meydana gelen azalma ile struvit çözünürlüğünde artış gözlenmesi olarak ya da tam tersi bir durum artan pH ile çözünürlükte azalma olarak tanımlanabilmektedir. pH'nın struvit çözünürlüğüne etki etmesi sonucunda ise, struvite göre aşırı doymuluk durumu değişim göstermektedir. Dolayısıyla bunun sonucunda, struvit çöktürmesinin kinetik parametrelerinde, çöktürme sonucu oluşan çökeleğin miktarlarında değişimler meydana gelmektedir. pH'nın aşırı doymuluğa etkisi Şekil 3.7 ile gösterilebilmektedir.



Şekil 3.7 : Aşırı Doymuluğun pH Üzerindeki Etkisi (Kabdaşlı ve diğ., 2004).

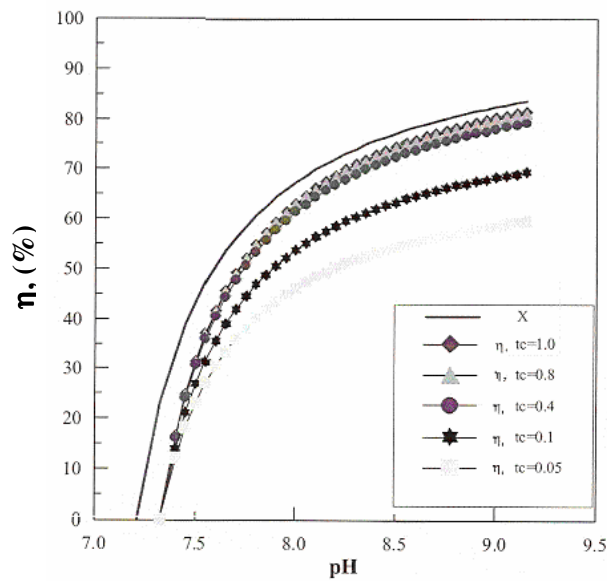
Struvitin çekirdeklenme hızı, artan pH ile artmaktadır. Artan çekirdeklenme hızı ile kristal büyüme için gerekli olan yüzey alanı artmaktadır. Dolayısı ile kristal büyüme hızında da artış gözlenmektedir. Kısacası struvit çöktürme hızının artan pH ile arttığı belirtilmektedir. Değişik pH'lara göre struvit katı fazının oluşumu için farklı hız sabitleri elde edilmektedir. Literatürde yer alan kaynaklarda pH ya bağlı olarak

struvit kristalizasyon hızı için farklı değerlere rastlanabilmektedir. Nelson ve diğerleri (2003) tarafından yürütülen çalışmada, pH ya bağlı olarak elde edilen struvit kristalizasyon hızları Tablo 3.2’de verilmiştir. Tablo 3.2’den de görüldüğü üzere artan pH ile struvit kristalizasyon hızında artış meydana gelmektedir. pH nın 8.4 den 9 a çıkarılması ile hız sabitinde yaklaşık 4 katlık bir artış söz konusu olmaktadır. Ohlinger (1999) ise yaptığı çalışmada, struvitin çöktürme hızını pH 8.4 için 4.2 saat^{-1} olarak rapor etmiştir.

Tablo 3.2: Struvit Çöktürmesi Hız sabitleri (Nelson ve diğ., 2003)

pH	Hız (1/saat)
8.4	3.7
8.7	7.9
9.0	12.3

Battistoni ve diğerleri (2002) yürüttükleri çalışmada akışkan yataklı reaktörde struvit çekirdeklerinin meydana gelmesi ile pH ve reaktördeki temas süresi arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Bu çalışmada belirli bir temas süresinde, pH'nın çekirdeklenmeyi nasıl etkilediği (η , yüzde olarak gösteren) Şekil 3.8 elde edilmiştir.



Şekil 3.8 : Çekirdeklenme Veriminin pH'ya göre Gösterilmesi

Şekil 3.8 incelendiğinde artan pH ile reaktör içindeki çekirdeklenme veriminde artış meydana geldiği diğer bir ifade ile struvit çöktürmesinde artan pH ile çekirdeklenmenin arttığı söylenebilmektedir.

pH'nın endüksiyon periyoduna etkisi ise artan pH ile endüksiyon periyodunun azalması olarak rapor edilmektedir (Koutsoukos ve Bouropoulos, 2000).

Fosfat ve amonyum iyonlarının pH'ya olan bağılıklarına ve aynı zamanda struvit çözünürlüğüne bir başka ifade ile struvit çöktürmesi için sağlanması gereken aşırı doygunluğa dikkat edilerek struvit oluşum aralığı pH 7-11 olarak verilmektedir. pH'nın 11 üstünde olması durumunda struvit oluşumunun olumsuz yönde etkilenmesinin en önemli nedeni amonyum iyonunun amonyağa dönüşerek ortamdaki uzaklaşması olarak verilmektedir. pH 7-11 aralığında belirli bir pH değeri için struvit oluşumunun maksimum olduğu da ayrıca vurgulanmaktadır. Minimum struvit çözünürlüğünün meydana geldiği pH değerleri literatürde farklılık göstermektedir. Minimum struvit çözünürlüğü için farklı pH değerlerinin elde edilmesinin sebebi ise iyonik güçte meydana gelen değişimler, hesaplarda farklı denge sabitlerinin kullanılması ve $MgPO_4^-$, $MgHPO_4^0$, $MgH_2PO_4^+$ gibi kompleks türlerinin de hesaba katılması olarak verilmektedir (Ohlinger ve diğ., 1998). Tablo 3.3 de literatürde farklı kaynaklarda rapor edilen struvit çözünürlüğünün minimum olduğu pH değerleri görülmektedir.

Tablo 3.3: Struvit Çözünürlüğünün Minimum Olduğu pH Değerleri

Referans	pH değeri
Buchnan ve diğerleri, 1994	9
Snoeyink ve Jenkins, 1980	10.7
Ohlinger, 1998	10.3
Schutze – Rettmer, 1991	8-10
Nelson ve diğerleri, 2003	8.9-9.25
Kabdaşlı ve diğ., 2004	9

Reaksiyon 3.1 uyarınca struvit katı fazı oluşumu sırasında açığa çıkan hidrojen iyonları nedeni ile pH'da meydana gelen azalmanın, struvit kristalizasyonunu olumsuz yönde etkileyebileceği de belirtilmektedir (Stratful ve diğ., 2001). Eğer pH'da meydana gelen azalmanın kontrol edilmemesi ve pH 7'nin altına düşmesi durumunda ise önceden meydana gelmiş olan struvit kristalleri çözünebilmektedir. Ayrıca pH'daki azalmanın çözelti içinde daha sonra meydana gelecek kristalizasyonu inhibe edebileceği de rapor edilmektedir. Bu inhibisyonun özellikle ilk pH'nın 10'dan düşük olması durumunda daha etkili olduğu ileri sürülmektedir (Stratful ve diğ., 2001).

Struvit kristalizasyonunda pH'nın bir diğer etkisi de struvit çöktürmesi sonucu oluşan katı fazın pH'ya bağlı olarak değişik morfolojiye sahip olmasıdır (Kofina ve Koutsoukos 2000). Örnek olarak, struvit kristallerinin pH 9.4 iken yıldız kümeleri gibi olmasına rağmen 7.5 iken geniş büyük olması verilebilmektedir (Booker ve diğ., 1999).

Atıksu arıtma tesislerinde genellikle türbülansın ve basıncın düşük olduğu bölgelerde struvit birikiminin gözlenmesinin sebebi de yine pH'ya bağlı olarak açıklanmaktadır (Borgerding, 1972). Artan türbülans basınçta düşüşe neden olmaktadır. Düşük basınçlı bölgelerde ise CO₂ çıkışı meydana gelmekte ve böylelikle pH'da artış gözlenmektedir. Bu duruma bağlı olarak struvit çözünürlüğünü azalmakta ve struvit birikiminde artış meydana gelmektedir (Parsons ve diğ., 2000).

3.3.4 Yabancı iyonların etkisi

Ortamdaki yabancı iyonlar,

- iyonik güce bağlı olarak çözünürlükte bir artışa;
- kristal yüzeydeki büyüme birimlerine adsorbe olarak, kristal büyümenin engellenmesine veya yavaşlamasına;
- ortak iyon etkisine;
- kristal yapıda struviti oluşturan iyonlar ile yer değiştirmeye;
- struviti oluşturacak iyonlar ile birleşerek struvit çöktürme veriminde düşüşe;
- kompleks oluşumu ile struvit çözünürlüğünde artışa

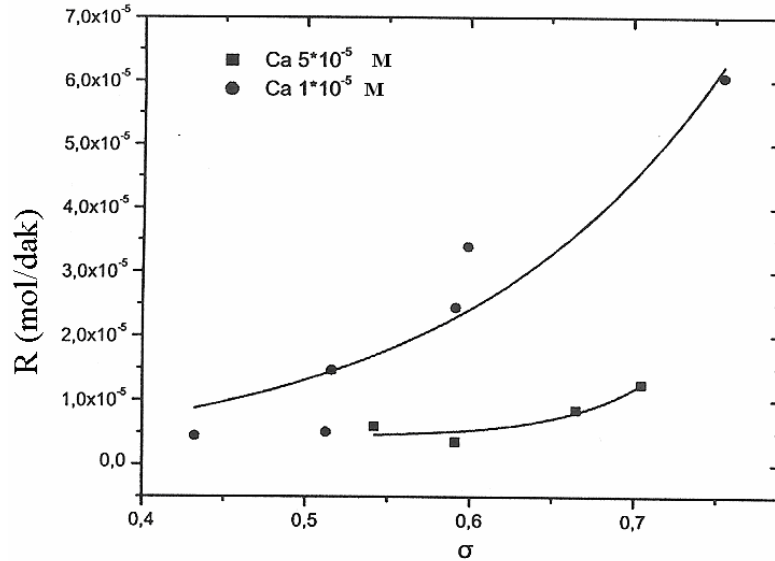
sebeplenebilmektedir (Doyle ve Parsons, 2002).

Su içinde genellikle pH'ya bağlı olarak struvit oluşumuna etki edebilecek ürünler brüsit ($Mg(OH)_2$), hidroksiapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) ve kalsiyum fosfat ($CaH(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$) olarak verilmektedir (Wang ve diğ., 2005).

Yabancı iyon olarak kalsiyumun struvit kristalizasyonu üzerine etkisi önem taşımaktadır. Bunun nedeni ise kalsiyumun suda veya atıksuda kolaylıkla bulunabilen bir iyon olmasının yanı sıra hidroksiapatitin (Reaksiyon 3.13) meydana gelmesi için gerekli olan pH değerinin (pH 9.5), maksimum struvit katı fazının oluştuğu pH ile aynı olmasından kaynaklanmaktadır (Corre' ve diğ., 2005). Kalsiyum iyonları, bu pH değerinde hidroksiapatiti



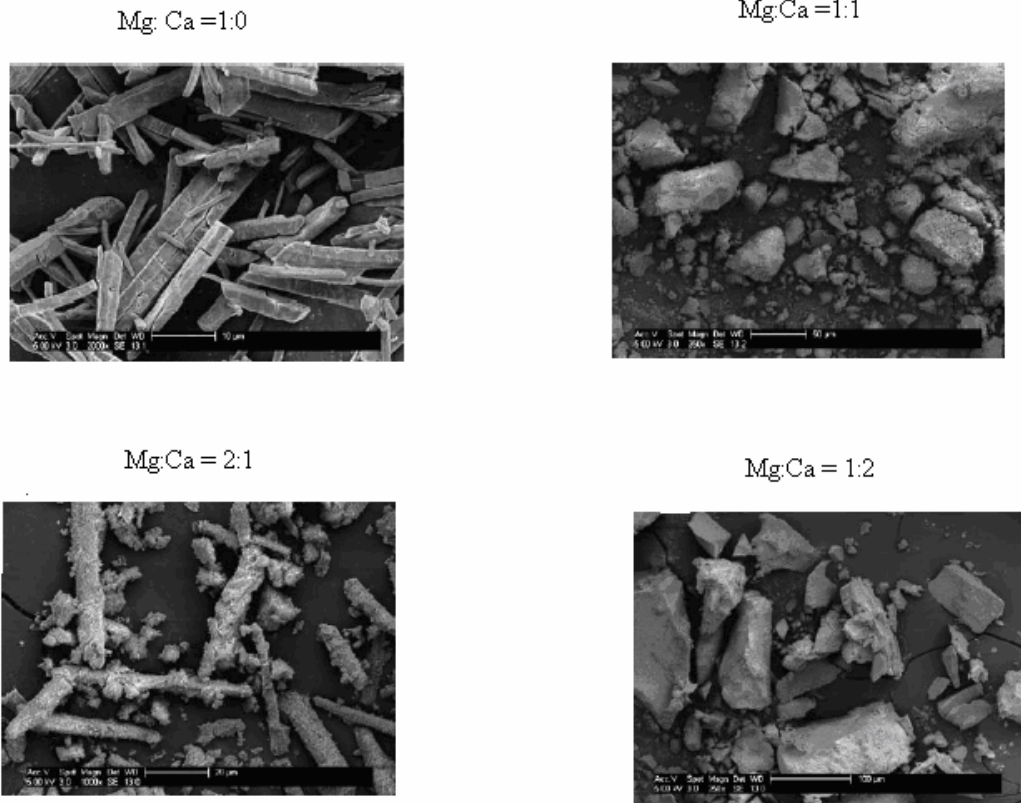
Reaksiyon (3.13) uyarınca oluşturmak için fosfor iyonları ile rekabete girerek struvit kristalizasyonunu engellemektedir. Koutsoukos ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada kalsiyumun struvit kinetikleri üzerine etkilerini incelemişler ve kalsiyum endüksiyon periyodunda uzamaya, kristal büyüme ve struvit çöktürmesi hızında azalmaya neden olduğunu rapor etmişlerdir. Şekil 3.9'da kalsiyumun struvit kristalizasyon hızına etkisi görülmektedir. Ayrıca kalsiyum struvitin kristal şekline, büyüklüğüne ve saflığına da etki ettiği rapor edilmiştir.



Şekil 3.9 : Kalsiyumun Hıza Etkisi

Corre' ve diğerleri (2005) farklı Mg:Ca oranlarını kullanarak, sabit karıştırma hızında çöktürme reaksiyonu esnasında belirli zaman aralıkları ile partikül büyüklüğü

ölçümlerinden yararlanarak kalsiyumun struvit katı fazı saflığı üzerine etkisini araştırmışlardır. Söz konusu çalışmada partikül büyüklüğü analizleri SEM (scanning electron microscopy) ile incelenmiştir. Şekil 3.10 Corre ve diğerleri tarafından verilen SEM analizi sonuçlarını göstermektedir. Şekil 3.10'da görüldüğü üzere kalsiyum iyonunun konsantrasyonu arttıkça ortalama kristal büyüklüğünde düşüş meydana gelmektedir. Ortamda kalsiyum iyonunun bulunmaması durumunda struvit kristalleri açıkça belirlenebilmektedir. Kalsiyum iyonun artması ile (Mg:Ca 2:1 olması durumunda) struvitin kristal şekillerinin seçilebilmesinin yanı sıra kristallerin başka bir katı faz ile kaplanmış durumda olduğu belirtilmektedir. Kalsiyum iyonun konsantrasyonunun daha da artması (Mg:Ca 1:1 veya 1:2 olması durumunda) amorf bir yapı oluşmakta ve struvit kristalleri gözlenememektedir. Amorf yapının ne olduğunun incelenmesi için çalışmada Corre ve diğerleri tarafından yürütülen elementel analizler de gerçekleştirilmiştir ve oluşan amorf katı fazın yüksek oranda kalsiyum içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.10 : SEM Analizi Sonuçlarına göre Kalsiyumun Etkisi

Kalsiyumun struvit çöktürmesi kinetiği üzerine etkisini belirlemek amacı ile anaerobik arıtma üzerinde yürütülen bir çalışmada Ca/Mg oranının 3.6 olmasında

struvit oluşumunun azaldığı ve bunun karşın hidroksiapatit oluşumunun arttığı rapor edilmiştir (Battistoni ve diğ., 1999). Salutsky ve diğerleri (1972) magnezyum, fosfat, amonyum iyonlarını içeren atıksu yapısına benzer özelliklere sahip olan sentetik olarak hazırlanmış bir numune üzerinde yürüttükleri çalışmada kalsiyumun olmadığı durumda fosfat geri kazanımının pH'ya bağlı olduğunu ve oluşan katı fazın büyük oranda struvit olduğunu, kalsiyumun varlığında ise çöken katı fazın bünyesinde struvitin yanı sıra kalsiyum fosfatın da bulunduğunu rapor etmişlerdir.

Bir diğer yabancı iyon etkisi, alkali pH'larda genellikle struvit kristallerinin negatif yüke sahip olması nedeni ile kristal yüzeyde pozitif yüklü iyonik türlerin adsorbsiyonu olarak verilmektedir. Yüzeğe yabancı iyonların adsorbsiyonu özellikle kristal büyüme engelleyici yönde rol oynamaktadır (Anrade ve Schulling, 1999).

Struviti oluşturacak iyonlardan birinin ortamda mevcut olan diğer bir iyon ile kompleks oluşturması da struvit oluşumunu olumsuz yönde etkileyen bir diğer faktördür. Kompleks oluşumu aynı zamanda atıksularda struvit çöktürmesi üzerine yapılan çalışmalarda teorik olarak hesaplanan ile uygulamada elde edilen fosfor gideriminin aynı olmamasının nedeni olarak verilmektedir (Nelson ve diğerleri, 2003). Verimdeki fark, genellikle atıksu içinde bulunabilen organik ligandların magnezyum ile birleşerek kompleks oluşturabilmesi ve bu nedenle serbest magnezyumun iyonunun aktivitesinin düşmesine sebep olması ile izah edilmektedir.

Su veya atıksu içindeki yabancı iyonlar kristal kafes yapısı içinde yer değiştirmeye de sebep olabilmektedir. Mn, Fe, Zn, Cu, Co ve Cd gibi iki değerlikli serbest metal iyonları oda sıcaklığında struvitin kristal yapısı içindeki Mg^{2+} ile yer değiştirebildiği belirtilmektedir (Andrade ve Schulling 1999). Aynı şekilde, NH_4^+ iyonlarının K, Rb ve Tl serbest metal iyonları ile yer değiştirmesinin de mümkün olabildiği de ortaya konmaktadır. Potasyum bulunması durumunda, oluşum hızı struvite göre daha hızlı gerçekleşen K-struvit olarak adlandırılan $KMgPO_4$ oluşumu söz konusu olabilmektedir (Koutsoukos ve diğ., 2000).

İnorganik ve organik tuzları içeren çözeltilerde, iyonik gücün artması ile struvit çözünürlüğü artmaktadır. Dolayısı ile struvit çöktürmesinin oluşum potansiyeli düşmektedir. Ancak ortak iyon etkisinin olması durumunda struvit çözünürlüğü azalabilmektedir. Örnek olarak amonyum hidroksil tuzunun ilave edilmesi ile struvit çözünürlüğü azalmaktadır (Andrade ve Schulling, 1999).

