

**T.C.**  
**BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**FOSFORUN ARITMA ÇAMURU KÜLÜNDEN ELEKTRO-  
KİMYASAL YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ DOKTORA TEZİ**

**BERKİN ÜSTÜNYILDIZ**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Prof. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL**

**BOLU, HAZİRAN 2025**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Berkin ÜSTÜNYILDIZ** tarafından hazırlanan “**FOSFORUN ARITMA ÇAMURU KÜLÜNDEN ELEKTRO-KİMYASAL YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI**” adlı tez çalışması jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında Doktora Tezi olarak oy birliği kabul edilmiştir. 24/06/2025

### Jüri Üyeleri

### İmza

Danışman  
Prof. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye  
Prof. Dr. Şeref KESKİN  
Düzce Üniversitesi

.....

Üye  
Prof. Dr. M. Yunus PAMUKOĞLU  
Süleyman Demirel Üniversitesi

.....

Üye  
Doç. Dr. Üyesi Murat SOLAK  
Düzce Üniversitesi

.....

Üye  
Doç. Dr. Berrin TOPUZ  
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

### Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

**Prof. Dr. İbrahim KÜRTÜL**  
**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü**

## ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu ve Şablonuna uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
  - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir
- aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Teze ilişkin Turnitin adlı programında enstitü müdürlüğünce belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı %4'ü geçmemektedir.

.....  
**BERKİN ÜSTÜNYILDIZ**

## ÖZET

### FOSFORUN ARITMA ÇAMURU KÜLÜDEN ELEKTRO-KİMYASAL YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI

#### DOKTORA TEZİ

BERKİN ÜSTÜNYILDIZ

BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ DOKTORA PROGRAMI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NAZLI BALDAN PAKDİL)

BOLU, HAZİRAN - 2025

XIV + 195 sayfa

Nüfus tahminlerine göre 21. yüzyılın ortasında dünya nüfusunun 9 milyarı geçeceği ve buna paralel olarak gıda üretiminin yaklaşık %30 oranında artırılması gerektiği bilinmektedir. Gıda üretimi için en önemli öğelerden biri olan fosfor bu noktada stratejik bir hammadde. Ancak tüm dünyada fosfor kaynaklarının en iyimser tahminle 200 yıl boyunca dünyanın fosfor ihtiyacı karşılanabilecek durumda olduğu tahmin edilmektedir. Dolayısıyla alternatif bir fosfor kaynağı bulma ihtiyacı gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, atıksu arıtma çamurlarının yakılması sonucu oluşan çamur külünden (ÇK) fosforun geri kazanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla iki aşamalı bir yöntem uygulanmıştır. ÇK'nın karakterizasyonu sonucunda, toplam fosfor içeriği  $P_2O_5$  formunda %7,66 olarak hesaplanmış; bu değer, söz konusu atığın fosfor geri kazanımı açısından önemli bir potansiyel taşıdığını ortaya koymuştur. İlk aşamada çamur külünden asit liçi yöntemiyle fosfor ekstrakte edilmiş, ikinci aşamada ise bu fosfor, elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle geri kazanılmıştır. Her iki aşamada da süreçlerin optimize edilmesi ve parametreler arasındaki etkileşimleri değerlendirmek amacıyla Yanıt Yüzey Yöntemi kapsamında Box-Behnken Deney Tasarımı (BBT) uygulanmış ve istatistiksel analizleri yapılmıştır. İstatistiksel analizler sonucunda her iki modelin de yüksek açıklayıcılığa sahip ve anlamlı olduğu belirlenmiştir. Fosfor ekstraksiyonunda %90'ın üzerinde, elektrokimyasal geri kazanım aşamasında ise %99'a varan oldukça yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır. Elektrokimyasal çöktürme prosesinin enerji tüketimi düşük bulunmuştur (0,08–1,72 kWh/m<sup>3</sup>). Ayrıca elde edilen çökeleklerin XRD analizlerinde K-struvit ve potasyum sülfat gibi tarımsal açıdan faydalı bileşiklere rastlanmıştır. Ayrıca çökeleklerin Pb, Cu, Ni, Zn, Cr ve Sn gibi ağır metal konsantrasyonlarının ilgili yönetmelikteki sınır değerlerin altında kaldığı tespit edilmiştir. Bu bulgular, elde edilen çökeleklerin güvenli ve verimli bir gübre aday olduğunu ortaya koymuştur.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Fosfor geri kazanımı, Çamur külü, Asit liçi, Elektrokimyasal çöktürme, Box-Behnken Deney Tasarımı, K-struvit

## **ABSTRACT**

### **PHOSPHORUS RECOVERY WITH ELECTRO-CHEMICAL PROCESS FROM SEWAGE SLUDGE ASH**

**PHD THESIS**

**BERKİN ÜSTÜNYILDIZ**

**BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY**

**INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES**

**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. NAZLI BALDAN PAKDİL)**

**BOLU, JUNE 2025**

**XIV + 195 pages**

According to population projections, the world population is expected to exceed 9 billion by the middle of the 21st century, and accordingly, food production needs to be increased by approximately 30%. Phosphorus, one of the most essential elements for food production, is considered a strategic raw material in this context. However, it is estimated that, even under the most optimistic scenarios, global phosphorus reserves will only be sufficient to meet the world's needs for about 200 years. Therefore, the need to identify alternative phosphorus sources is gaining increasing importance. In this study, a two-stage method was applied to evaluate the recoverability of phosphorus from sewage sludge ash (SSA), which is generated by the incineration of wastewater treatment sludge. Characterization of the SSA revealed that the total phosphorus content was calculated as 7.66% in the form of  $P_2O_5$ , indicating a significant potential for phosphorus recovery. In the first stage, phosphorus was extracted from the ash using acid leaching, while in the second stage, the extracted phosphorus was recovered through an electrochemical precipitation method. To optimize both stages and evaluate the interactions between parameters, the Box-Behnken Design (BBD), within the framework of the Response Surface Methodology (RSM), was employed and statistical analyses were conducted. The statistical results confirmed that both models were highly explanatory and statistically significant. Phosphorus extraction achieved yields above 90%, while the electrochemical recovery stage reached up to 99%, demonstrating remarkably high efficiency. The energy consumption of the electrochemical precipitation process was found to be low (0.08–1.72 kWh/m<sup>3</sup>). Moreover, XRD analyses of the obtained precipitates revealed the presence of agriculturally valuable compounds such as K-struvite and potassium sulfate. It was also determined that the concentrations of heavy metals such as Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, and Sn in the precipitates remained below the limit values specified in the relevant regulation. These findings indicate that the obtained precipitates are both safe and effective candidates for use as fertilizers.

**KEYWORDS:** Phosphorus recovery, Sewage sludge ash, Acid leaching, Electrochemical precipitation, Box-Behnken Design, K-struvite

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|                                                                         |             |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖZET.....</b>                                                        | <b>iv</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                                   | <b>v</b>    |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                                | <b>vi</b>   |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>                                               | <b>viii</b> |
| <b>TABLO LİSTESİ .....</b>                                              | <b>x</b>    |
| <b>FOTOĞRAF LİSTESİ .....</b>                                           | <b>xii</b>  |
| <b>KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ .....</b>                              | <b>xiii</b> |
| <b>TEŞEKKÜR .....</b>                                                   | <b>xiv</b>  |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                    | <b>1</b>    |
| 1.1 Genel Bilgiler.....                                                 | 10          |
| 1.1.1 Fosfor.....                                                       | 10          |
| 1.1.2 Fosfor Döngüsü .....                                              | 10          |
| 1.1.3 Fosfat Kayası .....                                               | 11          |
| 1.1.4 Fosfat Kayasının Kalitesi .....                                   | 13          |
| 1.1.5 Fosfat Kayası Rezervlerinin Dünyadaki Durumu .....                | 16          |
| 1.1.6 Fosfat Kayasının Dünyadaki Üretim, İthalat ve İhracatı .....      | 19          |
| 1.1.7 Fosfor Piyasasındaki Fiyat Dalgalanmaları.....                    | 24          |
| 1.1.8 Fosfat Kayasının İşlenmesi.....                                   | 26          |
| 1.1.9 Fosforun Kullanım Alanları.....                                   | 27          |
| 1.1.10 Fosforun Gelecekteki Durumu .....                                | 28          |
| 1.2 Atıksu Arıtma Tesislerinde Fosfor Giderimi .....                    | 29          |
| 1.2.1 Kimyasal Fosfor Giderimi .....                                    | 29          |
| 1.2.2 Biyolojik Fosfor Giderimi .....                                   | 30          |
| 1.3 Fosfor Geri Kazanımı .....                                          | 32          |
| 1.3.1 Temel Fosfor Geri Kazanım Teknolojileri .....                     | 34          |
| 1.3.2 Atıksu Arıtma Tesislerindeki Fosfor Geri Kazanım Noktaları .....  | 41          |
| 1.3.3 Atıksu Arıtma Tesislerinden Fosfor Geri Kazanımı.....             | 42          |
| 1.4 Fosfor Geri Kazanım Ürünleri.....                                   | 57          |
| 1.4.1 Kalsiyum Fosfat.....                                              | 57          |
| 1.4.2 Struvit .....                                                     | 58          |
| 1.4.3 K-Struvit .....                                                   | 61          |
| 1.5 Arıtma Çamurlarının Yönetimi .....                                  | 71          |
| 1.5.1 Arıtma Çamurlarının Bertarafı .....                               | 71          |
| 1.5.2 Fosfor Geri Kazanımı Açısından Arıtma Çamurlarının Yönetimi ..... | 78          |
| 1.6 Arıtma Çamuru Külü .....                                            | 80          |
| 1.6.1 Arıtma Çamuru Külünün Kimyasal Kompozisyonu .....                 | 81          |