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2SO_4 , NaCl , KCl ve K_2SO_4 tuzlarının struvit çöktürmesine olan etkilerinin incelenmesi sonucunda, çözelti içindeki tuzların konsantrasyonuna da bağlı olarak struvit çöktürmesini olumsuz yönde etkiledikleri ortaya konmaktadır (Andrade ve Schulling 1999). Struvit çöktürmesine en az etki eden tuzun sodyum klorür olduğu da rapor edilmiştir.

Molibdat (MoO_4^{2-}) ve oksalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) anyonları içeren tuzlar daha kolay çözünebilir formda olmalarından dolayı kompleks oluşturarak struvit oluşumunu engelledikleri belirtilmektedir. Örnek olarak molibdat iyonu ortofosfat ile birleşerek molibdo-fosforik asit kompleksinin oluşturabilmektedir. Kuvvetli asit ve zayıf bazların struvit çözünürlüğünü arttırdığı belirtilmektedir (Borgerding, 1972).

Kofina ve arkadaşları (2003) yürüttükleri çalışmada iyonize olan karboksil grubu içeren malonik asidin yüksek konsantrasyonlarda bulunması durumunda dahi struvit kristalizasyonu üzerinde inhibitör etkisi göstermediğini rapor etmişlerdir.

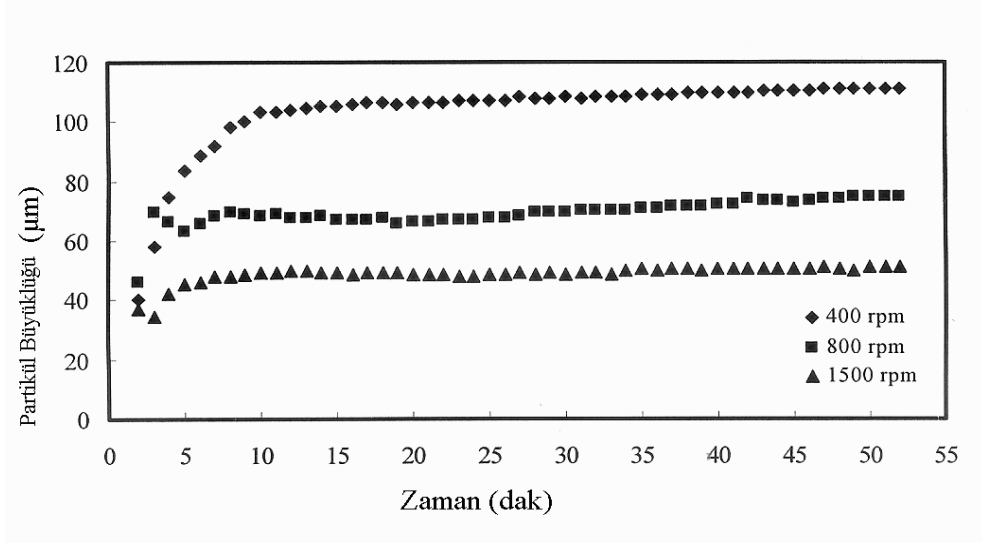
Ortamda magnezyum iyonları ile birleşerek, kompleks bileşikler oluşturan maddeler aşırı doygunlukta düşüşe sebep olarak struvit oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir (Doyle ve Parsons, 2003). NTA, EDTA ve asetil aseton, sodyum hidrojen difosfat ve sodyum polifosfat bu tür maddelere örnek olarak verilmektedir. EDTA'nın struvit çöktürme potansiyelini en fazla azaltan organik ligand olduğu ileri sürülmektedir. Ayrıca ortamda Ciba's Alcyl A64, Nalco's L-9401, Stockhausen's Polystabil KWS ve Lignotech's Kelig 4000 gibi inhibitörlerin bulunması da struvit çöktürmesi üzerine olumsuz etki etmektedir. İnhibitörlerin varlığı çöktürme hızında gecikmeye sebep olmaktadır. Bu gecikmenin inhibitörün konsantrasyonuna bağlı olduğu belirtilmektedir (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1998).

Ortamdaki yabancı iyonlar, reaksiyon hızını yavaşlatıcı yönde rol oynamaktadır. Meydana gelen bu yavaşlatma sonucunda endüksiyon periyodu uzamaktadır.

Yabancı iyonlar kristal yüzeye adsorbe olarak yüzeydeki basamakların ilerlemesini yavaşlatabilmekte veya kinkler arasındaki uzaklıkların artmasına sebep olabilmektedir. Bu durumda kristal büyüme hızında azalma meydana gelmektedir. Büyüme için olan aktif sitelere adsorbsiyonun olması artan yabancı iyon konsantrasyonu ile artış göstermektedir.

3.3.5 Karıştırma şiddetinin etkisi

Kristal büyümenin gerçekleşebilmesi için öncelikle gerekli olan birimlerin, magnezyum, amonyum ve fosfat iyonlarının oluşan struvit çekirdeklerine taşınımları gerekmektedir. Taşınım sınırlarının aşılması için de sisteme enerji girişi olmalıdır. Sisteme verilmesi gereken bu enerji karıştırma ile sağlanmaktadır. Enerji girişi ile büyüyen kristallerin çevresindeki sınır tabakaları arasındaki konsantrasyon gradyanları azalmaktadır. Böylelikle struvit kristallerinin büyüme hızında ve bunun sonucunda struvit kristallerinin büyüklüğünde artış gözlenmektedir. Şekil 3.11 karıştırmanın partikül büyüklüğü üzerindeki etkisinin göstermektedir.



Şekil 3.11 : Karıştırmanın Partikül Büyüklüğü Üzerindeki Etkisi (Kabdaşlı ve diğ., 2004).

Ayrıca karıştırma ile homojen bir dağılım elde edildiğinden lokal aşırı doygunlukların önüne geçilmektedir. Karıştırmanın bir diğer etkisi de, sebep olduğu CO₂ çıkışı nedeni ile pH'da meydana gelen artma olarak verilebilmektedir (Ohlinger ve diğ., 1998).

3.3.6 Karıştırma süresinin etkisi

Nelson ve diğerleri (2003) yürüttükleri çalışmada karıştırma süresinin struvit çöktürmesi üzerine etkisini incelemiştirlerdir. Bu amaç doğrultusunda struviti oluşturan iyonların giderim yüzdesi belirlenmiştir (Tablo 3.4). Tablo 3.4'den de görüldüğü üzere reaksiyon süresinin artması, giderim yüzdelerinde önemli ölçüde bir artışa

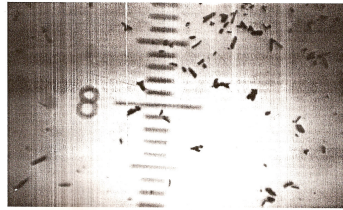
sebepe olmamaktadır. Bu durum, struvit kristallerinin belirli koşullar altında homojen olarak oluştuğunu ve çekirdeklenmenin hızla geliştiğini göstermektedir.

Çelen ve Türker (2001)'de yaptıkları çalışmada struvit ile amonyum iyonunun giderimini zamana bağlı olarak incelemiştir. Bu çalışmada reaksiyon devam ettikçe struvit ile amonyum iyonundaki azalmanın devam ettiği vurgulanmıştır.

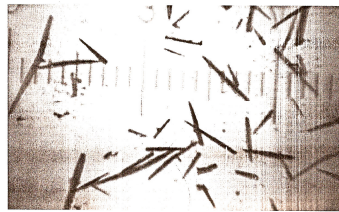
Tablo 3.4: Süreye Bağlı Olarak İyonların Giderim Yüzdeleri

Zaman (dakika)	Mg ²⁺ giderim (%)	NH ₄ ⁺ giderim (%)	PO ₄ ³⁻ giderim (%)
1	91	49	87
60	96	55	95
180	95	51	91

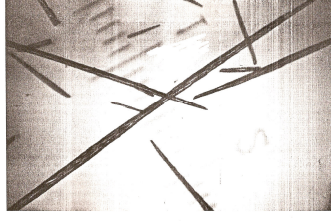
Artan reaksiyon süresi, kristalin uzunluğunda artışa sebep olmaktadır (Nelson ve diğerleri 2003). Reaksiyon süresinin 1 dakika olması durumunda kristalin uzunluğu (büyüklüğü) 0.1 mm, 60 dakika için kristal büyüklük 0.8 mm, 180 dakika boyunca karıştırmanın devam etmesi sonucunda ise kristal büyüklüğün 3 mm olduğu rapor edilmiştir. (Şekil 3.12 – 3.14). Şekil 3.12 – 3.14'den görüldüğü üzere reaksiyon süresi arttıkça struvit kristallerinin boyları uzamaktadır.



Şekil 3.12 : 1 dakika sonundaki kristal uzunluğu(0.1 mm)



Şekil 3.13 : 60 dakika sonundaki kristal uzunluğu(0.8 mm)



Şekil 3.14 : 180 dakika sonundaki kristal uzunluğu (3 mm)

3.3.7 Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın struvit çöktürmesi üzerine olan etkisi çöktürmenin gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Sıcaklığın 0 °C'den 20 °C'ye yükselmesi ile struvit çözünürlüğünün de arttığı belirtilmektedir (Borgerding ve diğ., 1974 ve Schulze–Rettmer, 1991). Ancak Borgerding ve diğerleri (1972) bu sıcaklığın üstündeki değerler için struvit çözünürlüğünün artan sıcaklık ile azaldığını ifade etmesine rağmen, literatürde 20 °C'den yüksek sıcaklık değerlerinde çözünürlüğün değişim göstermediği şeklinde de bilgiler yer almaktadır (Durrant ve diğ., 1999). Maekawa ve diğerleri (1995) ise struvit çöktürmesi için optimum sıcaklığı 25 °C olarak rapor etmişlerdir. Webb ve Ho (1992), yaptıkları çalışmada en yüksek struvit çözünürlüğüne 30 °C'de ulaşılacağını belirtmişlerdir.

Burns ve Finlayson (1982) 25 °C ve 38 °C yürüttükleri deneysel çalışmada sıcaklığın struvit çözünürlüğü üzerindeki etkisini incelemişler ve 38°C'deki struvit çözünürlüğünün 25 °C'ye göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

Webb (1986), 0-80 °C sıcaklık aralığında yürüttüğü çalışmada artan sıcaklık ile struvit çözünürlüğünün arttığını belirtmiştir.

Ivancic ve diğerleri (2001), yaptıkları çalışmalarında 25 °C ve 37 °C struvit çözünürlük çarpımlarını hesaplamışlardır. Bu değerler 25 °C sıcaklık için $pKs^0 = 13.359 \pm 0.284$, 37 °C sıcaklık için 13.269 ± 0.113 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre sıcaklık arttıkça çözünürlüğün arttığı rapor edilmiştir.

Burns ve Finlayson (1982) tarafından değişik sıcaklıklar için hesaplanan struvitin çözünürlük çarpım değerlerini Tablo 3.5 de verilmiştir.

Tablo 3.5: Sıcaklığa Bağlı Olarak Çözünürlük Çarpımı Değerleri

Sıcaklık (°C)	pK _{sp}
25	13.12
35	12.97
38	12.94
45	12.84

3.3.8 Çözelti vasıtalarının dozajı

Magnezyum, amonyum, fosfat iyonları 1:1:1 stokiyometrik oranda birleşerek struviti meydana getirmektedir. Literatürde söz konusu stokiyometrik oranın altında ve üstünde dozajların yapılması ile magnezyum, amonyum, fosfat iyonlarının miktarlarının struvit kristalizasyonunda etkisi belirlenmiştir. Beal ve diğerleri (1999) yaptıkları çalışmada 0.25:1, 0.65:1 ve 1.1:1 Mg:P oranlarını kullanarak struvit çöktürmesi uygulaması ile fosfor giderimini araştırmışlardır. Çalışmada stokiyometrik dozdan fazla magnezyum ilavesi durumunda fosfor gideriminin arttığı belirlenmiştir. Ancak belirli bir dozajın üstünde magnezyum konsantrasyonundaki artışın fosfor giderimini arttırmadığı da söz konusu çalışmada rapor edilmiştir. Bu neden ile maksimum fosfor gideriminin sağlanması için gerekli olan dozajlar incelenmiştir. Söz konusu giderim magnezyum dozajının fosfor dozajına oranı ile tespit edilmiştir. Mg:P dozajlarının oranı farklı kaynaklara göre değişim gösterebilmektedir. Örnek olarak maksimum fosfor giderimi için magnezyum, fosfor dozajlarının oranı Maekawa ve diğerleri (1995) tarafından 1.5 olarak verilmiştir. Burns ve diğerleri (2001) tarafından ise 1.6 olarak vermişlerdir. Münch ve Barr (2001) tarafından da 1.3 olarak verilmiştir.

Nelson ve diğerleri (2003) ise çalışmalarında struvit çöktürmesinin verimini arttırmak için magnezyumun, ve amonyumun, toplam fosfor konsantrasyonun sırası ile 9.6 ve 0.5 katı dozda ilave edilmesini öngörmüşlerdir.

Stratful ve diğerleri (2000) fazla miktarda struvit oluşumun gözlenebilmesi için konsantrasyonların artırılması gerektiğini ileri sürmüşlerdir. Bu amaçla N/P/Mg için sırası ile 3, 5 ve 7 stokiyometrik faktörlerin kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Stratful ve diğeri (2000) ve Wang ve diğeri (2005) amonyumun stokiometrik dozdan fazla ilave edilmesi durumunda struvitin saflığının arttığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda yapılan çalışmalar sonucunda aşırı amonyumun pH'yı kontrol etmede de yararlı olduğu belirtilmiştir.

Çoğu atıksu akımlarında struviti oluşturan iyonlardan magnezyum genellikle azot ve fosfora göre daha düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu neden ile magnezyum struvit için sınırlayıcı iyon olarak gösterilmektedir (Rensburg ve diğ. 2003). Dolayısıyla ile struvit çöktürmesi gerçekleştirirken magnezyumun konsantrasyonunun sınırlayıcı olmasından dolayı kimi zaman magnezyum ilavesine gereksinim duyulmaktadır (Demirer ve diğeri, 2005).

3.4 Struvitin Kontrolü Üzerine Yapılan Çalışmalar

Jet yıkama, asit ile yıkama, ısı ile temizleme struvit birikiminin olduğu yerlerde bu oluşumun giderilmesi amacı ile gerçekleştirilen işlemlere örnek olarak verilebilmektedir (Stratful ve diğ., 2001). Isı ile temizleme boruların plastik olan kısımlarında sorun yaratmaktadır. Asit ile yıkama struvit birikiminin giderilmesinde başarı ile kullanılmaktadır. Ancak kompleks ve zaman alıcı olmasından dolayı pek tercih edilmemektedir. Diğer yandan struvit oluşumunu engellemek de pahalı ve zordur. Struvit oluşumunu engellemek için atıksu arıtma tesislerinde anaerobik çamur çürütme öncesinde ve sonrasında yumuşatma prosesinin yapılması, demir klorür klorit eklenerek fosforun çözünemeyen forma dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılması yada ikinci çıkış suyu ile çürütülmüş çamuru seyreltmek alınabilecek önlemler arasında gösterilebilmektedir. Bunun yanı sıra çok ekstrem durumlar için tesisin yeniden dizayn edilmesi de diğer bir önlem olarak verilmektedir.

Struvit oluşumunu engellemek için en etkin kontrol yöntemleri, aşırı doygunluk şartlarını gidermektir (Ohlinger ve diğ., 1999). Bunun için çözeltiyi seyreltmek ve pH'yı asidifikasyon ile düşürmek en etkili olanlardandır. Struviti oluşturan iyonların konsantrasyonlarından birini düşürmek de struvit oluşum potansiyelinin önemli ölçüde azaltmaktadır.

Birikimi önlemek veya minimize etmek bakım ihtiyaçlarını azaltmaktadır ve ekipmanların ömrünü arttırmaktadır. Birikimi azaltmak için alınabilecek önlemler

karişim enerjisini azaltmak, türbülansı azaltmak, pürüzsüz yüzeylere sahip yapı malzemeleri kullanmak olarak sıralanabilmektedir

Buchanan (1994), çalışmasında struvitin kimyasal kontrol yöntemini üç farklı kategoride incelemektedir. Bu amaç doğrultusunda kullanılan kimyasal maddeler çözünürlüğü etkilemek, kristalin büyüme mekanizmasının değişmesine sebep olmak ve dispers gibi davranmaktadır. Bu alışmada Millsperse 956 olarak adlandırılan ürününün, struvit oluşumunu engelleyen en etkili kimyasal ürün olduğu belirtilmektedir. Millsperse 956, sodyum heksametafosfat içermektedir. Sodyum heksametafosfat magnezyum iyonları ile zayıf kompleks türler oluşturarak struvit oluşumunu engellemektedir.

Doyle ve Parsons (2003) ise struvit birikiminin engellenmesi için pek fazla bir yöntem olmadığını rapor etmişlerdir. Bunlardan demir (3+) iyonlarının dozajlanması ile fosfat iyonlarının uzaklaştırılması en basit ve bilinen yöntem olarak verilmiştir. Ancak bu uygulamanın büyük miktarlarda çamur oluşumuna neden olduğu ve ayrıca eklenen demir mol başına giderilen fosfat konsantrasyonunun az olduğu belirtilmiştir. Mamais ve diğerleri (1994) FeCl₃ ilavesi ile Fe(PO₄).8H₂O oluşmasının sağlayarak struvit oluşumunu engellemişlerdir.

Doyle ve Parsons (2003) struvit kontrollnn NTA, EDTA, asetil aseton, sodyum hidrojen difosfat ve sodyum polifosfat gibi kompleks oluşturabilecek maddelerin eklenmesi ile de sağlanabileceğini belirtmişlerdir. En uygun kimyasal maddenin EDTA olduğunu ve var olan oluşumu gidermek için de EDTA: magnezyum molar oranın 2:1'den daha büyük bir değer alması gerektiğini rapor etmişlerdir.

Ohlinger ve diğerleri (2000) inhibisyon ile struvit oluşumunun tamamen engellenmediğini sadece struvit hızının azaltıldığını belirtmişlerdir. Kimyasalların ilave edilmesi ile maliyette bir artış meydana geldiğini ve inhibitörlerin struvit oluşumunu kompleks yapıcı kimyasal maddeler kadar etkilemediği ileri sürülmüştür.

3.5 Struvit Kinetiği zerine Yapılan alışmalar

Literatürde struvitin kristalizasyon kinetiği hakkında sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda struvitin kristalizasyonu için önerilen kinetik ifadeler aşağıda verilmiştir.

Smith (2001) alışmasında struvit oluşum reaksiyonundan;



hareketle kristal büyüme hızını;

$$\frac{dX}{dt} = k[\text{Mg}^{2+}]^a[\text{NH}_4^+]^b[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^c \quad (3.15)$$

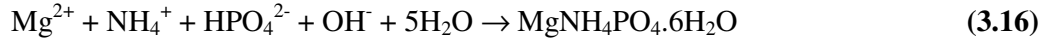
olarak ifade etmiştir. Burada;

X: oluşan struvit miktarı (mol/l)

a, b, c: magnezyum, amonyum, fosfata bağlı olan reaksiyon dereceleri

k: hız sabiti

olarak verilmektedir. Yoshino ve diğerleri (2003) struvit oluşum reaksiyonunu;



olarak ifade etmişler ve struvitin kristal büyüme hızı için;

$$\frac{dX}{dt} = k[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-] \quad (3.17)$$

kinetik ifadesini kullanmışlardır. Eşitlik (3.17) amonyum iyonu konsantrasyonu, magnezyum ve fosfat iyonları konsantrasyonlarına göre çok yüksek olduğunda;

$$\frac{dX}{dt} = k_2[\text{Mg}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}] \quad (3.18)$$

şeklinde düzenlenmektedir.

Nelson ve diğerleri (2003) yürüttükleri çalışmada anaerobik lagün çıkış sularında, pH 7.5-9.5 aralığında ve Mg:P oranlarının 1:1 ile 1.6:1 olması durumlarına göre struvit kristalizasyon kinetiğini incelemişlerdir. Söz konusu çalışmada kinetik fosfora bağlı olarak modellenmiştir. Bu çalışmada zamana bağlı olarak ölçülen fosfor konsantrasyon değerleri kullanılarak struvitin kristal büyüme hız sabitleri hesaplanmıştır. Struvitin kristal büyüme hızı;

$$-\frac{dC}{dt} = k(C - C_{\text{denge}}) \quad (3.19)$$

olarak ifade edilmiştir. Bu çalışmada struvitin kristal büyümesinin birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı belirtilmiştir. Denklem (3.19)'un lineerleştirilmesi ile

$$\ln(C - C_{\text{denge}}) = -kt + \ln(C_0 - C_{\text{denge}}) \quad (3.20)$$

elde edilmektedir. Burada,

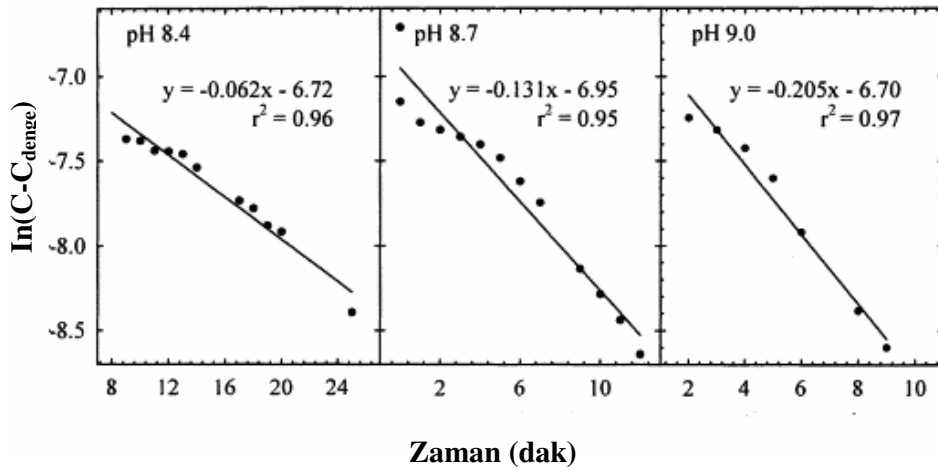
C_0 : başlangıç fosfat konsantrasyonu (mg/L)

C : t anındaki fosfat iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_{denge} : denge durumundaki fosfat konsantrasyonu (mg/L)

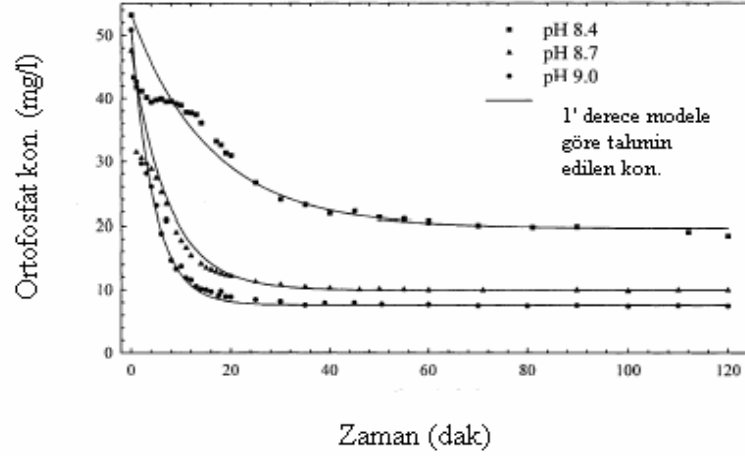
olarak verilmektedir.

Şekil 3.15 ile struvit kristal büyümesinin birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyumu gösterilmiştir.



Şekil 3.15 : Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği

Nelson ve diğerleri (2003) tarafından önerilen kinetik modelin deneysel verilere uyumu ise Şekil 3.16'da verilmiştir. Şekil 3.16 incelendiğinde önerilen bu modelin ilk 20 dakikalık zaman diliminde deneysel sonuçlara uyumun çok iyi olmadığı ancak bu süre sonundan başlayarak teorik model ile deney verilerinin üst üste düştüğü söylenebilmektedir.



Şekil 3.16 : Fosfor Miktarlarındaki Değişim

Battistoni ve diğerleri (1999) ise akışkan yataklı reaktör içinde meydana gelen struvit kristalizasyonu için farklı kinetik bir ifade önermişlerdir.

$$\frac{dC}{dt} = KC^2 \quad (3.21)$$

olarak tanımlanan farklı kinetik bir ifade önermişlerdir. Denklem (3.21)'de, K bir sabit olup; birimi $m^3/(\text{mol sn})$ dir. Bu ikinci derecede reaksiyon kinetiğinin diferansiyeli alındığında;

$$\frac{1}{C - C_f} - \frac{1}{C_0 - C_f} = K - RT \quad (3.22)$$

eşitliği elde edilmektedir. Burada,

RT : reaksiyon süresi

C_0 : fosfatın başlangıç konsantrasyonu

C_f : son (çıkış) fosfat konsantrasyonu

olarak tanımlanmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Deneysel Çalışmanın Planlanması

Deneysel çalışmada aşırı doygunluğun ve sistemde mevcut olan yabancı iyonların struvit kristalizasyon kinetiği üzerine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneylerde $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ içeren numuneler sentetik olarak hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanmasında amonyağa stokiyometrik (N/Mg/P: 1/1/1 mol bazında) magnezyum ve fosfor dozajları kullanılmıştır.

Struvitin aşırı doygunluğu pH'nın bir fonksiyonu olduğundan diğer bir ifade ile aynı başlangıç amonyak konsantrasyonlarında struvit oluşturan iyonların konsantrasyonları pH'ya bağlı değişim göstererek artan pH ile aşırı doygunlukta da artış meydana geldiğinden deneysel çalışmanın tek bir pH değerinde ve pH 9'da yürütülmesi planlanmıştır. pH'nın 9 seçilmesindeki bir diğer önemli faktör Koutsoukos ve Bouropoulos (2000) tarafından yürütülen çalışmada rapor edildiği üzere artan pH ile struvit partiküllerinin zeta potansiyelinde meydana gelen artıştır. Zira bu çalışmada pH 9.5–10 aralığında artan pH ile struvit partiküllerinin yoğun bir negatif yüzey yükü ile yüklendiği ve 10.5'un üstünde ise prosesin flokülasyon mekanizması ile yürütüldüğü belirtilmiştir. Bu bilgiler ve Bölüm 3'de verilen literatür değerlendirmesi ışığında bu çalışma çerçevesinde gerçekleştirilen kristalizasyon deneylerinin yürütüldüğü pH değeri, amonyağın sıyırılma olasılığını ortadan kaldırmak amacıyla da, struvit çöktürmesinin optimum pH aralığı içine düşen ve flokülasyonu teşvik etmeyecek bir değer olduğu düşünülen pH 9 olarak seçilmiştir. Struvit katı fazının oluşumu esnasında sistemde H^+ protonu açığa çıkacağından hareket ile aşırı doygunluğun struvit kristalizasyonu üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla ilk aşama denemeler pH kontrolsüz gerçekleştirilmiştir. Ancak 80 dakika reaksiyon süresinde pH'da meydana gelen bir birimlik azalmalar nedeniyle deney sonunda oluşan katı fazda bir miktar çözünmeler söz konusu olmuştur. Aynı zamanda reaksiyon esnasında pH'nın sürekli olarak azalması ve dolayısıyla oluşan katı fazda çözünmeler meydana gelmesi nedeniyle bir denge konsantrasyonunun elde edilmemesi fizik olarak anlamlı bir kinetik değerlendirme yapılmasını zorlaştırmıştır. Bu sonuçlardan hareket ile struvitin kristalizasyon deneylerinin pH kontrollü bir düzende yapılma ihtiyacı saptanmıştır. Dolayısı ile söz konusu deneylerin pH kontrollü düzende yürütülmesine karar verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında zamana karşı alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen absorpsiyon okumaları ile struvitin endüksiyon periyodunun belirlenmesi ve ortofosfat analizleri ile de kristal büyümesi kinetiğinin incelenmesi planlanmıştır.

Farklı başlangıç amonyak konsantrasyonlarında sentetik olarak hazırlanan numuneler üzerinde yürütülen kristalizasyon deneyleri ile aşırı doymuşluğun struvitin endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneylerde en yüksek başlangıç amonyak konsantrasyonu, evsel atıksularda sık rastlanabilen amonyak konsantrasyonunu temsil etmek üzere 2.5 mM (35 mg NH₃-N /L) olarak seçilmiştir. Yukarıda da belirtildiği üzere deneysel çalışmanın stokiometrik magnezyum ve fosfor dozajlarında gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Bu durumda ilave edilen magnezyum nedeni ile pMg: 2.6 olarak elde edilmektedir. Koutsoukos ve Bouropoulos (2000) tarafından pH 9.7 de struvitin izoelektrik noktası pMg: 1.75 olarak rapor edilmiştir. Söz konusu çalışmaya göre 1.75 den büyük pMg değerlerinde struvit partikülleri negatif yüzey yükler ile 1.75 in altındaki pMg değerlerin de ise pozitif yüzey yükleri ile yüklenmektedir. Bu çalışmada kullanılan 2.56 mM başlangıç amonyak konsantrasyonunda pMg: 2.6 olduğundan negatif yüzey yüklü struvit partiküllerinin oluşturulması açısından emniyetli tarafta kalınmıştır.

Aşırı doymuşluğun struvit kristalizasyonu üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışma daha düşük aşırı doymuşlukları temsil etmek üzere 30 mg NH₃-N/L (2.14 mM), 25 mg NH₃-N /L (1.79 mM), 20 mg NH₃-N /L (1.43 mM) başlangıç amonyak konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.

Ortamda mevcut olan inorganik ve organik anyon ve/veya katyonların struvitin endüksiyon ve kristal büyümesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmada kullanılan yabancı iyonların seçimi sık rastlanılabilmeye ve yüksek konsantrasyonlarda bulunabilme kriterleri baz alınarak yapılmıştır. Söz konusu kriterler çerçevesinde, evsel atıksuların bünyesinde yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen sodyum, klorür ve sülfat bu çalışmada inorganik formdaki yabancı iyonlara örnek teşkil etmek üzere seçilmiştir. Organik formdaki iyonlara örnek teşkil etmek üzere ise bünyesinde iyonlaşabilen karboksil grubu bulunduran, zayıf kompleks yapma kabiliyetine sahip ve struvit probleminin sıkça karşılaşıldığı ortamlardan biri olan anaerobik arıtma ünitelerinde proses esnasında üretilen asetik asit seçilmiş ve deneysel çalışma sözü edilen inorganik ve organik formdaki yabancı

iyonları geniş bir konsantrasyon aralığında yürütülmüştür. Yabancı iyonların struvit kristalizasyonu üzerine etkileri makul bir doyumluk oranında (35 mg NH₃-N /L), stokiyometrik magnezyum, fosfat dozajında ve pH 9 da pH kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.

4.2 Sistem Tanımları

Yukarıdaki planlama çerçevesinde bu çalışmada kullanılan sistemlerin tanımlamaları Tablo 4.1 de verilmiştir. Bu tabloda yer alan Set A dışındaki tüm deney setleri pH kontrollü bir düzende yürütülmüştür.

Tablo 4.1: Sistem Tanımları

Set	N	Mg	P	Na	Cl	SO ₄	CH ₃ COOH
A	√	√	√	√	√	-	-
B	√	√	√	√	√	-	-
C	√	√	√	√	√	-	-
D	√	√	√	√	√	√	-
E	√	√	√	√	-	√	-
F	√	√	√	√	√	-	√

Tablo 4.1’de tanımlanan Set A ve B ile aşırı doyumluğun struvitin endüksiyon periyodu ve kristal büyümesine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu setler artan başlangıç amonyak konsantrasyonları ile aşırı doyumluğun arttığı sistemler olarak tasarlanmıştır. Söz konusu sistemlerde klorür girişi çöktürme vasıtası olarak MgCl₂.6H₂O kullanımı ve sodyum girişi ise pH ayarı nedeni ile gerçekleştirilmiştir.

Set C, D, E ve F sistemlerinin tasarımı ile yabancı iyonların ortama ilavesi sonucunda struvitin endüksiyon periyodu ve kristal büyümesinde meydana gelecek etkilerin ortaya konması amaçlanmıştır. Set E dışındaki tüm setlerde magnezyum kaynağı olarak MgCl₂.6H₂O kullanılmıştır. Set E ortamda klorür iyonlarının bulunmadığı durumu temsil etmek üzere planlandığından bu seri deneylerde magnezyum kaynağı olarak MgSO₄.7H₂O kullanılmıştır. Artan sodyum ve klorür iyonlarının struvit kristalizasyon kinetiği üzerine etkisini incelemek amacı ile Set C,

sülfat iyonlarının sodyum ve klorür iyonları ile birlikte bulunması durumunu temsil etmek üzere de Set D tasarlanmıştır. Asetik asidin struvitin endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine etkisini belirlemek için de Set F serinde asetik asidin farklı konsantrasyonları sisteme ilave edilmiştir.

4.3 Deneysel Çalışma Düzeni

4.3.1 Materyal ve metot

Struvit kristalizasyonu deneyleri 2 L'lik cam beherlerde ve kapalı sistem koşullarını yansıtmak ve CO₂ girişini engellemek üzere bir streç ile kaplanarak gerçekleştirilmiştir.

Kristalizasyon prosesinde karıştırma şiddetinin kristalizasyon kinetiği üzerinde rol oynayan önemli faktörlerden biri olması nedeni ile deneyler sabit bir karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı ile yapılmıştır.

Deneysel çalışmada başlangıç pH ayarlamaları ve kristalizasyon sırasındaki pH takipleri 0.001 duyarlılıklı Orion marka 720 model pHmetre ile gerçekleştirmiştir. pH kontrollü düzende gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri sırasında pH kontrolü için Schott marka Titroline model otomatik titratör kullanılmıştır. Absorbans ve ortofosfat konsantrasyonu ölçümleri Pharmacia marka 520A model spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan tüm çözeltiler CO₂'i sıyrılmış distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Bu kalitede distile su elde etmek amacı ile distile su üretilir üretilmez kaynatma işlemine tabi tutulmuş ve CO₂'i sıyrıldıktan sonra hemen hava geçirmez kapaklı şişelere aktarılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Söz konusu distile su Sartorius marka Arium 611 model distile su cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalar, NH₄H₂PO₄, MgCl₂.6H₂O ve MgSO₄.7H₂O stok çözeltileri kullanılarak hazırlanan sentetik numuneler üzerinde yürütülmüştür. Stok çözeltiler hazırlandıktan sonra 0.2 µ Sartorius marka selüloz asetat membran filtrelerden süzölmüş ve standardize edilmiştir. pH ayarlamaları standardize edilmiş 1, 0.1 ve 0.002 N NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Endüksiyon periyodunun belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen absorban okumalarında kullanılan numuneler ucu oldukça geniş olan otomatik pipet vasıtası ile alınmıştır. Kristal büyüme kinetiğinin belirlenmesi amacı ile yürütülen deneyler için alınan numuneler 0.2 Sartorius marka selüloz asetat membran şırınga filtrelerden süzülür süzülmez hiç bekletilmeden ortofosfat okumaları için renklendirilmiştir. Denge konsantrasyonlarının belirlenmesi amacı ile yürütülen analizler 0.2 µ Sartorius marka selüloz asetat membran filtrelerden Millipore süzme düzeni kullanılarak süzülen numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin tümü analitik saflıktadır.

Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm yöntemler Standard Methods (1998)'a uygun olarak yapılmıştır.

4.3.2 Deneyin yürütülüşü

Struvitin kristalizasyon deneylerinde kullanılan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ stok çözeltisinden seyreltiğinde istenilen sonuç amonyak konsantrasyonuna ulaşılacak miktar alınıp yaklaşık 400 ml distile suya ilave edildikten sonra bu çözeltinin pH'sı karışımın başlangıç pH'sı 9 olacak şekilde ayarlanmış ve bu çözelti 500 ml'ye distile su ile tamamlanmıştır. Aynı işlemler N/P/Mg: 1/1/1 stokiyometrik oranı sağlanacak şekilde magnezyum stok çözeltisi için de tekrarlandıktan sonra hazırlanan iki çözelti ani olarak karıştırılmıştır. Absorbans okumaları ve ortofosfat ölçümleri için zamana karşı numuneler Bölüm 4.3.1 de anlatıldığı şekilde alınmıştır.

Yabancı iyonların struvit kristalizasyon kinetiği üzerine etkilerini belirlemek amacı ile yürütülen deney setlerinde NaCl ve Na_2SO_4 ulaşılacak istenilen miktarları katı olarak tartılıp pH ayarı yapılmadan önce magnezyum içeren numuneye ilave edilmiştir. NaCl kullanılmadan önce 103 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Asetik asit ile yürütülen deneylerde ise asetik asit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ içeren numuneye ilave edilmiştir. Söz konusu numunenin pH'sının 6 değerinden daha düşük bir değer alması asetik asit kaybına neden olmaktadır. Bu sebep ile asetik asidin ilavesi esnasında numunenin pH'sının 6'dan daha düşük bir değer almaması sağlanmıştır.

Bu deneysel çalışma kapsamında tasarlanan sistemler ve bunların konsantrasyonları Tablo 4.2'de topluca verilmiştir. Yabancı iyonların endüksiyon periyodu ve kristal büyüme üzerine etkilerinin belirlenmesinde daha anlamlı bir karşılaştırmanın

yapılabilmesi için, sistemde bulunan yabancı iyonların konsantrasyonları mek/L olarak ifade edilmiştir.