|                                                                                               |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1.6.2 Fosfor Türlerinin Dönüşümü .....                                                        | 84         |
| 1.6.3 Çamur Külünden Fosfor Geri Kazanımı .....                                               | 85         |
| <b>2. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                                             | <b>89</b>  |
| 2.1 Artıma Çamuru Külü ve Fosfor Ekstraksiyonu .....                                          | 89         |
| 2.2 Fosfor Ekstraksiyonunun Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu .....                       | 90         |
| 2.3 Elektrokimyasal Fosfor Geri Kazanımı .....                                                | 93         |
| 2.3.1 Reaktör Tasarımı .....                                                                  | 93         |
| 2.3.2 Kesikli Deneyler .....                                                                  | 94         |
| 2.4 Analitik Metod.....                                                                       | 98         |
| <b>3. BULGULAR .....</b>                                                                      | <b>100</b> |
| 3.1 Çamur Külünün Karakterizasyonu .....                                                      | 100        |
| 3.2 Çamur Külünden Fosfor Ekstraksiyonu ve BBT İstatistiksel Analiz .....                     | 102        |
| 3.3 Çamur Külünden Diğer Elementlerin Ekstraksiyonu ve BBT İstatistiksel Analizi .....        | 111        |
| 3.4 Elektrokimyasal Fosfor Geri Kazanımı ve BBT İstatistiksel Analiz .....                    | 153        |
| 3.5 Reaktörde Anodik Reaksiyonlar .....                                                       | 160        |
| 3.6 Reaktörde Katodik Reaksiyonlar .....                                                      | 162        |
| 3.7 Reaktörde Enerji Tüketimi .....                                                           | 167        |
| 3.8 Çökeleklerin Karakterizasyonu ve Tarımsal Kullanım Potansiyelinin Değerlendirilmesi ..... | 169        |
| <b>4. TARTIŞMA .....</b>                                                                      | <b>174</b> |
| <b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>                                                              | <b>176</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                        | <b>179</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 1.1 İnsan Etkisi Dahil Edilmiş Organik ve İnorganik Fosfor Döngüsü (Cornel ve Schaum, 2009).....                                                                                                    | 11  |
| Şekil 1.2 Fosfat Kayasının Küresel Dağılımı Haritası.....                                                                                                                                                 | 19  |
| Şekil 1.3 Fosfat Kayasının Dünyadaki Rezervleri.....                                                                                                                                                      | 19  |
| Şekil 1.4 Fosfat kayası üretiminin küresel dağılım haritası.....                                                                                                                                          | 20  |
| Şekil 1.5 Fosfat kayası üretiminin dünyadaki dağılımı .....                                                                                                                                               | 21  |
| Şekil 1.6 Fosfat kayası ihracatının 2010-2022 yılları arasındaki değişimi .....                                                                                                                           | 22  |
| Şekil 1.7 Fosfat kayası ihracat grafiği .....                                                                                                                                                             | 22  |
| Şekil 1.8 Fosfat kayası ithalatının 2010-2022 yılları arasındaki değişimi.....                                                                                                                            | 23  |
| Şekil 1.9 Fosfat kayası ithalat grafiği .....                                                                                                                                                             | 23  |
| Şekil 1.10 Fosfat kayası fiyatlarının yıllara göre değişimi. (Fiyatlar metrik ton fosfat kayası içindir) (Index Mundi, 2023) .....                                                                        | 25  |
| Şekil 1.11 Fosforun adsorpsiyon mekanizması .....                                                                                                                                                         | 35  |
| Şekil 1.12 Kristalizasyon ve çöktürmenin temel gösterimi .....                                                                                                                                            | 36  |
| Şekil 1.13 Termokimyasal yöntemin temel gösterimi .....                                                                                                                                                   | 37  |
| Şekil 1.14 Islak kimyasal yöntemin temel gösterimi .....                                                                                                                                                  | 39  |
| Şekil 1.15 Elektrokimyasal yöntemin temel gösterimi.....                                                                                                                                                  | 40  |
| Şekil 1.16 Atıksu artıma tesislerinde olası fosfor geri kazanım yerleri.....                                                                                                                              | 41  |
| Şekil 1.17 Modern toplumun açık fosfor döngüsü.....                                                                                                                                                       | 43  |
| Şekil 1.18 Fosfor gerikazanımı dahil edilmiş kapalı fosfor döngüsü .....                                                                                                                                  | 45  |
| Şekil 1.19 NuReSys® prosesinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                                    | 47  |
| Şekil 1.20 Crystalactor® prosesinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                | 49  |
| Şekil 1.21 Ostara Pearl® prosesi şematik gösterimi.....                                                                                                                                                   | 50  |
| Şekil 1.22 AirPrex prosesinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                      | 51  |
| Şekil 1.23 AshDec® prosesinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                                     | 54  |
| Şekil 1.24 SEPHOS prosesinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                                      | 55  |
| Şekil 1.25 Türkiyede çamur bertaraf yöntemlerinin yüzdeleri .....                                                                                                                                         | 74  |
| Şekil 1.26 Akışkan yataklı çamur yakma fırınlarının şematik gösterimi.....                                                                                                                                | 76  |
| Şekil 1.27 Avrupa ülkelerinde arıtma çamurlarının yakılma yüzdeleri.....                                                                                                                                  | 77  |
| Şekil 1.28 Arıtma çamuru yönetimine ilişkin yasal çerçeve ve döngüsel ekonomi Kavramı.....                                                                                                                | 79  |
| Şekil 1.29 a) Farklı ülkelere çıkarılan fosfat kayasının kimyasal kompozisyonu<br>b) Farklı ülkelerdeki artıma çamuru küllerinin kimyasal kompozisyonu<br>c) Çamur küllerinin kimyasal kompozisyonu ..... | 82  |
| Şekil 1.30 Arıtma çamuru küllerindeki ağır metallerin ortalama konsantrasyonları .....                                                                                                                    | 83  |
| Şekil 1.31 Farklı yakma sıcaklıklarındaki P türleri .....                                                                                                                                                 | 84  |
| Şekil 1.32 Artıma çamuru küllerinden P geri kazanım prosedürü.....                                                                                                                                        | 85  |
| Şekil 2.1 Analitik metod diyagramı .....                                                                                                                                                                  | 99  |
| Şekil 3.1 ÇK'nın kimyasal kompozisyonu .....                                                                                                                                                              | 101 |
| Şekil 3.2 ÇK XRD grafiği.....                                                                                                                                                                             | 102 |
| Şekil 3.3 Fosfor ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri .....                                                                                                                                             | 108 |
| Şekil 3.4 Fosfor ekstraksiyonu için kontur grafikleri .....                                                                                                                                               | 110 |

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 3.5</b> Fosfor ekstraksiyonu için oluşturulan yanıt yüzey modeline ilişkin optimal sonuç grafiği.....  | 111 |
| <b>Şekil 3.6</b> Potasyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                           | 114 |
| <b>Şekil 3.7</b> Magnezyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                          | 116 |
| <b>Şekil 3.8</b> Kalsiyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                           | 119 |
| <b>Şekil 3.9</b> Demir ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                              | 122 |
| <b>Şekil 3.10</b> Alüminyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                         | 125 |
| <b>Şekil 3.11</b> Sodyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                            | 128 |
| <b>Şekil 3.12</b> Silisyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                          | 131 |
| <b>Şekil 3.13</b> Mangan ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                            | 134 |
| <b>Şekil 3.14</b> Arsenik ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                           | 137 |
| <b>Şekil 3.15</b> Krom ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                              | 140 |
| <b>Şekil 3.16</b> Bakır ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                             | 143 |
| <b>Şekil 3.17</b> Nikel ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                             | 146 |
| <b>Şekil 3.18</b> Kurşun ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                            | 149 |
| <b>Şekil 3.19</b> Çinko ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri.....                                             | 152 |
| <b>Şekil 3.20</b> Fosfor geri kazanımı için 3D yüzey grafikleri.....                                            | 156 |
| <b>Şekil 3.21</b> Fosfor geri kazanımı için kontur grafikleri.....                                              | 158 |
| <b>Şekil 3.22</b> Fosfor geri kazanımı için oluşturulan yanıt yüzey modeline ilişkin optimal sonuç grafiği..... | 160 |
| <b>Şekil 3.23</b> Reaktörde pH değişimi.....                                                                    | 162 |
| <b>Şekil 3.24</b> $\Delta pH$ için 3D yüzey grafikleri.....                                                     | 166 |
| <b>Şekil 3.25</b> Enerji tüketimi ve fosfor geri kazanımı oranı ilişkisi.....                                   | 169 |
| <b>Şekil 3.26</b> Çökeleklerin XRD grafikleri.....                                                              | 171 |

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 1.1</b> Kuru malzeme bazında fosfat kayasının ağırlıkça % olarak bileşimi (Diskowski ve Hofmann 2000; Aykut, 2019) ..... | 13  |
| <b>Tablo 1.2</b> Fosfat kaya üretiminde dört büyük ülkenin fosfat yataklarının karşılaştırılması (De Boer vd.; 2019) .....        | 14  |
| <b>Tablo 1.3</b> Fosfat kayalarındaki toksik, majör ve eser elementlerin küresel gösterimi (Mehmood vd., 2009).....               | 15  |
| <b>Tablo 1.4</b> Fosfat kayalarındaki radyoaktivite (Bq/g) (Saueia vd., 2005) .....                                               | 16  |
| <b>Tablo 1.5</b> Fosfat kayası rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.....                                                          | 18  |
| <b>Tablo 1.6</b> Tipik fosforlu gübrelere genel bakış (Müller vd., 2005).....                                                     | 27  |
| <b>Tablo 1.7</b> Bölgelere göre MAP ve HAP üretim tüketim verileri (metrik ton) (IFA,2022).....                                   | 28  |
| <b>Tablo 1.8</b> ATT'de fosfor konsantrasyonları .....                                                                            | 42  |
| <b>Tablo 1.9</b> Kalsiyum fosfatın farklı kristal formları .....                                                                  | 57  |
| <b>Tablo 1.10</b> Struvit ve K-Struvit çökeltme parametrelerinin karıştırılması .....                                             | 65  |
| <b>Tablo 1.11</b> Çeşitli atıksuların potasyum içerikleri .....                                                                   | 68  |
| <b>Tablo 1.12</b> Avrupa ülkelerinin arıtma çamuru miktarları .....                                                               | 72  |
| <b>Tablo 1.13</b> Farklı ülkelere çıkartılan fosfat kayalarının ağır metal konsantrasyonları (mg/g).....                          | 83  |
| <b>Tablo 1.14</b> Farklı asitlerin optimum P ekstraksiyon verimleri.....                                                          | 86  |
| <b>Tablo 2.1</b> Literatürdeki Optimum ekstraksiyon parametreleri .....                                                           | 90  |
| <b>Tablo 2.2</b> Fosfor ekstraksiyonu için bağımsız değişkenler .....                                                             | 91  |
| <b>Tablo 2.3</b> Fosfor ekstraksiyonu deneysel tasarım .....                                                                      | 92  |
| <b>Tablo 2.4</b> Elektrokimyasal çöktürme bağımsız değişkenleri .....                                                             | 95  |
| <b>Tablo 2.5</b> Elektrokimyasal çöktürme deneysel tasarımı.....                                                                  | 96  |
| <b>Tablo 3.1</b> ÇK temel oksit bileşenleri.....                                                                                  | 100 |
| <b>Tablo 3.2</b> ÇK'nın ana ve eser element konsantrasyonları .....                                                               | 101 |
| <b>Tablo 3.3</b> Fosfor ekstraksiyon verimleri .....                                                                              | 103 |
| <b>Tablo 3.4</b> Fosfor ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli regresyon katsayıları .....                        | 105 |
| <b>Tablo 3.5</b> Fosfor ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....                      | 106 |
| <b>Tablo 3.6</b> Potasyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA).....                     | 112 |
| <b>Tablo 3.7</b> Magnezyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA).....                    | 115 |
| <b>Tablo 3.8</b> Kalsiyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA).....                     | 118 |
| <b>Tablo 3.9</b> Demir ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....                       | 121 |
| <b>Tablo 3.10</b> Alüminyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA).....                   | 124 |
| <b>Tablo 3.11</b> Sodyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....                     | 127 |

|                   |                                                                                              |     |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 3.12</b> | Silisyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)..... | 130 |
| <b>Tablo 3.13</b> | Mangan ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....  | 133 |
| <b>Tablo 3.14</b> | Arsenik ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) ..... | 135 |
| <b>Tablo 3.15</b> | Krom ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....    | 139 |
| <b>Tablo 3.16</b> | Bakır ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....   | 142 |
| <b>Tablo 3.17</b> | Nikel ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....   | 145 |
| <b>Tablo 3.18</b> | Kurşun ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....  | 148 |
| <b>Tablo 3.19</b> | Çinko ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....   | 151 |
| <b>Tablo 3.20</b> | BBT deney tasarımlarına karşılık gelen fosfor geri kazanım verimleri .....                   | 154 |
| <b>Tablo 3.21</b> | Fosfor geri kazanımına ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....  | 155 |
| <b>Tablo 3.22</b> | Anodik Mg çözünmesi ve çökelme verimlerinin deneysel koşullara göre karşılaştırılması .....  | 161 |
| <b>Tablo 3.23</b> | $\Delta pH$ için oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) .....                | 163 |
| <b>Tablo 3.24</b> | Deneysel Enerji Tüketim Değerleri .....                                                      | 168 |
| <b>Tablo 3.25</b> | Çökeleklerin ağır metal içerikleri .....                                                     | 172 |

## FOTOĞRAF LİSTESİ

### Sayfa

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| <b>Fotoğraf 2.1</b> Arıtma çamuru külü .....     | 89 |
| <b>Fotoğraf 2.2</b> Elektrokimyasal sistem ..... | 94 |
| <b>Fotoğraf 2.3</b> Anot ve Katot .....          | 94 |



## KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

|                                    |                                         |
|------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>AAT</b>                         | : Atıksu arıtma tesisi                  |
| <b>Al</b>                          | : Alüminyum                             |
| <b>As</b>                          | : Arsenik                               |
| <b>Ca</b>                          | : Kalsiyum                              |
| <b>Co</b>                          | : Başlangıç konsantrasyonu              |
| <b>Cs</b>                          | : Çıkış konsantrasyonu                  |
| <b>Cr:</b>                         | : Krom                                  |
| <b>Cu</b>                          | : Bakır                                 |
| <b>ÇK</b>                          | : Çamur külü                            |
| <b>DKT</b>                         | : Düzeltilmiş kareler toplamı           |
| <b>DKO</b>                         | : Düzeltişmiş kareler ortalaması        |
| <b>FAO</b>                         | : Food and Agriculture Organisation     |
| <b>Fe</b>                          | : Demir                                 |
| <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | : Sülfirik asit                         |
| <b>GASKİ</b>                       | : Gaziantep Merkez Atıksu Arıtma Tesisi |
| <b>K</b>                           | : Potasyum                              |
| <b>Mg</b>                          | : Magnezyum                             |
| <b>Mn</b>                          | : Mangan                                |
| <b>Na</b>                          | : Sodyum                                |
| <b>Ni</b>                          | : Nikel                                 |
| <b>P</b>                           | : Fosfor                                |
| <b>Pb</b>                          | : Kurşun                                |
| <b>SD</b>                          | : Serbestlik derecesi                   |
| <b>Si</b>                          | : Silisyum                              |
| <b>WHO</b>                         | : Dünya Sağlık Örgütü                   |
| <b>Zn</b>                          | : Çinko                                 |