Tablo 4.2: Sistem Bileşenlerinin Konsantrasyonları

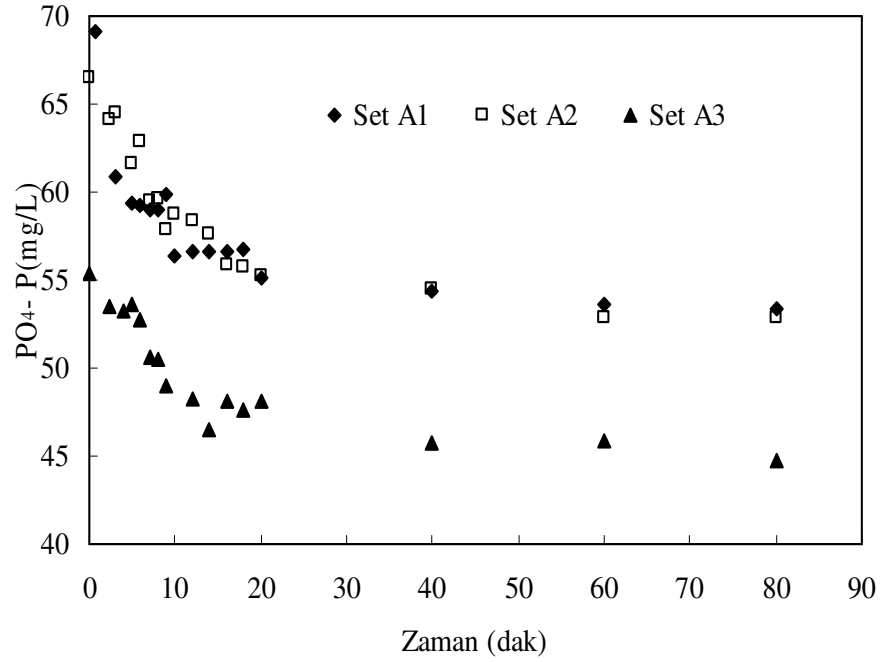
Set	Konsantrasyon (mmol/L)			Konsantrasyon (mek/L)			
	N	Mg	P	Na	Cl	SO ₄	CH ₃ COOH
A1	2.5	2.5	2.5	3.32	5.13	-	-
A2	2.14	2.14	2.14	2.84	4.30	-	-
A3	1.79	1.79	1.79	3.01	3.58	-	-
B1	2.5	2.5	2.5	14.25	5.13	-	-
B2	2.14	2.14	2.14	12.52	4.30	-	-
B3	1.79	1.79	1.79	8.31	3.58	-	-
B4	1.43	1.43	1.43	5.97	2.86	-	-
C1	2.5	2.5	2.5	20.67	12.61	-	-
C2	2.5	2.5	2.5	33.64	27.52	-	-
C3	2.5	2.5	2.5	41.57	37.35	-	-
C4	2.5	2.5	2.5	91.14	84.48	-	-
C5	2.5	2.5	2.5	130.52	126.22	-	-
D1	2.5	2.5	2.5	22.72	5.13	10.98	-
D2	2.5	2.5	2.5	31.47	5.13	18.36	-
D3	2.5	2.5	2.5	40.98	5.13	26.26	-
D4	2.5	2.5	2.5	51.92	5.13	42.16	-
D5	2.5	2.5	2.5	90.12	5.13	81.38	-
D6	2.5	2.5	2.5	127.47	5.13	122.31	-
E1	2.5	2.5	2.5	12.15	-	5.12	-
E2	2.5	2.5	2.5	40.41	-	26.48	-
E3	2.5	2.5	2.5	108.91	-	82.18	-
E4	2.5	2.5	2.5	131.04	-	127.43	-
E5	2.5	2.5	2.5	160.29	-	123.54	-
F1	2.5	2.5	2.5	19.88	5.13	-	2.5
F2	2.5	2.5	2.5	23.43	5.13	-	5
F3	2.5	2.5	2.5	36.44	5.13	-	10

4.4 Deneysel Çalışma Sonuçları ve Değerlendirme

4.4.1 Struvitin endüksiyon periyodunun belirlenmesi

4.4.1.1 Aşırı doygunluğun struvitin endüksiyon periyodu üzerine etkisi

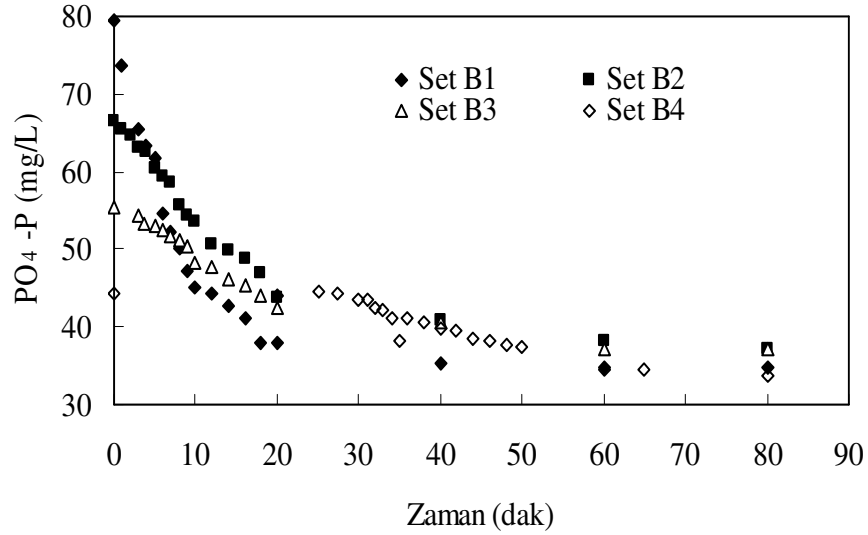
Aşırı doygunluğun struvitin kristalizasyonu üzerine etkisini belirlemek üzere pH kontrolsüz düzende farklı başlangıç amonyak konsantrasyonlarında yürütülen deneylerde zamana karşı ölçülen ortofosfat konsantrasyonları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Bu deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar ise EK A da kapsamlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.1 : Set A’da Zamana Karşı Ortofosfat Konsantrasyonların Değişimi

35 mg N/L başlangıç amonyak içeren numune üzerinde yürütülen denemede 80 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 9.13’den 8.00’e düşmüştür. Bu deneyde çıkış amonyak konsantrasyonu 28 mg N/L olarak ölçülmüştür. 30 mg N/L başlangıç amonyak konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneyde ise reaksiyon süresi sonunda amonyak konsantrasyonu 24 mg N/L’e düşürülmüş ve pH da 0.92 birimlik (8.97 - 8.05) azalma meydana gelmiştir. 25 mg N/L başlangıç amonyak konsantrasyonu ile yürütülen denemede de çıkış amonyak konsantrasyonu 20 mg N/L olarak ölçülmüş olup; pH’da da yine yaklaşık bir birimlik düşüş söz konusu olmuştur.

Set A serisinin pH kontrollü düzende tekrarı olarak planlanan Set B deneylerinde ortofosfat konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Bu deney seti sonuçları EK B de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 4.2 : Set B’de Ortofosfat Konsantrasyonların Zaman Bağlı Olarak Değişimi

35 mg N/L başlangıç amonyak konsantrasyonu içeren Set B2 numunesi ile yürütülen kristalizasyon deneyinde 20 dakika sonrasında ortofosfat konsantrasyonunda, pratik olarak değişimin olmamasından hareket ile kristal büyümesi adımının 20 dakikalık bir zaman diliminde sonlandığı söylenebilmektedir. Bu zaman diliminde 79 mg P/L başlangıç ortofosfat konsantrasyonu kinetik değerlendirmede denge konsantrasyonu olarak kullanılan 37.8 mg P/L e düşmüştür. 30 mg N/L ve altındaki başlangıç amonyak konsantrasyonlu numuneler üzerinde yürütülen deneylerde ise denge konsantrasyonlarına 60 dakikalık bir zaman periyodunda ulaşılmıştır. Bu zaman dilimi sonundaki ortofosfat konsantrasyonu 30 mg N/L ve 25 mg N/L için 37 mg P/L ve 20 mg N/L için ise 34 mg P/L olarak ölçülmüş ve kinetik değerlendirmede bu denge konsantrasyonları esas alınmıştır.

pH kontrolsüz düzende, aşırı doygunluğun struvitin endüksiyon periyodu üzerine etkisini belirlemek amacı ile farklı giriş amonyak konsantrasyonlarında başlatılan Set A denemelerinde belirlenen endüksiyon periyotları Tablo 4.3 de verilmiştir. Bu tablo aynı zamanda Set A serisinin pH kontrollü düzende tekrarı olan Set B deneylerinde tayin edilen endüksiyon periyotlarını da içermektedir.

Tablo 4.3: Farklı Başlangıç Amonyak Konsantrasyonundaki Numuneler için Endüksiyon Periyodları

Set	τ	Başlangıç		
		pH	NH ₃ - N	
A1	37"	9.13	35 mg/L	2.5 mmol/L
A2	2' 28"	8.97	30 mg/L	2.14 mmol/L
A3	4' 09"	9.13	25 mg/L	1.79 mmol/L
B1	52"	9.00	35 mg/L	2.5 mmol/L
B2	2' 01"	9.02	30 mg/L	2.14 mmol/L
B3	3' 58"	9.1	25 mg/L	1.79 mmol/L
B4	27' 46"	9.01	20 mg/L	1.43 mmol/L

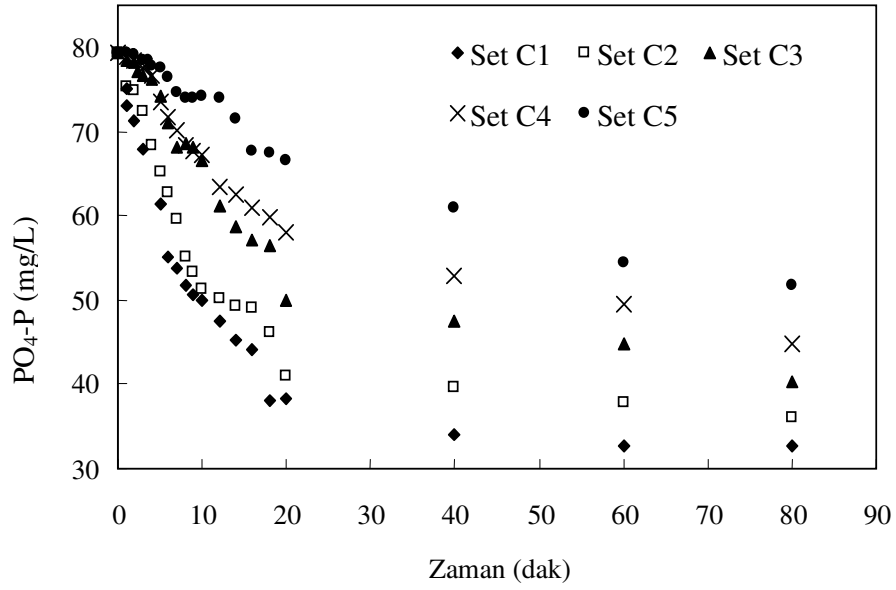
Aynı başlangıç amonyak konsantrasyonlarına sahip A1 ve B2 seti için belirlenen endüksiyon periyodları karşılaştırıldığında bu zaman dilimlerinin birbirinden farklı olduğu Tablo 4.3'den de görülmektedir. A1 seti için B1'e göre daha kısa endüksiyon periyodunun gözlenmiş olması başlangıç pH'larındaki fark ile izah edilebilmektedir. Zira endüksiyon periyodu daha kısa olan A1 seti pH 9.13'de başlatılmış iken endüksiyon periyodu daha uzun olan B1 setinin başlangıç pH'sı 9.00 olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla pH'daki 0.13 birimlik azalmanın endüksiyon periyodunda yaklaşık 1.5 katlık artışa sebep olmuştur. Başlangıç pH değerleri arasında 0.05 birimlik farkın olduğu A2 ve B2 setlerinde elde edilen endüksiyon periyotları karşılaştırıldığında ise başlangıç pH'sı küçük olan A2 setinde 27 saniyelik gecikmenin olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan aynı giriş amonyak konsantrasyonlarında artan pH ile aşırı doymunluğun artması nedeni ile struvitin endüksiyon periyodunun kısaldığı görüşü doğrulanmaktadır. Endüksiyon periyotları açısından her bir set kendi içinde değerlendirildiğinde, artan başlangıç amonyak konsantrasyonları ile struvitin endüksiyon periyodunun kısaldığı görülmektedir. Diğer bir ifade ile aşırı doymunluktaki azalmanın struvitin endüksiyon periyodunun geciktirici yönde bir etkiye yol açtığı söylenebilmektedir. Aşırı doymunluğun struvitin endüksiyon periyodu üzerine bu etkisi bir kontrol deneyi olarak çok yararlı olduğu ortaya çıkan B4 setinde belirgin olarak görülmektedir. 20 mg N/l başlangıç

amonyak konsantrasyonlu numune ile yürütülen bu denemede endüksiyon periyodu 27 dakika 46 saniye olarak tayin edilmiştir. Oysa ki aynı başlangıç pH'sında 35 mgN/L giriş amonyak konsantrasyonunu ile yürütülen B1 setinde endüksiyon periyodu 52 saniye olarak belirlenmiştir. 15 mg N/L'lik amonyak konsantrasyon farkı (B1-B4 setleri) endüksiyon periyotları arasında 28 katlık bir değişime yol açmıştır. Benzer değerlendirme başlangıç pH'ları pratik olarak birbirine eşit ve başlangıç amonyak konsantrasyonu arasındaki fark 5 mg N/L olan B1 (35 mg N/L) ve B2 (30 mg N/L) setleri için yapıldığında; amonyak konsantrasyonunda 5 mg N/L'lik bir düşüş ile endüksiyon periyodunda 2.3 katlık bir artışın meydana geldiği görülmektedir. 5 mg N/L'lik başlangıç amonyak konsantrasyonu farkı olan B3 ve B4 setlerinin endüksiyon periyodlarında ise 7 katlık bir değişim söz konusudur. Yapılan bu değerlendirme aşırı doygunluğun endüksiyon periyodu ile üstel bir değişimini işaret etmektedir. Bu görüş Kofina ve Koutsoukos (2003) ve Koutsoukos ve arkadaşları (2003) tarafından yürütülen çalışmalardan elde edilen sonuçları ile desteklenmektedir.

4.4.1.2 Yabancı iyonların struvitin endüksiyon periyoduna etkisi

Sodyum ve klorürün struvit kristalizasyonu üzerine etkisini belirlemek amacı ile 35 mg N/L başlangıç amonyak konsantrasyonunda, pH 9'da pH kontrollü düzende farklı NaCl konsantrasyonlarında yürütülen deneyler esnasında (Set C) zamana bağlı olarak ölçülen ortofosfat konsantrasyonları Şekil 4.3 ile gösterilmektedir. EK C ise Set C'de elde edilen sonuçları kapsamaktadır.

Tablo 4.4 ise Set C'de reaksiyon sonucunda ulaşılan ve kinetik değerlendirmede esas alınan denge konsantrasyonlarını içermektedir.

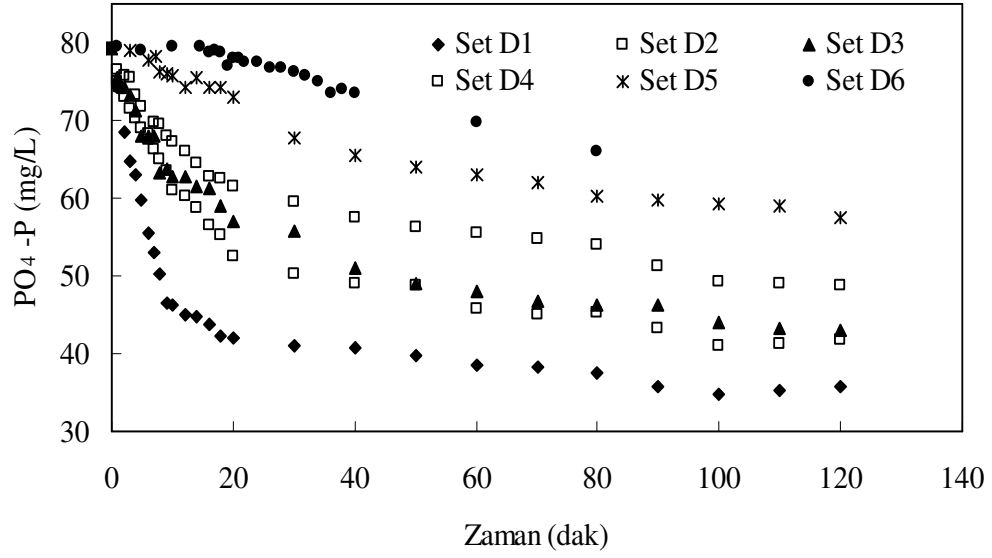


Şekil 4.3 : Set C’de Ortofosfat Konsantrasyonlarının Zamana Bağlı Olarak Değişimi

Tablo 4.4: Set C Deneyleri için Denge Konsantrasyonları

SET C	NH ₃ -N		PO ₄ -P		Mg (mg /L)	
	mg N/L	mmol/L	mg P /L	mmol/L	mg /L	mmol/L
C1	14.1	1.01	38.2	1.23	25.5	1.05
C2	14.9	1.07	40.3	1.30	30.0	1.23
C3	16.9	1.21	47.4	1.53	34.2	1.41
C4	19.0	1.36	49.5	1.60	36.1	1.48
C5	22.6	1.61	51.8	1.67	42.7	1.76

Sodyum, klorür ve sülfatın birlikte bulunmaları durumunu karakterize etmek üzere, 35 mg N/L başlangıç amonyak konsantrasyonunda, pH 9’da sabit klorür (182 mg/L; 5.13 mek/L) ve farklı Na₂SO₄ konsantrasyonlarında yürütülen denemelerde (Set D) ölçülen ortofosfat konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi Şekil 4.4’de verilmiştir. EK D’de ise bu deneylerden elde edilen sonuçlar listelenmiştir.



Şekil 4.4 : Set D’de Ortofosfat Konsantrasyonlarının Zamana Bağlı Olarak Değişimi

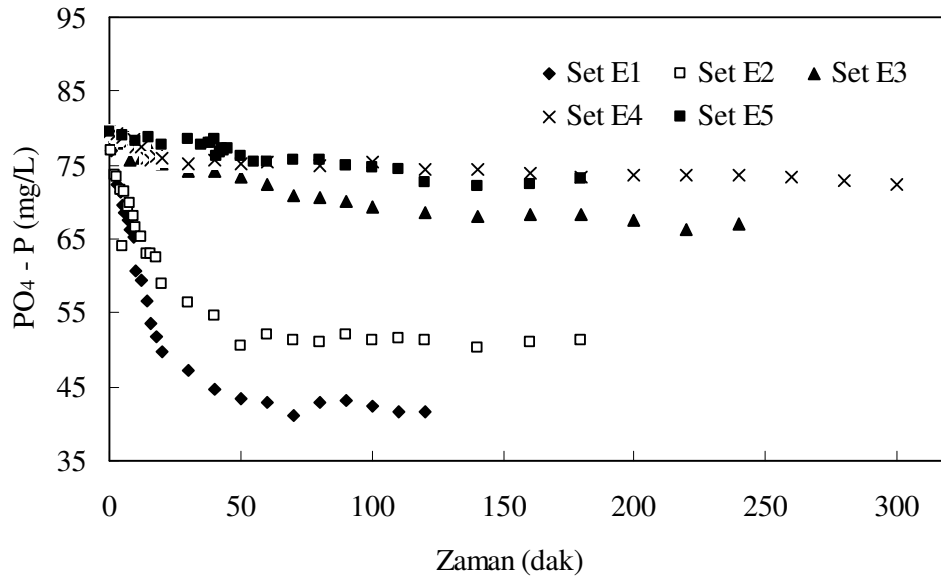
120 dakika sürdürülen D seti kristalizasyon deneylerinde ulaşılan ve kinetik değerlendirmeye baz alınan denge konsantrasyonları Tablo 4.5’de görülmektedir.