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez çalışmam süresince yardımlarını benden esirgemeyen, tüm bilgi birikimini, tecrübelerini bana aktaran, geldiğim noktada sonsuz emeği olan ve çalışmamın her aşamasında bilimsel katkılar sağlayan sayın hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmaların süresince değerli görüş ve önerilerini benimle paylaşan sayın hocalarım Doç. Dr. Berrin Topuz, Doç. Dr. Murat SOLAK ve Arş. Gör. Dr. Tuğçe DEMİR'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu tez 123Y306 nolu proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca 2022.09.02.1549 nolu proje ile bu tezi destekleyen üniversitemizin Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığı'na (BAP) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bugünlere gelmemde büyük emeği olan annem ve ablama, her türlü zorlukta bana destek olan dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

# 1. GİRİŞ

Nüfus tahminlerine göre 21. yüzyılın ortasında dünya nüfusunun 9 milyarı geçeceği tahmin edilmektedir. Bu önemli artış ise gıda üretiminin yaklaşık %30 oranında arttırılması gerektiği anlamına gelmektedir. Gıdanın üretimi için en önemli öğelerden biri olan fosfor bu noktada stratejik bir hammadde olarak kabul edilmektedir. Günümüzde, madenlerden elde edilen fosforun yaklaşık %82'si tarımda, %7'si ise hayvan yemi üretiminde kullanılmaktadır. Çıkarılan fosforun geri kalan %11'i sanayi ve tıpta ilaç, yağ, deterjan ve hatta tekstil üretimi için kullanılmaktadır (Sørensen vd., 2015; Cordell vd., 2009). Gıda talebi üçüncü dünya ülkelerinde belirgin olan nüfus artışıyla artarken, gelişmiş ülkelerde ise sanayinin faaliyetleri önem kazanmaktadır. Böylece fosfor tüketiminin artışı daha da artmaktadır. Uluslararası Su Yönetimi Enstitüsü'ne göre, 2050 yılına kadar fosfor üretiminin, fosfor talebini karşılamak üzere toplamda %70, hatta gelişmekte olan ülkelerde %100 oranında arttırılması gerekmektedir (Zhou vd., 2015). Ancak fosfor kaynakları dünyada eşit olarak dağılmamaktadır. Ana küresel fosfat kaya yataklarının %74'ü Fas'ta bulunmakla birlikte, ABD, Çin, Güney Afrika ve Ürdün fosfat kayaları bakımından zengin ülkelerdir (Kataki vd., 2016; Sørensen vd., 2015). En fazla miktarda fosfor Çin'de çıkartılırken, ABD en büyük rezervlere sahiptir ve Güney Afrika ise en büyük fosfor ihracatçısıdır. Bu nedenle jeopolitik durum, sadece Avrupa'da değil, dünyanın her köşesinde fosforun bulunabilirliği ve fiyatı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Guedes vd., 2014).

Fosfor kullanımının artışı ve fosfor kaynaklarının kısıtlı olması nedeniyle tüm dünyada, küresel fosfor kaynaklarının ne zaman tükeneceği konusunda tartışmalar vardır. Temel doğal fosfor yatakları olan apatit cevherleri iyimser tahminlerine göre en fazla 200 yıl boyunca dünyanın fosfor ihtiyacı karşılanabilecek durumdadır (Tan ve Lagerkvist, 2011). Ancak birçok bilim adamı kaynakların 100-130 yıl gibi erken bir sürede tükeneceğini iddia etmektedir (Li vd., 2014). Doğal fosfor birikintilerinin sadece 50-60 yıl boyunca yeterli olacağına dair teoriler bile mevcuttur (Tao ve Huang, 2007). 2008'den sonra yapılan tahminler ise daha kötümser senaryolar sergilemektedir. Fosfor kaynaklarının gerçekte ne zaman tükeneceği bilim dünyasında hala bir tartışma konusudur. Ancak, mevcut fosfor birikinti kalitesinin gittikçe düştüğü de unutulmamalıdır. Çıkarılması ucuz

olan fosforun sadece %20'sinin tarımda kullanım için uygun olduğu zaten bilinen bir gerçektir. Birikintilerin geri kalanı çok yüksek seviyelerde ağır metal, özellikle kadmiyum uranyum ve radon gibi radyoaktif elementleri içermektedir (Weigand vd., 2013). Doğal fosfor birikinti kalitesi, bulunabilirliği ve hatta jeopolitik durum gibi faktörler, tarımda kullanıma uygun fosfor fiyatlarının hızla artmasına neden olmaktadır. Fosfat kayaçlarının fiyatları 1950'den 2000'e kadar on kat artmıştır. 2007'de ise %200 civarında artmış ve 2007–2008 yıllarında 14 aydan az bir sürede %700–800 artmıştır (Guedes vd., 2014; Tan ve Lagerkvist, 2011). Fosfat fiyatında benzer bir gelişme, fosfat fiyatının bir yıl içinde üç kattan fazla arttığı 1973/1974 yıllarında gözlenmiştir. Yakın gelecekte buna benzer fosfor krizlerinin yaşanması kaçınılmazdır. Fosfat kaynaklarının azalması ile buna eşlik eden kalite düşüşü ve dünya çapında gübre tüketimindeki artış nedeniyle fosfat fiyatlarında uzun vadeli bir artış beklenmektedir (FAO, 2008).

Fosforun mevcut ve gelecekteki durumu hakkında bahsedilen tüm bu olumsuz gelişmeler yüzünden alternatif bir fosfor kaynağı bulma ihtiyacı giderek daha önemli bir konu haline gelmektedir. Bu nedenle, atıksu ve kanalizasyon çamurundan fosfor geri kazanımı için ekonomik teşviklerin gelecekte güçlenmesi gerekmektedir. Ancak ne yazık ki fosforun atık malzemelerden geri kazanılmasıyla ilgili yasal düzenlemeler maalesef yetersizdir (Cordell vd., 2011).

Yapılan çalışmamızın temel amacı yüksek kalitede ve ekonomik bir alternatif fosfor kaynağı ihtiyacına çözüm bulmaya katkı sağlamaktır.

İşletilen atıksu arıtma tesisleri (AAT) sayesinde gezegenimizde yılda 1,3 milyon ton P giderilmektedir (Li ve Li, 2017). Atıksudan P'nin geri kazanılması neticesinde küresel fosfor talebinin %15-20'sini karşılayabileceği tahmin edilmektedir (Yuan vd., 2012). Bu nedenle, AAT'lerin dünya çapında kritik P kaynağı sağlayıcıları olabileceği düşünülmektedir. Atıksuyun içerdiği yüksek miktarda P'nin %90'ından fazlası atıksu arıtımı sırasında gelişmiş biyolojik arıtım teknikleri veya Al ve Fe tuzları ile kimyasal çökeltme uygulanarak artıma çamuruna aktarılmaktadır (Liang vd., 2019; Fagn vd., 2021).

Artıma çamurdan en basit fosfor geri kazanımı yöntemi, gübre olarak doğrudan kullanılmasıdır. Ancak susuzlaştırma işleminden sonra bile çamurun su

içeriğinin %50-70 oranında değiştiği dikkate alınarak söz konusu çamurun taşınması ve yönetimi bir arıtma tesisinin toplam işletme maliyetinin %25 ila 65'ini oluşturabilmektedir (Xie vd., 2011). Ayrıca arıtma çamurunun aromatik hidrokarbonlar, patojenler ve ağır metaller gibi önemli miktarda potansiyel olarak tehlikeli kirletici maddeleri içermesi sebebiyle gübre olarak kullanımını kısıtlayan yasal düzenlemeler giderek daha katı olmaktadır. Özellikle toprağa verilen çamurda izin verilen azami ağır metal konsantrasyonları giderek düşürülmektedir (Tarayre vd., 2016). Avrupa Birliği'nde yeni yasaların yürürlüğe girmesi nedeniyle üye ülkelerin çoğunda tarımda uygulanamayan çamurların arazilere serilmesi de yasaklanmıştır. Artıma çamurlarının düzenli depolanması da birçok ülkede (örneğin Yunanistan, İtalya, İzlanda ve Malta) yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak bu yöntem de aşırı metan oluşumu endişeleri nedeniyle kısıtlanmıştır ve artıma çamurundan organik maddelerin ve besin maddelerinin geri kazanılması için fırsatlar sağlamamaktadır (Donatello ve Cheeseman, 2013). Bu nedenle yeni çamur bertaraf teknolojileri giderek gelişmekte ve atık su arıtma tesislerinde uygulanmaktadır (Biswas vd., 2009).

Arıtma çamurlarının yakılması, katı hacmini ve kütlesini %90 oranında azaltması; organik bileşikleri, farmasötikleri, mikroorganizmalar ve patojenleri etkin bir şekilde uzaklaştırması; ayrıca çamurun koku sorununu azaltması gibi önemli avantajlarıyla, fazla çamurun bertarafı için en etkili yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Fang vd., 2021; Werther ve Ogada, 1999). Çamurun yakılması bir termal artıma yöntemi olup, çamur sıvı kısımdan ayrıldıktan sonra yaklaşık %30 katı olacak şekilde susuzlaştırılır ve yakılır, bu da çamur hacmini %95 oranında azaltır ve işlemeyi kolaylaştırır (EPA, 2003). Depolama sahası arazi fiyatları pahalı olduğunda, depolama veya biyolojik katı madde uygulaması için uzun bertaraf mesafeleri varsa veya diğer nedenlerin yanı sıra bir enerji geri kazanım programının parçası olarak artıma çamurunun yakılmasına karar verilebilir (Ma ve Rossen, 2021). Arıtma çamurunun yakılması, özellikle sınırlı arazi alanının çamurun doğrudan depolanmasını sürdürülebilir kılmadığı, yüksek nüfus yoğunluğuna sahip bölgelerde dünya çapında ilgi görmüştür.

Artıma çamuru yakma fırınlarını işleten başlıca bölgeler olan ABD, AB ve Japonya'dan olmak üzere yılda tahmini 1,7 milyon ton küresel artıma çamuru külü

üretilmektedir (Donatello ve Cheeseman, 2013). 2016 yılında sadece Avrupa’da yaklaşık 11,2 milyon ton (kuru madde) arıtma çamuru açığa çıkmıştır ve bunun yaklaşık %28’i yakılmıştır. Aynı yıl Türkiye’de açığa çıkan arıtma çamuru miktarı ise yaklaşık 300 bin ton olup bunun yaklaşık 94 bin tonu yakılarak (%31’i) bertaraf edilmiştir. (Eurostat, 2016). Türkiye’de de Avrupa’da olduğu gibi çamurların yaklaşık 1/3 kısmı yakılarak bertaraf edildiği dikkate alındığında fosfor geri kazanımı için çamur külü önemli bir kaynak olarak ortaya çıkmaktadır.

Yakma işleminden sonra P'nin %90'ı yakılan arıtma çamuru külünde (ÇK) yoğunlaşır. Arıtma çamurunun yakılması, tüm P'yi inorganik bir forma dönüştürür, bu da P'nin konsantre ve/veya saf formlara geri kazanım potansiyelini iyileştirebilir (Gorazda vd., 2017). ÇK'nin P içeriği  $P_2O_5$  olarak ağırlıkça %10 ila %25,7 arasında değişebilir ve bu da fosfat cevherindeki P içeriği (ağırlıkça %5-40) ile rekabet edebilecek düzeydedir (Fang vd., 2018). Ancak etkin kullanım teknolojilerinin olmaması nedeniyle, ÇK'nin çoğu fosfor içeriğinden en iyi şekilde yararlanmadan düzenli depolamaya tabi tutulmaktadır. Bu durum da ciddi bir fosfor kaybına neden olmaktadır (Donatello ve Cheeseman, 2013). Ayrıca ÇK'nin düzenli depolama sahalarına doğrudan atılması sadece P kaynaklarının israfı değil, aynı zamanda kirlетici olabilecek sayısız tuz ve metal(loid) içerdiğinden depolama sahalarının sızıntı suları vasıtasıyla çevre ve su kaynakları için potansiyel bir kirlilik riskidir. Yapılan tez çalışması israf edilen bu fosforun geri kazanılarak yüksek ekonomik değerli fosfor bileşiklerine dönüştürülmesini amaçlamaktadır.

AAT'lere giren P'nin %30'a kadarı çamur sıvısından geri kazanılabilirken, %90 kadarı artıma çamurundan ve çamurun yakılmasından kaynaklanan ÇK'den geri kazanılabilmektedir (Petzet ve Cornel, 2013). Ayrıca yakılan artıma çamuru külünden P'nin geri kazanımının ekolojik ve ekonomik açıdan artıma çamurundan doğrudan geri kazanıma göre daha üstün olduğu bulunmuştur (Cieřlik ve Konieczka, 2017). Geri kazanılan P gübresinin (4 ~ 10 £/Kg P) maliyeti gübreden (1.6 £/Kg P) daha yüksek olmasına rağmen, nüfus eşdeğeri başına yıllık maliyet atıksu bertarafının toplam maliyetlerinin %3'ünden azdır (Nättorp vd., 2019). Ayrıca geri dönüştürölmüş ürünlerin saflık gereksinimleri azaltılırsa ve mevcut endüstriyel süreçlerle sinerjiden yararlanılırsa bu maliyet daha düşük olabilir (Egle vd., 2016).

Bununla birlikte K genellikle toksik ağır metaller içerir ve K'deki P'nin bitkiler tarafından kullanılabilirliği nispeten düşüktür. Dolayısıyla K'yi gübre olarak doğrudan yeniden kullanmak zordur. Sonuç olarak K'den P'yi geri kazanmak için termal iyileştirme (Harzel vd., 2016, Nowak vd., 2013,), elektrodializ (Ottosen vd., 2016; Pedersen vd., 2015), ve ıslak kimyasal yöntem (Fang vd., 2018; Gorazda vd., 2018) gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Islak kimyasal yönteminin diğer yöntemlere göre daha düşük enerji tüketimi, kurulumunun daha basit olması, maliyetinin düşük olması, büyük ölçekli uygulama için daha yüksek potansiyele sahip olması ve fosfat kayasından P'nin çıkarılması için şu anda kullanılan işleme benzer olması gibi bazı önemli avantajları vardır (Liang vd., 2019; Fang vd., 2021). Bu sebeple çalışmamızda arıtma çamuru külünden P ekstrakte ederken ıslak kimyasal yöntem kullanılmıştır.

K'den fosforu geri kazanmak için ilk adım tipik olarak asit liçi ile ekstraksiyon işlemidir. Liç ajanları arasında inorganik asitler, organik asitler, alkali ve şelatlaşma ajanları bulunmaktadır. İnorganik asitler, özellikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K'den P'nin geri kazanımı için düşük maliyeti ve yüksek liç verimi nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır (Franz, 2008; Biswas vd., 2009; Donatello vd., 2010; Xu vd., 2012; Ottosen vd., 2013; Fang vd., 2018; Wang vd., 2018).

Bununla birlikte fosfor ekstraksiyonuna ek olarak ana elementler (rn., Fe, Al, Mg ve Ca) ve toksik iz elementler (rn., As, Cu ve Cr) aynı anda salınmaktadır. Bu safsızlıklar, fosfor geri kazanım sürecinin verimliliğini azaltmakta ve elde edilen geri kazanım ürününün tarımsal uygulamalarda güvenli kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sebeple alkalilerle (Takahashi vd., 2001) veya sodyum sülfür (Franz vd., 2008) ile çökeltme, şelatlayıcı maddelerle kompleks oluşturma (Fang vd., 2018b; Ito vd., 2013) ve iyon değişim reçineleri ile adsorpsiyon (Biswas vd., 2009; Petzet vd., 2012) olmak üzere liç suyundan toksik eser elementleri uzaklaştırmak için teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikler sayesinde liç suyundan toksik eser elementler başarıyla uzaklaştırılmakta ve geriye fosforca zengin bir sıvı faz kalmaktadır. Yüksek konsantrasyonda P içeren bu sıvı faz doğrudan sıvı gübre olarak kullanılabilmekte veya faydalı fosfor keltirileri olarak geri kazanılabilmektedir (Fang vd. 2021).

Literatürde yakılan artıma çamuru külünden struvit (Xu vd., 2012, Wang vd., 2018), fosforik asit (Donatello vd., 2010), kalsiyum fosfat, hidroksiapatit (Okuno vd., 2019) gibi çeşitli fosfor bileşikleri geri kazanılmıştır. Çalışmamızda literatürde hakkında sınırlı bilgi olan, değerli ve nispeten yeni bir fosfor bileşiği olan K-Struvit ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) geri kazanımı üzerinde durulmuştur. K-Struvit, potasyum Struvit, MPP, veya MPK olarak bilinen Magnezyum Potasyum Fosfat, eş molar konsantrasyonlarda  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  ve  $PO_4^{3-}$  içeren bir inorganik fosfat mineralidir. Bileşimi struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) benzerdir, ancak azot yerine topraklarda en sınırlı makro besin maddesini (potasyum) içerir ve aynı zamanda oldukça verimli bir gübre olarak kabul edilir (Xu vd., 2015). K-Struvit,  $Mg^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $K^+$  ve  $PO_4^{3-}$  iyonlarının miktarı yeterli olduğunda kristalleşir ve çökelir.