Tablo 4.5: Set D Deneyleri için Denge Konsantrasyonları

Set D	NH ₃ -N		PO ₄ -P		Mg	
	mg N /L	mmol/L	mg P /L	mmol/L	mg /L	mmol/L
D1	14.9	1.07	38.5	1.24	29.3	1.21
D2	17.3	1.23	45.3	1.46	33.5	1.38
D3	18.4	1.31	46.4	1.50	33.6	1.38
D4	20.4	1.46	48.9	1.58	40.9	1.68
D5	24.4	1.74	57.4	1.85	46.9	1.93
D6	29.2	2.08	65.9	2.13	58.1	2.39

Sodyum ve sülfatın birlikte bulunmaları (sistemde klorürün bulunmaması) durumunu temsil etmek üzere 35 mg N/L başlangıç amonyak konsantrasyonunda, pH 9’da ve farklı başlangıç Na₂SO₄ konsantrasyonlarında yürütülen deneylerde (Set E) zamana bağlı olarak ortofosfat konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler Şekil 4.5’de

görülmektedir. EK E ise Set E’de elde edilen tüm deney verilerini kapsamaktadır.



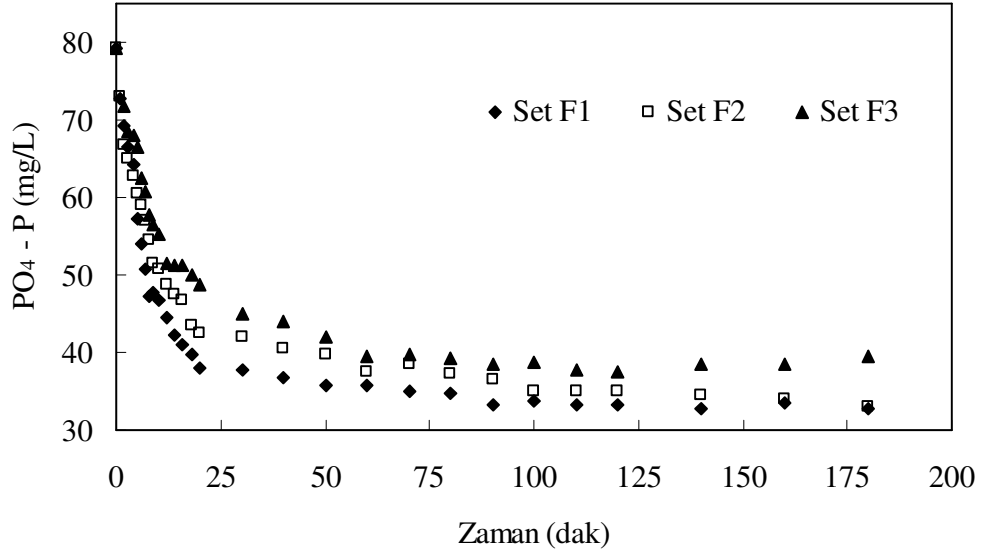
Şekil 4.5 : Set E’de Ortofosfat Konsantrasyonlarının Zamana Olarak Bağlı Değişimi

180 dakika sürdürülen E seti kristalizasyon deneylerinde ulaşılan ve kinetik değerlendirmeye esas alınan denge konsantrasyonları Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6: Set E Deneyleri için Denge Konsantrasyonları

Set E	NH ₃ -N		PO ₄ -P		Mg	
	mg N /L	mmol/L	mg P /L	mmol/L	mg /L	mmol/L
E1	18.0	1.29	41.5	1.34	43.2	1.78
E2	22.0	1.57	51.4	1.66	42.2	1.74
E3	27.8	1.98	66.9	2.16	56.6	2.32
E4	30.5	2.18	73.1	2.36	59.1	2.43
E5	31.65	2.26	72.3	2.33	60.8	2.50

Organik formdaki yabancı iyonlara örnek teşkil etmek üzere farklı başlangıç konsantrasyonlarda asetik asit içeren numuneler üzerinde yürütülen kristalizasyon denemelerinde (Set F) ortofosfat konsantrasyonunun süreye bağlı değişimi Şekil 4.6 ile verilmiştir. EK F ise bu deney setinden elde edilen sonuçları içermektedir.



Şekil 4.6 : Set F’de Ortofosfat Konsantrasyonlarının Zamana Bağlı Olarak Değişimi

Asetik asidin struvit kristalizasyonu üzerine etkilerinin belirlendiği bu sette (Set F) kinetik hesaplamalarda kullanılan ortofosfat konsantrasyonları sırası ile Set F1 için 35.5 mg P/L, Set F2 için 37.4 mg P/L ve son olarak F3 seti için 39.4 mg P/L olarak kabul edilmiştir. F1 seti için belirlenen değer deney sırasında 50, 60 ve 70inci dakikalarda ölçülen ortofosfat konsantrasyonlarının ortalamasını, Set F2 de kabul değer ise 60, 70, 80 ve 90ıncı dakikalardaki ortofosfat konsantrasyonlarının ortalamasını ifade etmektedir.

Ortamda bulunabilecek inorganik ve organik formdaki iyonların struvitin endüksiyon periyodu üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışmada incelenen sistemlerde tayin edilen endüksiyon periyotları mukayese amacı ile Tablo 4.7’de topluca listelenmiştir.

Tablo 4.7: Yabancı İyonların Mevcudiyetinde Struvitin Endüksiyon Periyodu

SET		τ	Na (mek/L)	Cl (mek/L)	SO ₄ (mek/L)	CH ₃ COOH (mek/L)
C	C1	1'12"	20.67	12.61	-	-
	C2	2'	33.64	27.52	-	-
	C3	2' 3"	41.57	37.35	-	-
	C4	3' 26"	91.14	84.48	-	-
	C5	3' 56"	130.52	126.22	-	-
D	D1	1' 01"	22.72	5.13	10.98	-
	D2	1' 36"	31.47	5.13	18.36	-
	D3	1' 56"	40.98	5.13	26.26	-
	D4	3' 05"	51.92	5.13	42.16	-
	D5	7' 24"	90.12	5.13	81.38	-
	D6	14' 47"	127.47	5.13	122.31	-
E	E1	57"	12.15	-	5.12	-
	E2	1'	40.41	-	26.48	-
	E3	7'	108.91	-	82.18	-
	E4	35' 46"	131.04	-	127.43	-
	E5	26'30"	160.29	-	123.54	-
F	F1	55"	19.88	5.13	-	2.5
	F2	1' 06"	23.43	5.13	-	5
	F3	1' 27"	36.44	5.13	-	10

İncelenen sistemlerde mevcut olan anyonlardan bağımsız olarak bir değerlendirme yapıldığından E4 ve E5 seti dışındaki tüm setlerde artan sodyum konsantrasyonları ile struvitin endüksiyon periyodunda bir gecikme meydana geldiği söylenebilmektedir. Bu durumda anyonların struvitin endüksiyon periyodu üzerine

etkisini değerlendirebilmek için en anlamlı yol eşit veya yakın sodyum konsantrasyonlarında anyon bazında karşılaştırma yapılmasıdır. C1 ve D1 setlerinde elde edilen endüksiyon periyodları birbiri ile karşılaştırıldığında daha yüksek sodyum konsantrasyonuna sahip D1 setinde daha kısa endüksiyon periyoduna sahip olduğu Tablo 4.7'den de görülmektedir. C1 setindeki klorürün (C1; Cl: 12.61 mek/L) bir kısmı sülfat iyonları ile yer değiştirmesinin (D1; Cl: 5.13 mek/L ve SO₄: 10.98 mek/L) endüksiyon periyodunu kısaltıcı yönde rol oynadığı söylenebilmektedir. Sülfat iyonlarının bu rolü C2 ve D2 setlerinin karşılaştırılması ile daha iyi gözlenebilmektedir. Yine klorür iyonlarının sülfat iyonları ile yer değiştirdiği D2 setinde endüksiyon periyodu ($\tau(C2)$: 2', $\tau(D2)$: 1'36") daha kısa bir zaman dilimi olarak belirlenmiştir. C3, D3 ve E2 setlerinde endüksiyon periyotları sırası ile $\tau(C3)$: 2'3", $\tau(D3)$: 1' 56", $\tau(E2)$: 1' olarak saptanmıştır. Bu değerlerden de görüldüğü üzere klorür iyonlarının ortamda bulunmaması durumunu yansıtan E2 seti en kısa endüksiyon periyoduna sahip denemedir. Söz konusu numune 26.48 mek/L sülfat içermektedir. Bu sülfatın ekivalen konsantrasyonu D3 setinde kullanılan sülfatın ekivalen konsantrasyonuna pratik olarak eşit kabul edildiğinde, aynı başlangıç sodyum konsantrasyonlarına sahip D3 setinde E2 setine göre daha uzun bir endüksiyon periyodu elde edilmiş olmasından hareket ile klorür iyonlarının, bünyesinde 1270 mg/L (26.5 mek/L)'ye kadar sülfat bulunduran sistemlerde endüksiyon periyodunu geciktirici yönde rol oynadığı görüşü kuvvet kazanmaktadır.

İncelenen bu çalışma koşullarında, klorürün struvitin endüksiyon periyodunu geciktirici yöndeki bu etkisi bünyesinde yaklaşık 3900 mg/L (82 mek/L) setlerde tam tersine dönmektedir. D5 ve C4 setleri bu duruma örnek olarak verilebilmektedir. D5 setinde, bünyesinde sülfat içermeyen C4 setine nazaran daha uzun endüksiyon periyodlarının elde edilmiştir. Bu noktadan hareket ile 3900 mg/L ve bunun üstündeki konsantrasyonlarda sülfat içeren numunelerde (bu çalışma kapsamında ele alınan koşullarda) sülfatın struvitin endüksiyon periyodunu klorüre nazaran daha fazla etkilediği görüşüne varılmaktadır. Bu görüş C5, D6, E4 setlerinden elde edilen endüksiyon periyodları ile de desteklenmektedir. Pratik olarak birbirine eşit sodyum, sülfat ve klorür ekivalen konsantrasyonlarında yürütülen C5(τ : 3'56") ve E4(τ : 35'46") endüksiyon periyotları birbiri ile karşılaştırıldığında incelenen deney koşullarında sülfatın struvitin endüksiyon periyodunu yaklaşık 10 kat arttırıcı yönde rol oynadığı kolaylık ile ifade edilebilmektedir. Bu sonuç aynı zamanda D6 setinde

elde edilen endüksiyon periyodları ile de desteklenmektedir. Zira D6 ve E4 setleri sodyum konsantrasyonlarının birbirine çok yakın olduğu kabul edildiğinde, sülfattaki 5 mek/L lik artışın endüksiyon periyodunda yaklaşık 3 kat gecikmeye neden olduğu Tablo 4.7'den de görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlardaki sülfatın struvitin endüksiyon periyodu üzerine bu etkisi sodyum konsantrasyonları arasındaki farkın 30 mek/L olduğu E4 ve E5 setlerinde de kendini göstermektedir. Zira sülfat konsantrasyonunda 4 mek/L artışın söz konusu olduğu E5 setinde E4 setine göre yaklaşık 1.5 kat daha uzun endüksiyon periyodu elde edilmiştir. Bu durum ile de değerlendirmenin başlangıcında yer alan “ artan sodyum konsantrasyonları ile struvitin endüksiyon periyodunda bir gecikme meydana geldiği” sonucuna aykırı düşen E4 ve E5 setlerindeki farklı eğilimin sebebi izah edilebilmektedir. Sodyum ve sülfatın birlikte bulunması durumunda struvitin endüksiyon periyodu üzerinde sülfat iyonları sodyum iyonlarına nazaran daha etkin ve sodyumun etkisini azaltıcı yönde rol oynayabilmektedir. Ancak iki set deney datasının karşılaştırılması ile bu görüşe varıldığından, söz konusu etkinin daha belirgin bir şekilde tanımlanabilmesi için bu görüşün bir deneysel çalışma ile desteklenme ihtiyacı söz konusudur.

Ortamda inorganik formda yabancı iyonların bulunmasını karakterize etmek amacı ile kurgulanan bu deneysel çalışmadan elde edilen endüksiyon periyodları için genel bir değerlendirme yapıldığında, artan sodyum konsantrasyonları ile endüksiyon periyodunda bir gecikme meydana geldiği, bununla birlikte sodyuma eşlik eden anyonun da struvitin endüksiyon periyodu üzerinde önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmaktadır. Çalışma koşullarında ortamda 90 mek/L ve daha düşük sodyum konsantrasyonlarının bulunması durumunda artan klorür iyonlarının sülfat iyonlarına nazaran endüksiyon periyodunu daha fazla geciktirdiği ifade edilebilmektedir. Bu eşik ve üzerindeki sodyum konsantrasyonlarında söz konusu etkinin tam tersine döndüğü söylenebilmektedir. Söz konusu eşik sodyum konsantrasyonuna kadar artan sülfat iyonlarının endüksiyon periyodu üzerine etkisi oldukça sınırlı bir şekilde gözlenirken, 90 mek/L'nin üzerinde sodyum konsantrasyonlarında artan sülfat iyonlarının endüksiyon periyodunu geciktirici yöndeki rolleri oldukça ciddi boyutlarda kendini hissettirmektedir. Bu oluşuma neden olan mekanizma tam olarak izah edilememek ile birlikte iyon taşınımı ile ilgili bir faktörün etkili olabileceği düşünülmektedir.

Organik formdaki iyonların struvitin endüksiyon periyodu üzerine etkisini belirlemek amacı ile artan asetik asit konsantrasyonu ile yürütülen denemelerden elde edilen sonuçlar kendi içinde değerlendirilmiştir. Yapılan bu değerlendirme çerçevesinde pH 9'da pratik olarak tamamına yakın kısmının iyonlaşarak asetat iyonu formunda bulunan asetik asit konsantrasyonlarındaki artış struvitin endüksiyon periyotlarında bir gecikmeye neden olduğu söylenebilmektedir. Ancak bu çalışma koşulları altında belirlenen gecikme asetik asit konsantrasyonun 150 mg/L'den (2.5 mek/L) 300 mg/L'ye (5 mek/L) çıkartılması durumunda 15 saniye ve asetik asit için uygulamada rastlanılan oldukça yüksek bir konsantrasyon olan 600 mg/L'ye (10 mek/L) arttırılması halinde ise 32 saniye olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu deney sonuçlarından hareket ile 600 mg/L'ye kadar artan asetik asit konsantrasyonlarının struvitin endüksiyon periyodu üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

4.4.2 Struvitin kristal büyümesinin incelenmesi ve kinetik değerlendirme

Bölüm 3'deki literatür bilgilerinden görüldüğü üzere pH 8.5'da ve 0.15 M NaCl konsantrasyonunda yürütülen tek bir çalışmada struvitin kristal büyümesi için iyonların difüzyon ile taşınımı mekanizmasının hız limitasyonlu adım olduğu kabul edilmiştir. Bu kabule dayandırılarak kristal büyüme kinetiği için ikinci derece reaksiyon kinetiği ifadesinin kullanımı önerilmiştir. (Bouropoulos ve Koutsoukos, 2000). Bu konuda literatürde yer alan diğer bir çalışmada ise iyonların difüzyon ile taşınımının sınırlayıcı olmadığı ifade edilmiştir. Struvitin kristal büyümesinin konsantrasyon gradyanı ile orantılı birikim nedeni ile gerçekleştiği kabulü yapılmıştır. Bu kabule göre de struvit kristal büyümesi

$$\ln \left(\frac{C - C_{denge}}{C_o - C_{denge}} \right) = -kt \quad (4.1)$$

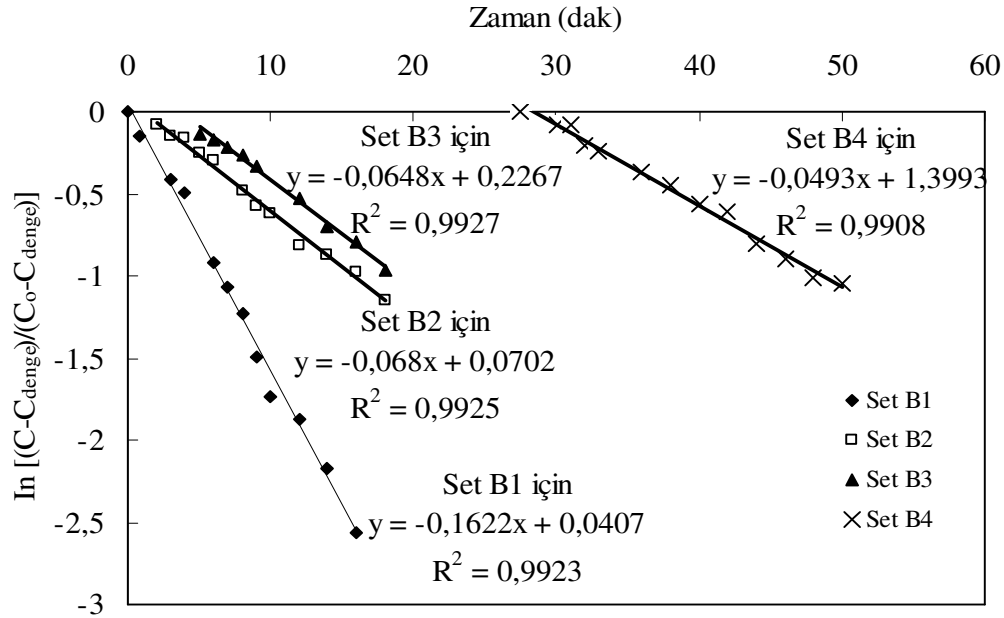
birinci derece reaksiyon kinetiği ile ifade edilmiştir (Nelson ve diğ., 2003 ve Gunn ve Murthy, 1971).

Bu inceleme çerçevesinde başlangıç amonyak konsantrasyonlarının düşük olması nedeni ile kristal büyümesinde difüzyon ile taşınımın hız kısıtlayıcı adım olup olmadığını belirlemek amacı ile deneysel çalışmadan elde edilen dataların ilk olarak ikinci derece reaksiyon kinetiğine uyumu araştırılmıştır. Yapılan kontrollerde hem

ikinci derece reaksiyon kinetiğinden elde edilen regrasyon katsayılarının düşük çıktığı hem de hesaplanan hız sabitlerinin fiziksel olarak anlamsız ve kendi içinde tutarsız değerler olduğu görülmüştür. Bu değerlendirme çerçevesinde aşırı doygunluğun, inorganik ve organik formdaki yabancı iyonların struvitin kristal büyümesine etkisi Eşitlik (3.1) olarak verilen birinci derece reaksiyon kinetiğine dayandırılmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.2.1 Aşırı doygunluğun struvitin kristal büyümesi kinetiğine etkisi

Struvitin kristal büyümesinin birinci derece reaksiyon kinetiğine uyumu farklı başlangıç amonyak konsantrasyonlu numuneler üzerinde pH 9'da pH kontrollü düzende yürütülmüş B setinde zaman karşı ölçülen ortofosfat konsantrasyonları kullanılarak araştırılmıştır. Set B dataları kullanılarak x eksenine zaman, y eksenine $\ln[(C-C_{denge})/(C_0 - C_{denge})]$ değerleri yerleştirilerek oluşturulan noktalardan lineer regrasyon yöntemi ile geçirilen doğruların eğimleri (reaksiyon hız sabitleri) ve regrasyon katsayıları Şekil 4.7 verilmiş ve Tablo 4.8'de toplu olarak listelenmiştir.