Potasyum, bilinen hiçbir ikamesi olmayan temel bir bitki makro besin maddesidir. 2014 yılında, dünya çapında otuz bir milyon ton potasyumlu gübre ( $K_2O$  olarak) uygulanmıştır ve bu talebin yılda yaklaşık %3 artması beklenmektedir (FAO, 2015). Potasyum gübreleri, potasyum içeren doğal kaynaklardan çıkarılmaktadır ve şu anda potasyumun geri kazanılması için yerleşik bir yöntem yoktur. Bir su kirletici olarak kabul edilmediğinden potasyum geri kazanımı konusunda çok az çalışma yapılmıştır. Ancak toprakta çok büyük potasyum eksiklikleri olduğu (Römhald ve Kirkby 2010; Smil, 1999), toprak besinleri ve gübre kullanımında küresel dengesizlikler olduğu (MacDonald vd., 2011) ve yavaş salınan potasyum gübresine ihtiyaç olduğu bilinmektedir (Adeoye vd., 2001; Manning, 2011). Potasyum gübresinin azot ve fosfor muadillerinden çok daha düşük bir oranda uygulandığı bilinen bir gerçektir ve dünyanın çoğu yerinde toprakta ciddi potasyum eksiklikleri tespit edilmiştir. Gelişmekte olan ülkelerde topraktaki potasyum açıkları o kadar fazladır ki sadece Afrika'daki talebi karşılamak için bile gezegendeki potasyum üretiminin iki katına çıkması gerekmektedir. (Manning, 2011). Potasyumlu gübrelerin yüksek maliyeti ve çoğu çiftçinin bu gübrelere sınırlı erişimi nedeniyle, çıkarılan potasyumun yalnızca yaklaşık %35'i tarımsal üretimde kullanılabilmektedir (Smil, 1999). Potasyum gübrelerinde 2007 yılındaki küresel fosfor krizine benzer şekilde, 2007-2009 yıllarında dört kattan daha fazla fiyat artışı görülmüştür (Manning, 2011). Fiyatlar o zamandan beri düşüş gösterse de 2007'den önceki fiyatlardan hala daha yüksek olan metrik ton başına 300 dolar civarında seyretmektedir. Bununla beraber yıllık

gıda üretim oranlarını artırmak ve potasyum dengesini sağlamak için potasyumlu gübre kullanımında yılda %8'den fazla bir artışın gerekli olacağı tahmin edilmektedir. Ancak ne yazık ki potasyum cevherleri küresel olarak sınırlı bir dağılıma sahiptir ve potasyumlu gübrelere erişim yalnızca birkaç tarım ülkesi için mümkün görünmektedir (Sheldrick vd., 2003). Bu durumlar bazı araştırmacıların daha ucuz veya coğrafi olarak daha fazla bulunabilen alternatif potasyumlu gübre formları talep etmesine yol açmıştır (Manning, 2011). Yapılan çalışmamızda K-Struvit'in pahalı ve erişimi zor olan potasyumlu gübrelere alternatif olabileceği ön görülmektedir. Ayrıca bitkiler için üç temel besin maddesinden ikisi olan fosfor ve potasyumu aynı anda içerdiği için oldukça faydalı ve ekonomik değeri yüksek bir geri kazanım ürünü olmaktadır. Yaptığımız araştırmalara göre daha önce yakılan artıma çamuru külünden K-Struvit geri kazanımı yapılmamış olup çalışmamız bu konuda literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır.

Atıksulardan fosfor geri kazanımı için kristalizasyon (kimyasal çöktürme) işlemi başta olmak üzere adsorpsiyon ve iyon değişimi, membran, elektrokimyasal ve biyolojik yöntemler gibi birçok fiziksel, biyolojik ve kimyasal yaklaşım geliştirilmiştir (Hutnik vd., 2013; Loganathan vd., 2014; Luo vd., 2016; Tarayre vd., 2016; Ichihashi ve Hirooka, 2013). Ancak sözü edilen yöntemlerin sonucunda oluşan geri kazanım ürünleri ne yazık ki düşük saflıktadırlar, yüksek maliyetlere mal olurlar ve karmaşık yöntemlerdir. Bunların arasında en yaygın olanı, kolay çalışması ve verimi nedeniyle kimyasal çöktürmedir (Ye vd., 2017). Yakılan artıma çamuru külünden ıslak kimyasal yöntemlerle fosfor ekstrakte edildikten sonra, elde edilen fosforca zengin sıvı fazdan çeşitli fosfor bileşiklerinin geri kazanımı amacıyla kimyasal çöktürme yöntemleri yaygın olarak araştırılmıştır. Ancak bu yöntemde çekirdek materyali ilavesinin yanı sıra, kristalizasyon için yığın çözelti pH'ını optimum pH'a yükseltmek için önemli bir baz ilavesine ihtiyaç vardır (Lei vd., 2018). Ayrıca atıksuyun Mg içeriğinin düşük olması nedeniyle fosfor geri kazanım proseslerinin çoğunda, Mg ilavesi de proses maliyetini oldukça arttırmaktadır.

Son yıllarda atıksudan fosfor geri kazanım işlemi için elektrokimyasal arıtım prosesi yüksek verimliliği, esnekliği, ekipman basitliği, proses otomasyonu kolaylığı ve kimyasal ilavenin olmaması nedeniyle artan bir ilgi görmektedir (Crini

vd., 2019; Liu vd., 2021; Lacasa vd., 2011; Nguyen vd., 2016; Lei vd., 2017). 2019 ve 2020 yıllarında yapılmış araştırmalarda atıksulardan Mg kurban anotlu bir elektroliz reaktörünün amonyak ve fosfat içeren asidik, nötr veya alkali çözeltilerden fosfor geri kazanmakta etkili bir yöntem olduğu doğrulanmıştır (Kékedy-Nagy vd., 2020; Maltseva vd., 2019; Wu vd., 2020). Ek olarak aynı miktarda fosfatı bir Mg kurban anot kullanarak geri kazanmanın maliyetinin,  $Mg^{2+}$  reaktiflerini doğrudan eklemenin maliyetine kıyasla çok daha düşük olduğu bildirilmiştir (Lin vd., 2020). Ayrıca  $Mg^{2+}$ 'nin elektrokimyasal dozajı tek seferlik kimyasal eklemeye kıyasla sürekli Mg dozajına bağlı olarak struvit geri kazanımını da iyileştirmektedir. Sürekli dozlamamanın, tek seferlik kimyasal eklemeye kıyasla süperdoygunluk oranını düşürdüğünü ve büyük partiküllerin büyümesini destekleyerek fosfor geri kazanımı iyileştirdiğini belirtilmiştir (Ronteltap vd., 2010). Elektrokimyasal Mg dozajının yüksek akım verimliliği, düşük enerji tüketimi ile idrardan struvit çökmesi için uygun olduğu ve kurban bir Mg elektrotunun çözünmesinin, diğer Mg tuzları ile dozlama maliyeti ile karşılaştırıldığında maliyet açısından rekabetçi olduğu belirlenmiştir (Hug ve Udert, 2013). Ayrıca tek Mg kaynağı olarak bir Mg kurban anot kullanıldığı elektroliz prosesinde asidik bir ortamda elektrokimyasal struvit oluşumu gözlenmiştir (Kékedy-Nagy vd., 2020). Yani bu prosesin daha geniş bir pH aralığında struvit oluşturabilme özelliği pH ayarlaması ile ilgili maliyetleri azaltmaktadır ve bu sistemin işleyebileceği atıksu türlerini çeşitlendirmektedir.

Literatür araştırmalarında, atıksulardan elektrokimyasal yöntemle fosfor geri kazanım çalışmalarına son birkaç yılda başlandığı ve oldukça sınırlı sayıda çalışma yapıldığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmaların başarısı teknolojinin uygulanabilirliğini gösterirken, sistemi ticari ölçeğe uyarlamak için daha fazla maliyet iyileştirmesi yapılması ve farklı fosfor bileşiklerinin geri kazanımının araştırılması oldukça önemlidir.

Kurban Mg anot ile yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu struvit elde etmek üzerine olup, literatürde bu yöntemle K-Struvit geri kazanımı yapılmasına tek bir çalışmada rastlanmıştır. Yapılan çalışmada  $NH_4^+$  iyonlarının reçine ile giderildiği varsayılan sentetik bir idrar numunesinden %88,5 P ve %35,4 K geri kazanımıyla K-Struvit elde edilmiştir (Shan vd., 2021). Ancak yapılan çalışma hem

sentetik olarak hazırlanan bir çözelti ile yürütüldüğünden hem de işletme parametrelerinin yetersiz olmasından dolayı Mg kurban anot ile K-Struvit çöktürmesi ile ilgili bilgiler literatürde hala eksiktir. Ayrıca diğer elektrokimyasal yöntemlerle de K-Struvit geri kazanımı hakkında literatürde bir çalışma bulunmamaktadır.

Çalışmamız, “fosfor; yakılmış arıtma çamuru külünden elektrokimyasal olarak optimum proses şartlarında K-Struvit olarak geri kazanılabilirse oluşan yeni ürün K-struvit’in içeriği tarımda ve endüstride kullanıma uygun mudur, değil midir?” şeklindeki temel hipotez sorusuna dayanmaktadır. Son yıllarda giderek azalan fosfor kaynaklarına alternatif olarak, fosforun yakılan arıtma çamuru külünden K-Struvit olarak geri kazanılması ve kullanılabilirliğinin ortaya konulması temel araştırma sorusu olarak ele alınmıştır. Bu noktadan başlayarak aşağıdaki alt soruların cevapları üzerinde yoğunlaşmıştır.

- ✓ Yakılmış arıtma çamuru külü tükenmekte olan fosfor kaynaklarına bir alternatif olabilir mi?
- ✓ Çamur külünden ekstrakte edilen fosfor elektrokimyasal yöntemlerle daha saf ve daha ekonomik bir şekilde K-Struvit olarak geri kazanılabilir mi?
- ✓ Geri kazanılan K-Struvit tarımda ve endüstride kullanılabilir mi?

## 1.1 Genel Bilgiler

### 1.1.1 Fosfor

Fosfor yer kabuğunda en çok bulunan 11. element olmakla beraber tüm canlı organizmaların optimal büyümesi için gereklidir. Adenozin difosfatın (ADP) adenozin trifosfata (ATP) dönüştürülmesiyle hücreler arası enerji transferinde (Bergmans, 2011), deoksiribonükleik asitin (DNA), ribonükleik asitin (RNA), enzimlerin ve fosfolipitlerin yapısında ve insanların ve hayvanların dişleri ve kemiklerinin gelişiminde (Crutchik, 2015) önemli bir rol oynar.

Fosfor doğada gaz halinde bulunmaz ancak su ortamında az miktarda bulunur ve metabolik aktiviteyi sınırlar. Su ortamında, biyokütlenin büyümesi için gerekli olan diğer besin maddeleri ve enerji bol miktarda bulunur, bu nedenle sınırlayıcı fosforun artan seviyesi ötrofikasyona yol açabilir (Vesilind, 1998). Geçtiğimiz on yıllarda yüzey sularında ötrofikasyonla ilgili sorunlar, günümüzde atık su arıtma tesislerinden (AAT'ler) çıkan atık su için katı sınır değerlerinin uygulanmasına yol açmıştır. Sonuç olarak, AAT'lere gelen fosforun büyük bir kısmı çamur fazına aktarılır.

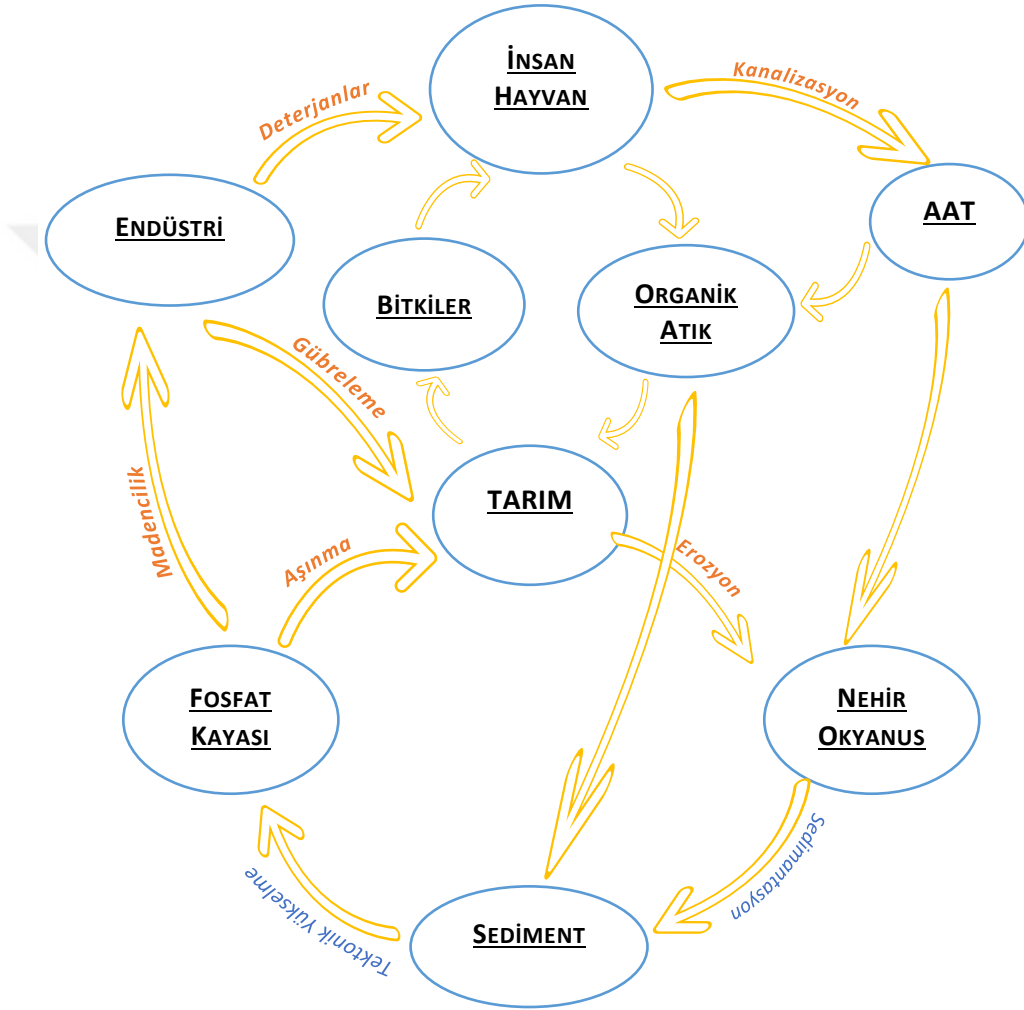
### 1.1.2 Fosfor Döngüsü

Fosforun inorganik bir jeolojik döngüsü, ayrıca karada ve suda meydana gelen iki organik döngüsü vardır. Jeolojik döngü birkaç milyon yıl sürer ve toprak erozyonunun fosforu deniz tabanına taşınmasıyla başlar. Fosfor içeren malzeme çöker ve sonunda tektonik yükselmeyle yavaşça karasal alana doğru yükselir. Fosforun bu inorganik döngüsünün süresi göz önünde bulundurulduğunda okyanus tabanına aktarılan fosfor tarımsal açıdan kayıp olarak nitelendirilmektedir. Karadaki organik döngü bitki alımıyla başlar. Bitkiler, daha sonra organik atık üreten insanlar ve hayvanlar tarafından kullanılır. Daha önce organik atıklar, Şekil 1.1'de gösterilen doğal fosfor döngüsünün bir parçası olarak tarımda kullanılmaktaydı. Ancak arıtma çamurlarının direkt olarak tarım alanlarında kullanımında giderek katılaştıran mevzuat ve sınırlamalar, çamurda bağlı fosforun ve diğer nutrientlerin geri dönüşümünün azalmasına yol açmıştır (Cornel ve Schaum, 2009).

Başlangıçta "doğal" olan bu kapalı döngüler, hayvan ve insan dışkılarındaki fosfor bileşiklerini gübrelemede kullanılmadığında kesintiye uğrar. Atık sudaki

fosfatın bir kısmı deşarj sistemleri aracılığıyla okyanuslara taşınmakta, bir kısmı da atık depolama sahalarında biriktirilen veya yakılan kanalizasyon çamuruna sabitlenmektedir. İkinci durumda külün içerdiği fosfor, depolama sahalarında veya yer altı depolarında biriktirilmektedir.