Şekil 4.7 : B Setindeki Struvit Kristal Büyüme Kinetikleri

Tablo 4.8: Set B için Hız Sabitleri

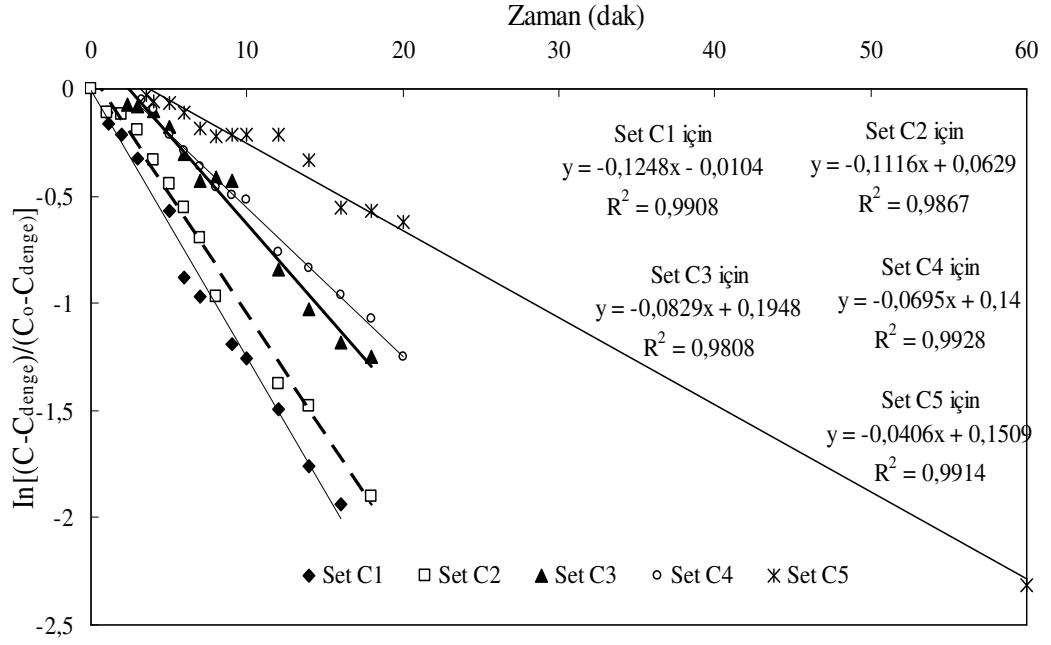
SET	NH ₃ -N (mg/L)	k (dak ⁻¹)	k (saat ⁻¹)	R ²
B1	35	0.1622	9.732	0.993
B2	30	0.068	4.08	0.9925
B3	25	0.0648	3.888	0.993
B4	20	0.0493	2.958	0.991

Tablo 4.8'den görüldüğü üzere farklı başlangıç amonyak konsantrasyonlarında yürütülen B setinden elde edilen sonuçlar birinci derece reaksiyon kinetiğine oldukça mükemmel bir uyum sağlamaktadır. Bu uyumdan yola çıkarak pH 9'da yürütülen struvit kristalizasyonu uygulamalarında kristal büyümesi adımının birinci derece reaksiyon kinetiği ile karakterize edilebileceği sonucuna varılmaktadır. Set B için hız sabitleri karşılaştırıldığında artan aşırı doygunluk ile kristal büyüme hızında bir artışın meydana geldiği söylenebilmektedir.

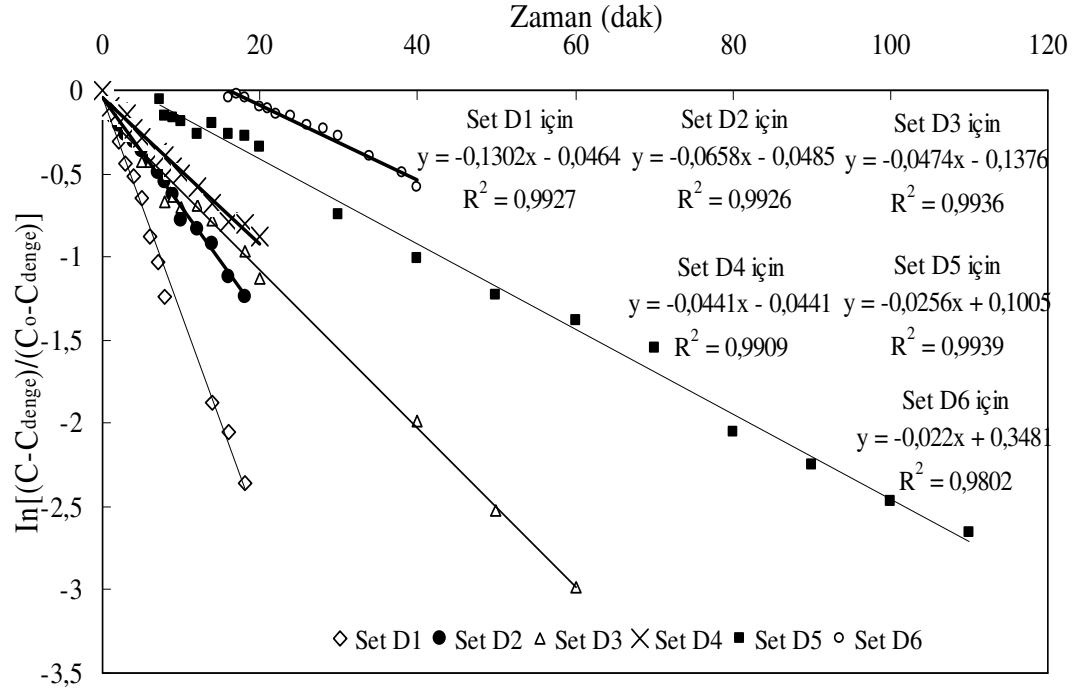
4.4.2.2 Yabancı iyonların struvitin kristal büyümesine etkisi

Ortamda organik ve inorganik yabancı iyonların bulunması halinde struvit kristal büyümesinin birinci derece reaksiyon kinetiğine uyumunu araştırmak üzere lineer regresyon yöntemi kullanılmıştır. Yabancı iyonların sistem içindeki konsantrasyonları 4.4.1.2 bölümünde yer alan Tablo 4.7'de verilmiştir.

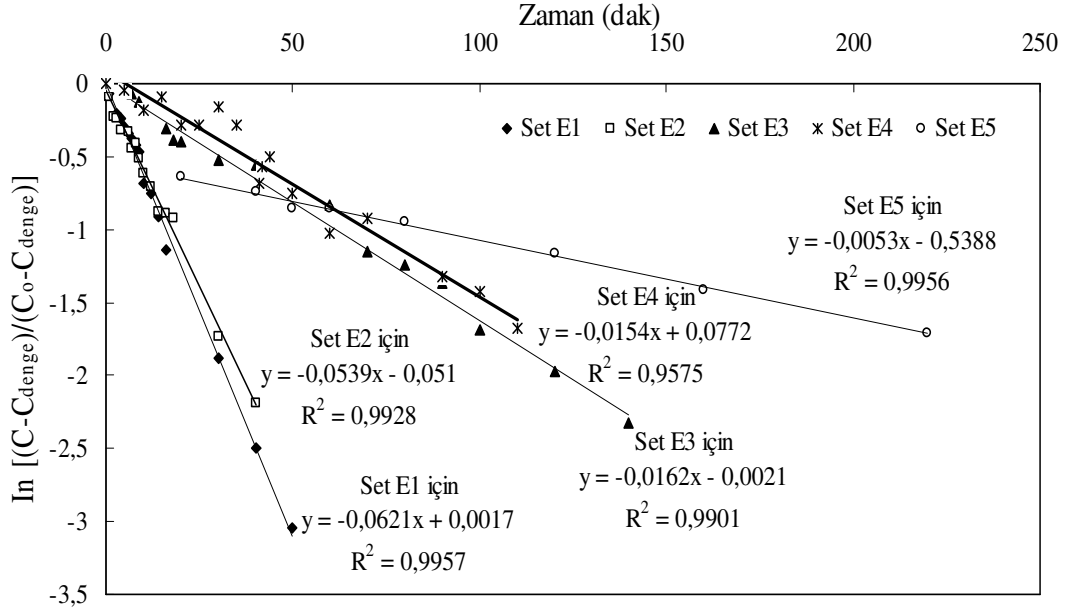
İnorganik yabancı iyonların bulunması durumunu temsil eden C, D, E setlerinde regresyon yönteminin kullanılması ile gerçekleştirilen hesaplamalar sonucu elde edilen hız sabitleri ve regresyon katsayıları sırasıyla Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiş ve Tablo 4.9'da toplu olarak listelenmiştir.



Şekil 4.8 : C Setindeki Struvit Kristal Büyüme Kinetikleri



Şekil 4.9 : Set D'deki Struvit Kristal Büyüme Kinetikleri



Şekil 4.10 : E Setindeki Struvit Kristal Büyüme Kinetikleri

Tablo 4.9: Set C, D,E için Hız Sabitleri

SET	k (dak ⁻¹)	k (saat ⁻¹)	R ²
C1	0.1248	7.488	0.9908
C2	0.1116	6.696	0.09867
C3	0.0829	4.974	0.9808
C4	0.0695	4.17	0.9928
C5	0.0406	2.436	0.9914
D1	0.1302	7.812	0.9927
D2	0.0658	3.948	0.9926
D3	0.0474	2.844	0.9936
D4	0.0441	2.646	0.9909
D5	0.0256	1.536	0.9939
D6	0.022	1.32	0.9802
E1	0.0621	3.726	0.9957
E2	0.0539	3.234	0.9928
E3	0.0162	0.972	0.9901
E4	0.0154	0.924	0.95175
E5	0.0053	0.318	0.9956

Tablo 4.9 incelendiğinde, hesaplanan regresyon katsayılarının 0.99 gibi bire çok yakın değerler olarak elde edilmesinden hareketle bu çalışma koşullarında ele alınan

sistemlerde struvitin kristalizasyonunda kristal büyümesi adımının ortamda yabancı iyon bulunması durumunda da birinci derece reaksiyon kinetiğine mükemmel bir şekilde uyum sağladığı sonucuna varılmaktadır.

Eşit veya birbirine yakın sodyum konsantrasyonlarında, anyon bazında değerlendirme yapıldığında sülfat iyonlarının klorür iyonlarına göre kristal büyüme hızı üzerinde daha önemli bir rol oynadığı söylenebilmektedir. Bu etki C2-D2, C3-D3, C4-D5 ve C5-D6-E4 setleri için hesaplanan kristal büyüme hızlarının karşılaştırılması ile açıkça görülmektedir. Klorürün, bir kısım sülfat ile veya sülfatın tamamı ile yer değiştirdiği bu setlerdeki hızlar ortamda sadece klorür bulunması durumunda elde edilenlerden yaklaşık 2 kat daha küçüktür. Yapılan bu karşılaştırmalar çerçevesinde sülfatın klorüre nazaran kristal büyüme hızını daha azaltıcı yönde rol oynadığı sonucuna varılmaktadır. Klorür iyonlarının struvitin kristal büyümesi adımına etkisi incelendiğinde (C setinden elde edilen hız sabitlerinden hareketle bu çalışma kapsamında ele alınan sistemlerde) artan klorür konsantrasyonu ile kristal büyüme hızının azaldığı sonucuna varılmaktadır. Benzer etki sülfat iyonları içinde söz konusudur.

Organik iyonların struvit kristal büyümesi üzerindeki etkilerinin ortaya konması amacı ile farklı asetik asit konsantrasyonlarında yürütülen F seti deneylerinde regrasyon yönteminin kullanılması elde edilen hesaplamalar sonucundaki hız katsayıları ve regrasyon katsayıları Tablo 4.10'da listelenmiş ve Şekil 4.11 ile verilmiştir. F seti deneylerinin de birinci derecede reaksiyon kinetiğine çok iyi uyum sağlandığı Tablo 4.10'da görülmektedir

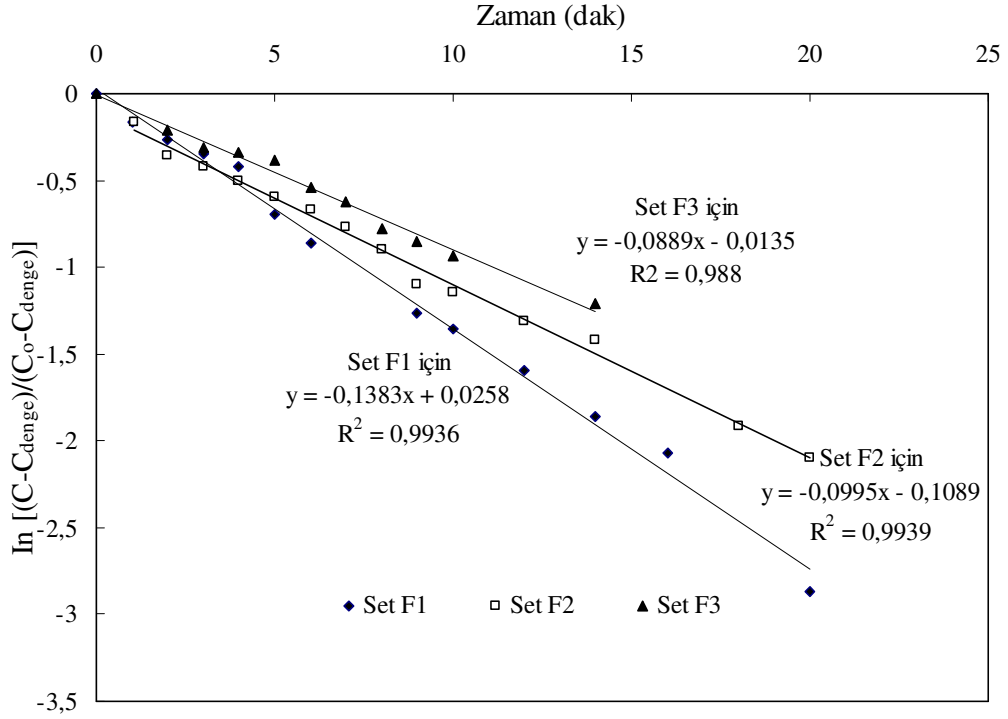
Tablo 4.10: Set F için Hız Sabitleri

Set	k (dak ⁻¹)	k (saat ⁻¹)	R ²
F1	0.1383	8.298	0.9936
F2	0.0995	5.97	0.9939
F3	0.0889	5.334	0.988

Asetik asidin struvitin kristal büyümesi üzerine etkisi incelendiğinde, ortamda asetik asit bulunmaması durumunda (Set B1) daha büyük hız sabiti (0.1622 dak⁻¹) elde edilmesinden hareket ile asetat iyonlarının büyüme hızını yavaşlatıcı yönde rol oynadığı sonucuna varılmaktadır. Artan asetat iyonları kristal büyüme hızını yavaşlatıcı yönde etkilemektedir. Bu durumun yanı sıra söz konusu etkinin klorür ve

sülfat iyonlarından kaynaklanan etki ile karşılaştırılması durumunda kendini daha hafif bir şekilde gösterdiği söylenebilmektedir.

Şekil 4.11 F setinde kristal büyüme kinetik grafiklerini kapsamaktadır.



Şekil 4.11 : Set F'deki Struvit Kristal Büyüme Kinetikleri

Yukarıda yapılan değerlendirmelerden yola çıkarak ortamdaki organik ve inorganik formdaki iyonların artan miktarlarının struvitin kristal büyüme hızını yavaşlatıcı yöndeki etkisine neden olan mekanizma tam olarak izah edilememek ile birlikte negatif yüzey yüküne sahip partiküllerin etrafının yoğun sodyum iyonları ile kuşatılması sonucu kristali oluşturan iyonların bu tabakadan geçişinin güçleştiği görüşü ağırlık kazanmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kimyasal yapısına sahip, beyaz inorganik bir mineral olarak tanımlanmaktadır. Struvit kristalizasyonu hakkında yapılan incelemeler 1960'lı yıllardan başlayarak günümüze kadar uzanmaktadır. Struvit kristalizasyonun araştırılmaya başlanılmasının en önemli sebeplerinden biri atıksu arıtma tesislerinde meydana gelen struvit katı çökeltisinin işletme ve maliyet problemlerine yol açması olarak verilmektedir. Boru, pompa gibi ekipmanlarda struvit katı fazının oluşması ve birikimi ile kesit daralmasının meydana gelmesi bu çökeltinin sebep olduğu işletme problemlerine örnek olarak gösterilmektedir. Yapılan incelemeler doğrultusunda atıksu arıtma tesislerinde struvitin en çok anaerobik çürütücü ekipmanlarında görüldüğü de ayrıca belirtilmektedir.

Yüksek konsantrasyonlarda nutrient içeren atıksu ve arıtma çamurlarına struvit çöktürmesinin uygulanması ile önemli ölçüde amonyak ve fosfor gideriminin sağlanabildiği tespit edilmiştir. Bu durum struvit kristalizasyonun incelenmesinin bir diğer nedeni olarak ifade edilmektedir. Özellikle deri, tekstil ve kok endüstrilerinden, mezbahalardan kaynaklanan atıksularda ve çöp sızıntı sularında struvit çöktürmesi sayesinde yüksek bir yüzde ile amonyak gideriminin sağlandığı literatür araştırılması sonucunda ortaya konabilmektedir.

Struvite göre yüksek aşırı doygunluğa sahip olan atıksu ve arıtma çamurlarında struvit kristalizasyonu hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Böyle bir durumda endüksiyon periyodunun, struvit kristal büyümesinin ya da struvit kristalizasyonuna etki eden parametrelerin belirlenmesi mümkün olmamaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda da struvit kristalizasyonun uygulandığı atıksuları karakteri incelendiğinde genellikle yüksek derecede nutrient içerdiği görülmektedir. Düşük aşırı doygunlukta struvit kristalizasyonu üzerine yapılmış olan araştırma sayısının az olmasından dolayı, literatürde bu konu ile ilgili yeterli bir bilgi birikimine ulaşılamamaktadır. Bu noktadan hareket ile düşük aşırı doygunluklarda, aşırı doygunluğun ve ortamdaki yabancı iyonların struvit endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Farklı aşırı doygunluk

oranlarının belirlenmesinde evsel atıksularda sıkça rastlanılabilen 35 mg N/L (2.5 mek /L) amonyak konsantrasyonu referans alınmıştır. Bu konsantrasyon değerinden yola çıkarak daha düşük aşırı doyumluk oranlarının elde edilmesi için 30 mg N/L (2.14 mek/L), 25 mg N/L (1.79 mek/L), 20 mg N/L (1.43 mek/L) başlangıç amonyak konsantrasyonlarına sahip numuneler kullanılmıştır. Yabancı iyonların seçilmesi esnasında ise struvit kristalizasyonun olduğu ortamlarda en fazla bulunabilen ve yüksek konsantrasyonlarda olma ihtimali yüksek olan inorganik ve organik yabancı iyonlar dikkate alınmıştır. Bu çalışma kapsamında sisteme ilave edilen inorganik yabancı iyonlar sodyum, klorür, sülfat olarak belirlenmiştir. Sodyum ve klorür kaynağı olarak sodyum klorür, sodyum ve sülfat kaynağı olarak sodyum sülfat kullanılmıştır. Ayrıca pH ayarlamalarında kullanılan sodyum hidroksil nedeni ile de sisteme sodyum girişi olmaktadır. Organik yabancı iyonları temsil etmesi için iyonlaşabilen karboksil grubu içeren asetik asit sisteme ilave edilmiştir. Ortama yabancı iyonların ilave edilmesi ile yürütülen deney setlerinde sabit aşırı doyumluk oranında çalışılmıştır. Tüm deneyler sabit başlangıç pH'ında (pH 9) yürütülmüştür.

Bu çalışma kapsamında öncelikle aşırı doyumluğun ve ortamdaki yabancı iyonların struvit endüksiyon periyodu üzerine etkileri incelenmiştir. Aşırı doyumluğun etkisinin belirlenmesine pH kontrollü ve pH kontrolsüz olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deney setlerinden elde edilen sonuçlar çerçevesinde en kısa endüksiyon periyodu her iki set (pH kontrollü ve pH kontrolsüz) için en yüksek aşırı doyumluğa sahip diğer bir ifade ile başlangıç amonyak konsantrasyonu 35 mg N/L olan deney setinde elde edilmiştir. Artan aşırı doyumluk ile endüksiyon periyodunun kısaltıldığı ve endüksiyon periyodu ile aşırı doyumluk arasında üstel bir bağlılığın olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu deney setlerinden elde edilen verilerin incelenmesi esnasında üzerinde durulması gereken bir diğer sonuçta aynı aşırı doyumluğa sahip olmasına rağmen farklı başlangıç pH değerlerindeki setler için belirlenen endüksiyon periyodunun farklı olmasıdır. Aynı aşırı doyumluğa sahip ancak yüksek başlangıç pH'ında gerçekleştirilen struvit kristalizasyonun endüksiyon periyodu daha kısa olmaktadır. Bu durum artan pH ile aşırı doyumluğun dolayısı ile kristalizasyonun endüksiyon periyodunun azaldığını ifade eden literatür kaynakları ile örtüşmektedir.

Yabancı iyonların endüksiyon periyodu üzerine etkisi öncelikle sodyumun tüm setlerde bulunmasından dolayı sodyum bazında değerlendirilmiştir. Buna göre artan

sodyum miktarı ile endüksiyon periyodunda bir artış meydana gelmektedir. Sodyuma eşlik eden klorür ve sülfat iyonlarının etkisinin belirlenmesinde ise eşit veya yakın sodyum konsantrasyonlarına sahip olan deney setleri dikkate alınmıştır. Sülfat ve klorürün karşılaştırılması halinde belirli bir sodyum değerine kadar klorürün sülfattan daha etkili olduğu gözlenmiştir. Ancak bahsedilen sodyum değerinin (eşik değerinin) geçilmesi durumunda sülfatın endüksiyon periyodunda, klorüre nazaran daha etkili olduğu söylenebilmektedir. Sülfatın böyle bir durumda endüksiyon periyodunda önemli ölçüde değişiklikler meydana getirdiği gözlenmiştir.

Organik formdaki yabancı iyonları temsil etmesi amacı ile asetik asit ile yürütülen deney setleri sonucunda da artan asetik asit konsantrasyonu ile endüksiyon periyodunda artış meydana gelmektedir. Ancak bu artışın çok keskin olmadığını belirtmek mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada aşırı doyunluğun ve ortamdaki yabancı iyonların endüksiyon periyoduna olan etkilerinin yanı sıra bu iki faktörün struvit kristal büyüme kinetiği üzerine olan etkileri de araştırılmıştır. İncelenen çalışma koşulları altında struvit kristalizasyon kinetiğinin birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğu tespit edilmiştir.

Farklı aşırı doyunluk oranlarına sahip setlerden elde edilen tüm sonuçların değerlendirilmesi ışığında aşırı doyunluktaki artışın struvitin kristal büyümesini hızlandırıcı yönde rol oynadığı sonucuna varılmaktadır.

Ortamda inorganik yabancı iyon olarak sodyumun bulunması durumunda artan sodyum konsantrasyonu ile kristal büyüme hızında yavaşlama meydana gelmektedir. Sodyum ile birlikte ortamda klorür ve sülfatın bulunması da hızı yavaşlatıcı yönde rol oynamaktadır. Struvit kristalizasyonun gerçekleştiği ortamda eşit veya yakın sodyum konsantrasyonunun bulunmasının yanı sıra klorüre nazaran daha yüksek sülfat konsantrasyonu içeren setlerdeki hız sabitleri daha küçülmektedir. Bu neden ile sülfatın struvitin kristal büyüme hızı üzerindeki yavaşlatıcı etkisinin daha belirgin olduğu sonucuna varılmaktadır. Ortamdaki organik iyonları temsil eden asetik asit konsantrasyonunun artması ile de struvitin kristal büyümesinde yavaşlama meydana gelmektedir. Ancak asetik asitten kaynaklanan asetat konsantrasyonunun etkisi klorür ve sülfat kadar belirgin olmamaktadır.

Organik ve inorganik formdaki yabancı iyonların struvit kristalizasyonunun endüksiyon periyodu ve kristal büyümesi adımlarına olumsuz etkilerinin ortaya

konduğu bu çalışmada ortamda struviti meydana getiren bileşenler ile özünürlüğu az olan katı fazlar oluşturan kalsiyum, potasyum, demir gibi katyonlar kapsam dışında tutulmuştur. Dolayısıyla bu gibi katyonların struvit kristalizasyon üzerine etkilerinin de araştırılması önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Aage, H., Andersen, B.L., Blom, A., and Jensen, I.**, 1997. The solubility of struvite, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **233**, 213-215.
- Abbona, F. and Boistelle R.**, 1979. Growth morphology and crystal habit struvite crystals($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *J. Crystal Growth*, **46**, 339-354.
- Anrade, A., Schulling, O.**, 1999. Literature search, digest and assessment concerning struvite recovery for recycling from waste waters, *Final Report for Ceep Following Contract dated 14.1.1999*.
- APHA**, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC, USA.
- Babic-Ivancic, V., Kontrec, J., Kralj, D. and Brecevic L.**, 2002. Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies, *Croatia Chemica Acta*, **75**, 89-106.
- Battistoni, P., De Angelis, A., Prisciandro, M., Boccadoro, R. and Bolzonella**, 2002. P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: Long term validation and process modeling, *Wat. Res.*, **36**, 1927-1938.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M. and Cecchi, F.**, 1999. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants, *Wat. Res.*, **34**, 3033-3041.
- Beal, L.J., Burns, R.T., Stalder, K.J.**, 1999. Effect of anaerobic digestion on struvite production for nutrient removal from swine waste prior to land application. *ASAE Annual International Meeting Paper No. 994042*, ASAE St. Joseph, MI.
- Booker, N.A., Priestly, A.J. and Fraser, I.H.**, 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery, *Environ. Tech.*, **20**, 777-782.
- Borgerding, J.**, 1972. Phosphate deposits in digestion systems, *J. Water Pollut. Control Fed*, **44**, 813-819.
- Bouropoulos, N.Ch., Koutsoukos P.G.**, 2000. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, *J. Crystal Growth*, **213**, 381-388.
- Bube, K.**, 1910. Uber magnesium ammonium phosphate, *Z. Anal Chem.*, **49**, 525-596.
- Buchanan, J.R., Mote, C. R., Robinson R.B.**, 1994. Struvite control by chemical treatment, *Trans. Am. Soc. Agri. Eng.*, **18**, 604-343
- Burns, J.R. and Finlayson, B.**, 1982. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at temperatures, *J. Urol.*, **128**, 426-428.
- Çelen, İ., Türker, M.**, 2001. Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents, *2nd International Conference On Recovery of Phosphates*

From Sewage And Animal Wastes, Noordwijkerhout, Netherlands, March 12-13.

- Doyle, J. D., Oldring, K., Churchley, J., Price, C., Parsons, A.**, 2003. Chemical control of struvite precipitation, *J. Environmental Engineering*, **129**, 419-429.
- Doyle, J. D., Parsons, A.**, 2002. Struvite formation, control and recovery, *Wat. Res.*, **36**, 3925-3940.
- Doyle, J.D., Philip, R., Churchley, J. and Parsons, S. A.**, 2000. Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors, *Trans IChemE*, **78**, 480-488.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, T. and Lester, J.N.**, 1999. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as ammonia raw material by the phosphate industry, *Environmental Technology*, **20**, 749-758.
- Gunn, D.J. and Murthy, M. S.**, 1971. Kinetics and mechanisms of precipitation, *Chemical Engineering Science*, **27**, 1293-1313.
- Jones, A., Rigopoulos S. and Zauner, R.**, 2005. Crystallization and precipitation engineering, *Computers & Chemical Engineering*, **29**, 1159-1169.
- Kabdash, I., Nkansah, D. and Parsons, S. A.**, 2004. Struvite nucleation: the key stage in understanding scaling and recovery, *Process Environ. Tech.*
- Klein, D.H., Fontal, B.**, 1964. Heterogeneous and homogeneous nucleation of barium sulphate, *Talanta*, **11**, 1231-1237.
- Klepetsanis P.G., Koutsoukos P.G.**, 1998. Kinetics of calcium sulfate formation in aqueous media: effect of organophosphorus compounds, *J. Crystal Growth*, **193**, 156-163
- Kofina, A.N., Koutsoukos, P.G.**, 2003. Nucleation and crystal growth of struvite in aqueous media. New perspectives in phosphorus recovery, *Wasic Workshop*, Istanbul, Turkey.
- Koutsoukos, P.G., Kofina A.N., Klepetsanis, P.G.**, 2003. Exploration of alternatives for phosphorus recovery from wastewater by crystallization, *Wasic Workshop*, Istanbul, Turkey.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S.A.**, 2005. Impact of calcium on struvite size, shape and purity, *J. Crystal Growth*, **283**, 514-522
- Loewenthal, R. E., Kornmuller, U.R.C. and van Heerden E. P.**, 1994. Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment system, *Wat. Sci. Technol.*, **30**, 107-116.
- Maekawa, T., Liao, C. and Feng, X.**, 1995. Nitrogen and phosphorus removal from swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process. *Wat. Res.*, **29**, 2643-2650.
- Mamais, D., Pitt, P.A. Cheng, Y.W., Loiacono, J. and Jenkins, D.**, 1994. Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters, *Wat. Environ. Res.*, **66**, 912-918.
- Mersmann, A.**, 2001. *Crystallization Technology Handbook: Second Edition*, Marcel Dekker, New York.

- Mullin, J.W., 2001.** Crystallization, Butterworth-Heinemann Press, Oxford.
- Münch, E.V., and Barr, K., 2001.** Controlled Struvite Crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidesterams, *Wat. Res.*, 35(1) 151-159.
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., Hesterberg, D. L., 2003.** Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Biosource Technology*, **89**, 229-236.
- Newkirk, J.B., Turnbull, D., 1955.** Nucleation of ammonium iodide crystals from aqueous solutions, *Journal of Applied Physics*, **26**, 579-583.
- Nielsen, A., E., Söhnel, O., 1971.** Interfacial tensions, electrolyte crystal-aqueous solution from nucleation data, *J. Crystal Growth*, **11**, 233-242.
- Ohlinger, K.N., Young T.M. and Schroeder E.D., 1998.** Predicting struvite formation in digestion, *Wat. Res.*, **32**, 3607-3614.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder E.D., 1999.** Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *J. Environmental Engineering.*, **125**, 737- 730.
- Ohlinger K. N., Young, M. and Schroeder, E.D., 2000.** Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor, *J. environmental Engineering*, **126**, 361-368.
- Rensburg, P., Musvoto, E.V., Wentzel, M.C and Ekema, G.A., 2003.** Modelling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor, *Wat. Res.*, **37**, 3087-3097.
- Schulze-Rettmer, R., 1991.** The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate, *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 659-667.
- Söhnel, O., Garside, J., 1991.** Precipitation, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Söhnel, O. and Mullin, W.J., 1987.** Interpretation of crystallization Induction periods, *J. Colloid and Interface Science*, **123**, 43-50
- Smith, D., 2001.** Investigating the growth of struvite crystals, *M.Sc. Thesis* , James Cook University School of Engineering, UK.
- Snoeyink, V.L. and Morgan, J.J., 1980.** *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D. and Lester, J.N., 2001.** Conditions influencing the precipitation magnesium ammonium phosphate, *Wat. Res.*, 17 4191-4199.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1970.** *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Taylor, A.W., Fraizer, A.W. and Gurney, E.L., 1963.** Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1585-1589.
- Uludağ-Demirer, S., Demirer, G.N., Chen, S., 2005.** Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation, *Process Biochemistry*.

- Wang, J., Burken, J.G. Zhang, X.J. and Surampalli, R.,** 2005. Engineered struvite precipitation: Impacts of molar ratios and pH, *J. Environmental Engineering*, **131**, 1433-1440.
- Webb, K.M, and Ho, G.E.,** 1992. Struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solubility and its application to piggery effluent problem, *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 2229-2232.
- Yoshino, M., Yao, M., Tsuno, H. and Somiya I.,** 2003. Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion, *Wat. Sci. Tech*, **48**, 171-178.

EKLER

EK A

EK A1: Set A1'de Zamana Bağılı Olarak pH ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Fosfor (mg/L)
0	9.13	79.37
0.6	9.19	7154
0.8	8.978	69.1
3	8.664	60.9
5	8.41	59.36
6	8.319	59.23
7	8.233	58.97
8	8.202	58.97
9	8.192	59.87
10	8.179	56.41
12	8.144	56.66
14	8.12	56.66
16	8.105	56.66
18	8.087	56.79
20	8.077	55.121
40	8.024	54.36
60	8.006	53.58
80	8.001	53.33

***A1 setinde sistemde 2.5 mmol/L N, P ve Mg, 3.32 mek/L Na, 5.13 Cl bulunmaktadır.**

***Endüksiyon periyodu 37'' olarak bulunmuştur.**

EK A2: Set A2'de Zamana Bağılı Olarak pH ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Fosfor (mg/L)
0	8.97	66.47
1	-	-
2	-	-
2.28	8.94	64.10
3	8.92	64.48
5	8.7	61.66
6	8.65	62.82
7	8.59	59.48
8	8.53	59.61
9	8.49	57.82
10	8.45	58.71
12	8.39	58.33
14	8.35	57.56
16	8.31	55.89
18	8.27	55.76
20	8.24	55.25
40	8.11	54.48
60	8.08	52.82
80	8.05	52.82

***A2 setinde sistemde 2.14 mmol/L N, P ve Mg, 2.84 mek/l Na, 4.3 mek/L Cl bulunmaktadır.**

***Endüksiyon periyodu 2' 28'' olarak bulunmuştur.**

EK A3: Set A3'de Zamana Bağlı Olarak pH ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Fosfor (mg/L)
0	9.13	55.36
3	9.082	53.46
4.09	9.04	53.20
5	9.022	53.5
6	8.954	52.69
7	8.888	50.64
8	8.832	50.51
9	0.383	48.97
10	8.748	-
12	8.678	48.20
14	8.63	46.53
16	8.59	48.07
18	8.54	47.56
20	8.499	48.07
40	8.308	45.76
60	8.264	45.89
80	8.235	44.74

***A3 setinde sistemde 1.79 mmol/L N, P ve Mg 3.01mek/l Na, 3.58 mek/L Cl bulunmaktadır.**

***Endüksiyon periyodu 4' 09'' olarak bulunmuştur.**

EK B

EK B1: Set B1’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.002	0	79.37
0.86	8.927	0.004	73.7
2	-	0.071	-
3	8.881	0.114	65.3
4	8.667	0.125	63.26
5	8.563	0.156	61.84
6	8.992	0.153	54.48
7	9.003	0.179	52.17
8	8.94	-	50
9	8.888	-	47.17
10	8.833	-	45.12
12	8.775	-	44.24
14	8.716	-	42.58
16	8.675	-	41.04
18	8.955	-	37.84
20	8.931	-	37.82
40	8.86	-	35.21
60	8.931	-	34.87
80	8.873	-	34.69

*B1 setinde sistemde 2.5 mmol/L N, P ve Mg 14.25 mek/l Na, 5.13 mek/L Cl bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 52'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 1622x + 0. 0407$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9923$ olarak hesaplanmıştır.

EK B2: Set B2’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.077	-	66.47
1	-	0	-
2.08	9.07	0.003	64.74
3	9.065	0.015	64.1
5	9.011	0.024	63.84
6	9.008	0.031	63.46
7	8.974	0.04	63.07
8	8.93	-	62
9	8.889	-	60
10	8.855	-	56.93
12	8.789	-	57.58
14	8.74	-	56.43
16	8.7	-	55.4
18	8.67	-	54.26
20	9.084	-	52.56
40	9.143	-	39.81
60	8.965	-	39.35
80	9.021	-	37.23

*B2 setinde sistemde 2.14 mmol/L N, P ve Mg 12.52 mek/l Na, 4.3 mek/L Cl bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 2' 01'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 068x + 0. 0702$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0.9925$ olarak hesaplanmıştır.

EK B3: Set B3’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
	-	-	-
0	9.108	-	55.36
1	-	0	-
2	-	0	-
3	9.106	0	54.35
3.58	9.039	0.004	53.33
5	9.077	0.027	52.94
6	9.059	0.04	52.56
7	-	0.054	51.79
8	9.02	-	51.15
9	9.006	-	50.25
10	8.978	-	48.20
12	8.927	-	47.83
14	8.893	-	46.17
16	8.862	-	45.40
18	9.058	-	44.11
20	9.037	-	42.56
40	8.949	-	40.71
60	8.927	-	37.12
80	8.948	-	37.21

*B3 setinde sistemde 1.79 mmol/L N, P ve Mg 8.31 mek/l Na, 3.58 mek/L Cl bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 3' 58'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0.0648x + 0.2267$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0.9927$ olarak hesaplanmıştır.

EK B4: Set B4’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.01	-	44.3
1	-	0	-
2	-	0	-
3	-	0	-
4	-	0	-
5	-	0	-
6	-	0	-
19	-	0	-
20	9.091	0	44.10
25	9.068	0	44.48
26	-	0	-
27.46	9.049	0.004	44.35
29	-	0.017	-
30	9.025	0.024	43.46
31	9.012	0.033	43.46
32	8.994	0.043	42.30
33	8.981	-	42.05
34	8.967	-	41.02
35	8.951	-	38.07
36	8.913	-	41.02
38	8.912	-	40.51
40	8.882	-	39.78
42	9.091	-	39.50
44	9.068	-	38.46
46	9.012	-	38.07
48	8.952	-	37.5
50	8.955	-	37.4
65	8.969	-	34.53
80	8.972	-	33.74

*B4 setinde sistemde 1.43 mmol/L N, P ve Mg 5.97mek/l Na, 2.86 mek/L Cl bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 27' 46'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0493x + 1. 3993$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9908$ olarak hesaplanmıştır.

EK C

EK C1: Set C1'de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.05	-	79.37
1	9.044	0	7512
1.12	9.04	0.002	73.20
2	8.978	0.06	71.41
3	8.822	0.104	678
5	8.915	0.12	61.5
6	8.817	0.135	55.21
7	8.738	0.15	53.8
8	8.683	-	51.70
9	8.636	-	50.67
10	9.006	-	49.92
12	8.891	-	47.44
14	8.822	-	45.27
16	8.767	-	44.12
18	9.121	-	38.08
20	9.06	-	38.20
40	8.941	-	34.03
60	8.97	-	32.74
80	9.059	-	32.73

*Set C1, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 20.67 mek/L sodyum, 12.61 mek/L klorür bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 1' 12'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 1248x + 0. 0104$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9908$ olarak hesaplanmıştır.

EK C2: Set C2'de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.034	-	79.37
1	9.027	0	75.38
2	8.987	0.003	75
3	8.823	0.029	72.43
4	8.709	0.088	68.37
5	8.594	0.118	65.30
6	8.935	0.125	62.77
7	8.83	0.154	59.74
8	8.747	0.175	55.13
9	8.692	-	53.34
10	8.644	-	51.29
12	8.982	-	50.14
14	8.875	-	49.23
16	8.808	-	48.99
18	8.958	-	46.16
20	8.899	-	40.89
40	8834	-	39..73
60	9.211	-	37.81
80	9.039	-	36.15

*Set C2, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 33.64 mek/L sodyum, 27.52 mek/L klorür bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 2' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 1116x + 0. 0629$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9867$ olarak hesaplanmıştır.

EK C3: Set C3’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.076	-	79.37
1	9.073	0	78.58
2	9.07	0	78.20
2.3	9.051	0.001	77.17
3	9.045	0.015	76.79
4	8.99	0.035	76.28
5	8.925	0.054	74.12
6	8.871	-	71.02
7	8.826	-	68.22
8	8.783	-	68.60
9	8.751	-	68.21
10	8.715	-	66.68
12	8.931	-	61.16
14	8.897	-	58.84
16	8.861	-	57.18
18	8.816	-	56.56
20	8.903	-	50.02
40	8.894	-	47.40
60	9	-	44.79
80	8.934	-	40.29

*Set C3, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg, 41.57 mek/L sodyum,37.35 mek/L klorür bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 2' 3'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0829x + 0. 1948$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9808$ olarak hesaplanmıştır.

EK C4: Set C4' de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	8.989	-	79.37
1	8.985	0	78.84
2	8.98	0	78.46
3	8.978	0	77.56
3.26	8.956	0.002	77.8
4	8.935	0.008	76.59
5	8.919	0.026	73.6
6	8.927	-	71.81
7	8.946	-	70.26
8	8.896	-	68.46
9	8.831	-	67.70
10	8.779	-	67.32
12	8.866	-	63.48
14	8.877	-	62.46
16	8.809	-	60.91
18	8.758	-	59.76
20	8.712	-	58.10
40	9.001	-	52.8
60	8.939	-	49.54
80	9.014	-	44.83

*Set C4, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 91.14 mek/L sodyum, 84.48 mek/L klorür bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 3' 26'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0695x + 0. 14$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9928$ olarak hesaplanmıştır.

EK C5: Set C5’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.065	-	79.37
1	9.065	0	79.35
2	9.063	0	79.23
3	9.061	0	78.58
3.56	9.052	0.001	78.58
4	9.049	-	77.82
5	9.036	0.006	77.56
6	9.006	0.012	76.41
7	8.972	-	74.74
8	8.94	-	73.97
9	8.912	-	74.10
10	8.885	-	74.11
12	8.828	-	74
14	8.956	-	71.55
16	8.901	-	67.69
18	8.85	-	67.44
20	8.814	-	66.69
40	8.956	-	60.90
60	8.97	-	54.57
80	8.986	-	51.87

*Set C5, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 130.52 mek/L sodyum, 126.22 mek/L klorür bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 3' 56'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0406x + 0. 1509$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9914$ olarak hesaplanmıştır.

EK D

EK D1: Set D1’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.091	-	79.37
1.01	9.059	0.003	74.23
2	8.931	0.015	68.5
3	8.759	0.079	64.8
4	8.662	0.166	63
5	9.02	0.174	59.87
6	8.93	0.192	55.38
7	8.869	-	53.08
8	8.828	-	50.26
9	8.79	-	46.55
10	8.752	-	46.23
12	8.931	-	44.88
14	8.953	-	44.74
16	8.91	-	43.72
18	8.873	-	42.32
20	8.878	-	42.07
30	8.791	-	41.11
40	8.931	-	40.8
50	9.162	-	39.78
60	9.107	-	38.46
70	9.034	-	38.20
80	8.986	-	37.43
90	8,949	-	35.77
100	8,914	-	34.74
110	9,045	-	35.31
120	8,972	-	35.77

*Set D1, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 22.72 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 10.98 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 1' 01" olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 1302x + 0. 0464$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9927$ olarak hesaplanmıştır.

EK D2: Set D2’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.102	-	79.37
1	9.1	0	75
1.36	9.099	0.005	74.36
2	9.045	0.008	72.94
3	9.01	0.019	71.41
4	8.987	0.053	70.25
5	8.941	0.07	69.10
6	8.891	0.08	67.47
7	8.852	-	66.17
8	8.82	-	65.01
9	8.796	-	63.60
10	8.943	-	60.91
12	8.888	-	60.13
14	8.838	-	58.87
16	8.937	-	56.43
18	8.902	-	55.13
20	8.868	-	52.57
30	8.879	-	50.31
40	8.89	-	49
50	8.886	-	48.76
60	8.897	-	45.8
70	8.946	-	45.04
80	8.879	-	45.14
90	8.921	-	43.22
100	8.918	-	41.06
110	8.866	-	41.31
120	8.826	-	41.76

*Set D2, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 31.47 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 18.36 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 1' 36'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0658x + 0. 0485$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9926$ olarak hesaplanmıştır.

EK D3: Set D3’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.057	-	79.37
1	9.055	0	75.38
2	9.044	0.004	74.36
3	9.032	0.01	73.21
4	8.971	0.028	71.15
5	8.902	0.06	67.95
6	8.808	0.07	67.99
7	8.749	-	67.96
8	8.744	-	63.34
9	8.859	-	63.85
10	8.806	-	62.83
12	8.722	-	62.85
14	8.658	-	61.56
16	8.605	-	61.29
18	8.56	-	59.02
20	8.526	-	57.07
30	8.931	-	55.77
40	8.752	-	50.96
50	8.781	-	49.05
60	8.829	-	48.09
70	8.897	-	46.85
80	8.815	-	46.24
90	8.913	-	46.19
100	9.107	-	44.03
110	9.023	-	43.33
120	8.95	-	42.95

*Set D3, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 40.98 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 26.26 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 1' 56'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0474x + 0. 1376$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9936$ olarak hesaplanmıştır.

EK D4: Set D4’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.1	-	79.37
1	9.098	0	76.54
2	9.092	0	75.64
3.05	9.06	0.002	75.38
4	9.02	0.017	73.21
5	9	0.07	71.79
6	8.982	0.085	68.21
7	8.968	-	69.87
8	8.95	-	69.49
9	8.925	-	68.08
10	8.9	-	67.31
12	8.882	-	66.04
14	8.845	-	64.39
16	8.957	-	62.84
18	8.918	-	62.56
20	8.891	-	61.54
30	8.893	-	59.55
40	8.93	-	57.50
50	8.946	-	56.20
60	8.877	-	55.55
70	8.911	-	54.76
80	8.957	-	53.90
90	8.896	-	51.28
100	8.943	-	49.15
110	8.886	-	48.99
120	8.968	-	48.75

*Set D4, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 51.92 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 42.16 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 3' 05'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0441x + 0. 0441$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9909$ olarak hesaplanmıştır.

EK D5: Set D5’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.097	-	79.37
3	9.095	0	79.10
4	-	0	-
5	-	0	-
6	9.09	0	77.69
7	-	0	-
7.24	9.083	0.003	78.21
8	8.069	-	76.28
9	9.048	0.013	76.03
10	9.028	0.02	75.64
11	-	0.036	-
12	9.01	0.049	74.36
13	-	0.056	-
14	8.998	-	75.51
16	8.962	-	74.25
18	8.93	-	74.14
20	8.902	-	73.11
30	9.031	-	67.84
40	8.946	-	65.42
50	9.074	-	63.88
60	9.003	-	62.95
70	9.065	-	62.12
80	9.014	-	60.26
90	8.967	-	59.76
100	9.047	-	59.29
110	9.003	-	58.97
120	8.96	-	57.44

*Set D5, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 90.12 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 81.38 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 7' 24" olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0256x + 0. 1005$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9939$ olarak hesaplanmıştır.

EK D6: Set D6’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.14	-	79.37
1	9.138	0	79.49
2	-	0	-
3	-	0	-
4	-	0	-
5	9.131	0	79.10
6	-	0	-
7	-	0	-
8	-	0	-
10	-	-	79.49
14	-	0	-
14.47	9.112	0.003	79.49
15	9.087	-	-
16	9.068	0.005	78.85
17	9.062	0.01	79.10
18	9.055	0.012	78.85
19	9.042	0.015	76.92
20	9.035	0.02	78.08
21	9.023	-	77.95
22	9.014	-	77.56
24	8.991	-	77.44
26	8.975	-	76.79
28	8.95	-	76.67
30	8.936	-	76.15
32	8.913	-	75.64
34	8.899	-	75
36	8.993	-	73.50
38	-	-	74.10
40	8.954	-	73.46
60	8.95	-	69.71
80	8.858	-	65.95

*Set D6, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 127.47 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 122.31 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 14' 47" olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 022x + 0. 3481$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9802$ olarak hesaplanmıştır.

EK E

EK E1: Set E1’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9	-	79.37
1	8.98	0.003	77.05
3	8.94	0.013	72.35
4	8.767	0.054	71.31
5	8.701	0.097	69.54
6	8.607	0.103	68.53
7	8.769	0.114	67.57
8	8.879	-	66.30
9	8.732	-	65.27
10	8.676	-	60.65
12	8.637	-	59.37
14	8.998	-	56.67
16	8.905	-	53.59
18	8.791	-	51.82
20	8.751	-	49.64
30	8.935	-	47.33
40	9.051	-	44.67
50	8.924	-	43.33
60	8.828	-	42.88
70	8.99	-	41.03
80	8.892	-	42.95
90	9.031	-	43.12
100	8.989	-	42.31
110	9.076	-	41.72
120	8.944	-	41.54

*Set E1, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 12.15 mek/L sodyum, 5.12 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 57'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0621x + 0. 0017$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9957$ olarak hesaplanmıştır.

EK E2: Set E2’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.051	-	79.37
1	9.026	0.003	76.92
2	8.986	0.022	73.72
3	8.893	0.065	73.33
4	8.842	0.093	71.71
5	8.783	0.1	64.02
6	8.726	0.107	71.45
7	8.96	-	69.37
8	8.89	-	69.87
9	8.851	-	68.06
10	8.827	-	66.55
12	8.808	-	65.16
14	8.913	-	63.06
16	8.865	-	62.84
18	8.988	-	62.46
20	8.958	-	58.97
30	8.831	-	56.32
40	8.915	-	54.50
50	8.908	-	50.58
60	8.831	-	52.06
70	8.967	-	51.23
80	8.883	-	51.03
90	9.058	-	51.98
100	8.981	-	51.28
110	8.918	-	51.54
120	8.876	-	51.20
140	8.913	-	50.15
160	8.952	-	50.90
180	9.038	-	51.36

*Set E2, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 40.41 mek/L sodyum, 26.48 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 1’ olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0539x + 0. 051$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9928$ olarak hesaplanmıştır.

EK E3: Set E3’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.163	0	79.37
1	-	0	-
2	-	0	-
3	9.158	0	79.36
5	9.152	0	78.46
6	9.148	0	77.95
7	9.12	0,001	78.59
8	9.094	0,001	75.77
9	9.073	0,002	77.95
10	9.065	0,002	77.31
12	9.052	0,003	76.03
14	9.039	0,005	77.95
15	-	0,015	-
16	9.021	0,052	76.03
18	9.01	-	75.38
20	8.991	-	75.26
30	8.947	-	74.25
40	8.985	-	74.03
50	8.918	-	73.38
60	8.998	-	72.35
70	9.051	-	70.85
80	8.987	-	70.51
90	9.054	-	70.09
100	8.991	-	69.23
120	9.01	-	68.67
140	9.031	-	68.15
160	8.947	-	68.41
180	8.969	-	68.23
200	8.984	-	67.61
220	8.966	-	66.14
240	8.987	-	66.94

*Set E3, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 108.91 mek/L sodyum, 82.18 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 7’olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0162x + 0. 0021$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9901$ olarak hesaplanmıştır.

EK E4: Set E4’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.148	-	79.37
1	-	0	-
2	-	0	-
3	-	0	-
4	-	0	-
5	9.141	0	79.1
6	-	0	-
7	-	0	-
8	-	0	-
9	-	0	-
10	9.136	0	78.33
11	-	0	-
12	-	0	-
13	-	0	-
14	-	0	-
15	9.114	0	78.84
18	-	0	-
20	9.097	0	77.82
21	-	0	-
23	-	0	-
25	9.073	0	77.82
26	-	0	-
27	-	0	-
28	-	0	-
29	-	0	-
30	9.067	0	78.46
31	-	0	-
32	-	0	-
33	-	0	-
34	-	0	-
35.46	9.028	0.001	77.82
39	8.996	0.004	77.94
40	8.983	0.005	78.58
41	8.976	-	76.28
42	8.969	0.007	76.66
43	8.962	-	77.30
44	8.95	-	76.92
45	8.941	-	77.07
50	9.031	-	76.08
55	9.005	-	75.38
60	8.966	-	75.38
70	9.014	-	75.61
80	8.922	-	75.67
90	8.98	-	74.80
100	8.882	-	74.64
110	8.996	-	74.3
120	8.911	-	72.7
140	-	-	72.13
160	9.015	-	72.25
180	8.872	-	73.14

*Set E4, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg, 131.04 mek/L sodyum, 127.43 mek/L sülfat bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 35' 46'' olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0154x + 0. 0722$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9575$ olarak hesaplanmıştır.

EK E5: Set E5'de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.134	-	79.37
1	-	0	-
2	-	0	-
3	9.133	0	79.23
4	-	0	-
5	9.13	0	78.72
6	-	0	-
7	-	0	-
8	9.127	0	78.33
9	9.125	0	78.46
10	9.122	0	77.56
11	-	0	-
12	9.12	0	77.44
13	-	0	-
14	9.114	0	75.90
15	-	0	-
16	9.107	0	75.64
17	-	0	-
18	9.1	0	76.15
19	-	0	-
20	9.095	0	76.03
21	-	0	-
22	-	0	-
23	-	0	-
24	-	0	-
25	-	0	-
26.3	-	0.002	-
27	-	0.003	-
28	-	0.006	-
29	-	0.007	-
30	9.028	-	75.13
40	8.976	-	75.64
50	8.895	-	75.27
60	8.901	-	75.30
80	8.884	-	75.03
100	8.986	-	75.31
120	9	-	74.47
140	8.872	-	74.45
160	8.902	-	73.99
180	8.897	-	73.42
200	8.944	-	73.55
220	8.994	-	73.54
240	8.832	-	73.60

260	8.841	-	73.31
280	8.962	-	72.92
300	8.948	-	72.26

***Set E5, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 160.29 mek/L sodyum, 123.54 mek/L sülfat bulunmaktadır.**

***Endüksiyon periyodu 26 ' 30''olarak bulunmuştur.**

***Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0053x + 0. 5388$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9956$ olarak hesaplanmıştır.**

EK F

EK F1: Set F1’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.098	-	79.37
1	9.083	0.003	72.82
2	8.892	0.06	69.13
3	8.799	0.12	66.58
4	8.69	0.166	64.15
5	9.216	0.172	57.31
6	9.113	0.212	54.10
7	9.041	0.223	50.77
8	8.999	-	47.18
9	8.949	-	47.82
10	8.914	-	46.80
12	8.861	-	44.37
14	9.059	-	42.32
16	9.025	-	41.02
18	8.965	-	39.75
20	8.933	-	37.96
30	8.968	-	37.84
40	9.036	-	36.8
50	8.972	-	35.79
60	9.073	-	35.65
70	9.019	-	35
80	8.989	-	34.74
90	9.09	-	33.20
100	9.027	-	33.84
110	8.998	-	33.33
120	8.993	-	33.22
140	9.038	-	32.83
160	9.269	-	33.38
180	9.069	-	32.7

*Set F1, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 19.88 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 2.5 mek/L asetik asit bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 55''olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 1383x + 0. 0258$, ve regresyon katsayısı $R^2 = 0. 9936$ olarak hesaplanmıştır.

EK F2: Set F2’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	9.053	-	79.37
1.06	9.036	0.002	73.1
2	9.002	0.029	66.66
3	8.891	0.063	64.91
4	8.782	0.087	62.74
5	8.699	0.098	60.56
6	8.636	0.105	58.90
7	9.128	-	56.88
8	9.046	-	54.48
9	8.999	-	51.41
10	8.94	-	50.76
12	8.8	-	48.71
14	8.807	-	47.58
16	8.761	-	46.68
18	8.977	-	43.6
20	8.931	-	42.56
30	8.96	-	42.09
40	8.84	-	40.43
50	8.793	-	39.70
60	8.93	-	37.60
70	9.208	-	38.39
80	9.125	-	37.18
90	9.091	-	36.53
100	9.028	-	35
110	8.919	-	35
120	8.968	-	35
140	8.902	-	34.62
160	8.984	-	34.02
180	8.914	-	32.94

*Set F2, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 23.43 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 5 mek/L asetik asit bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 1’06’’olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0995x + 0. 1089$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 9939$ olarak hesaplanmıştır.

EK F3: Set F3’de Zamana Bağlı Olarak pH, Absorbans ve Fosfor Değerleri

Zaman (dak)	pH	Absorbans	Fosfor (mg/L)
0	8.978	-	79.37
1		0	-
1.27	8.928	0.002	-
2	8.892	0.018	71.8
3	8.712	0.026	68.55
4	8.628	0.033	67.87
5	8.562	0.039	66.58
6	8.732	0.064	62.61
7	8.901	0.072	60.82
8	8.824	-	57.82
9	8.778	-	56.41
10	8.732	-	55.13
12	8.726	-	51.5
14	8.758	-	51.29
16	8.709	-	51.30
18	8.65	-	50.02
20	8.61	-	48.74
30	8.794	-	44.94
40	8.89	-	43.89
50	8.767	-	41.87
60	8.883	-	39.62
70	8.798	-	39.77
80	8.898	-	39.25
90	8.816	-	38.46
100	8.93	-	38.84
110	8.855	-	37.82
120	8.983	-	37.5
140	8.844	-	38.46
160	8.844	-	38.51
180	8.86	-	39.42

*Set F3, sistemde 2.5 mmol/L N, P, Mg ve 36.44 mek/L sodyum, 5.13 mek/L klorür, 10 mek/L asetik asit bulunmaktadır.

*Endüksiyon periyodu 1'27''olarak bulunmuştur.

*Kristal büyüme kinetiği $y = - 0. 0889x + 0. 0135$, ve regrasyon katsayısı $R^2 = 0. 988$ olarak hesaplanmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep ATALAY 1980 yılında Ankara' da doğdu. Liseyi Ankara'da tamamladı. 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimi görmeye başladı.