## FOSFOR DÖNGÜSÜ



**Şekil 1.1** İnsan Etkisi Dahil Edilmiş Organik ve İnorganik Fosfor Döngüsü (Cornel ve Schaum, 2009).

### 1.1.3 Fosfat Kayası

On dokuzuncu yüzyılın başında Liebig, azot ve fosfor gibi besin maddelerinin mahsul yetiştirmek için çok önemli unsurlar olduğunu ve bu

besinlerin canlı ve ölü materyal arasında dolaştığını belirten bir teori kurmuştur (Von Liebig, 1840). Aynı dönemde guanonun değeri de keşfedilmiştir. Bu fosfor içeren madde, birkaç bin yıl boyunca biriken kuş pisliklerinden meydana gelmektedir. Guanonun çok geçmeden değerli bir dünya ticaret malzemesi haline gelmesine rağmen sınırlı bir fosfat kaynağı olması sebebiyle on dokuzuncu yüzyılın sonunda talep azalmıştır (Stewart vd., 2005). Kısa süre sonra başka fosfat kaynakları keşfedilmiştir. Bu kaynaklar arasında en önemlisi, ilk başta sınırsız bir rezerv olduğu varsayılan ve zamanla fosfor üretiminde başlıca kaynak haline gelen fosfat kaya yataklarıdır. Bununla birlikte, yüksek dereceli fosfat kaya rezervlerinin (denizel) organizmaların ayrışması yoluyla oluşması milyonlarca yıl alır ve mevcut maden çalışmalarıyla birlikte, jeolojik olarak yenilenenden çok daha fazlası tüketilmektedir. Şu anda küresel fosfat kaya rezervlerinin ne kadar büyük olduğu belirsiz ve dolayısıyla bunların ne zaman tükeneceği de belirsiz. Tahmini tükenme süresi, farklı çalışmalar arasında büyük farklılıklar göstermektedir ve bu süre 40 ila 400 yıl arasında değişmektedir (Van Kauwenbergh, 2010). Bu nedenle birçok araştırmacı mevcut küresel rezervlerin ve bunların kalitesinin değerlendirilmesine odaklanmıştır.

Sedimanter deniz fosforiti en yaygın fosfat kayasıdır. Üretilen fosfatın %80'inden fazlası, çoğunlukla fosilleşmiş kabuklar ve suda yaşayan hayvanların biriktiği sedimanter kayalardan kaynaklanmaktadır (Van Kauwenbergh, 2006). Fosforlu sedimanter kaya %7,8'den fazla  $P_2O_5$  içerir ve %7,8-19,5 fosfat içerdiğinde fosfatlı sedimanter kaya, %19,5'in üzerinde fosfat içerdiğinde ise fosforit olarak adlandırılır. En büyük sedimanter yataklar Kuzey Afrika, Çin ve ABD'de bulunmaktadır (Tablo 1.1). Sedimanter kaya, bir hidroksit, florür veya klorür iyonu ile birleştirilmiş bir kalsiyum fosfat olan apatit mineralinden oluşur:  $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(OH, F, Cl)$ , en yaygın olanı ise florapatittir ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ) (McKelvey, 1967). Sedimanter kayalar, kirleticiler de dahil olmak üzere çok çeşitli kimyasal bileşimler ve fiziksel formda büyük farklılıklar sergilemektedirler. Bu durum işleme sırasında flor, kadmiyum, uranyum ve nadir toprak elementleri gibi çeşitli olası yan ürünlerin oluşmasına neden olur. Mineral apatit suda az çözünür. Ancak farklı bileşimler mineralin çözünürlüğünü etkiler. Örneğin hidroksitin eklenmesi, florür içeren apatitten daha yüksek çözünürlüğe sahip apatit mineralleri ile sonuçlanır (McKelvey, 1967).

**Tablo 1.1** Kuru malzeme bazında fosfat kayasının ağırlıkça % olarak bileşimi  
(Diskowski ve Hofmann 2000; Aykut, 2019)

| Fosfat Kayası             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO  | F   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> |
|---------------------------|-------------------------------|------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| Kola (Russia)             | 39,1                          | 51,5 | 3,4 | 2,0              | 1,2                            | 0,7                            | 0,0             | 0,0             |
| Florida (ABD)             | 31,6                          | 47,7 | 3,9 | 9,0              | 1,0                            | 1,6                            | 3,7             | 1,4             |
| Idaho (ABD)               | 31,2                          | 45,7 | 3,6 | 8,5              | 0,6                            | 0,5                            | 3,1             | 1,2             |
| Khouribga (Fas)           | 34,8                          | 52,5 | 4,2 | 0,9              | 0,5                            | 0,1                            | 4,1             | 1,5             |
| Togo (Togo)               | 29,7                          | 40,3 | 3,9 | 10,2             | 4,4                            | 5,3                            | 1,6             | 0,1             |
| Mardin (Türkiye)          | 30,5                          | 49,8 | 4,1 | 1,17             | 1,6                            | 1,1                            | 6,4             | 0,0             |
| Phalaborwa (Güney Afrika) | 38,4                          | 52,5 | 2,3 | 1,9              | 0,2                            | 0,4                            | 1,3             | 0,1             |

#### 1.1.4 Fosfat Kayasının Kalitesi

Mümkün olan en yüksek apatit (ve dolayısıyla fosfat) içeriği her zaman hem teknik hem de ekonomik nedenlerden dolayı oldukça istenen bir özelliktir (Van Kauwenbergh, 2010). Dolayısıyla fosfat kayasındaki yabancı maddelerin mümkün olduğu kadar çoğunun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu safsızlıklar birçok farklı kimyasal türüyle ilgilidir. Fosfat kayasındaki istenmeyen yabancı maddelerin üç ana türü şu şekildedir: diğer fosfor içermeyen mineraller, ağır metaller ve radyoaktif malzemeler. Fosfat safsızlığını arttırmak için fosfor içermeyen diğer minerallerin fosfat kayasından mümkün olduğunca uzaklaştırılması gerekmektedir. Sağlık ve çevresel kaygılar nedeniyle ağır metallerin ve radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması da oldukça önemlidir.

Mineral yapısı nedeniyle fosfat kayası, florit (CaF<sub>2</sub>), manyezit (MgCO<sub>3</sub>) ve barit (BaSO<sub>4</sub>) gibi fosfor içermeyen diğer az çözünür mineralleri de içerebilir. Sedimanter fosfat kayasındaki en yaygın mineraller, kaolinit (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) ve sepiolit (Mg<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) gibi kil mineralleri, kuvars ve iki tür karbonat, kalsit (CaCO<sub>3</sub>) ve dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)'dir. Karbonatlar, fosfat kayalarının işlenmesi sırasında, özellikle köpük flotasyonu (hidrofobik minerallerin hidrofilik minerallerden ayrılması) sırasında, karbonatlar ve fosfat mineralleri arasındaki yüksek benzerlik nedeniyle komplikasyonlara yol açabilir (McConnell, 1938). Karbonatları uzaklaştırmak için kalsinasyon adı verilen bir termal işlem kullanılabilir, ancak bu yöntem yüksek enerji girdisi nedeniyle ekonomik olarak elverişsizdir. Florida Fosfat Araştırma Enstitüsü, yüksek dolomit konsantrasyonu nedeniyle günümüz fosfat rezervlerinin büyük bir kısmının dokunulmadan kaldığına dikkat çekmektedir. Sedimanter kayalarda bulunan diğer yaygın

safsızlıklar demir, alüminyum, kuvars, montmorillonit, organik madde ve eser miktarlarda diğer birçok elementtir.

Rusya, dört ana üretici arasında çoğunlukla magmatik yataklara sahip olan tek ülke iken, diğerlerinde sedimanter fosfat kaya yatakları bulunmaktadır (Tablo 1.2). Magmatik çökeltilerin fosfor içerikleri çoğunlukla düşüktür (%5'ten az  $P_2O_5$ ), ancak hem radyoaktivite düzeyleri hem de tehlikeli metal konsantrasyonları da (örn. kadmiyum, arsenik ve cıva) düşüktür. Bu aynı zamanda Fas, Çin ve ABD'deki sedimanter yataklarla karşılaştırıldığında Rusya'daki magmatik yataklar için de geçerlidir (Tablo 1.3).

**Tablo 1.2** Fosfat kaya üretiminde dört büyük ülkenin fosfat yataklarının karşılaştırılması (De Boer vd.; 2019)

|                              | <b>Fas</b>  | <b>Çin</b> | <b>Rusya</b> | <b>ABD</b>  |
|------------------------------|-------------|------------|--------------|-------------|
| Cevher Tipi                  | Sedimanter  | Sedimanter | Magmatik     | Sedimanter  |
| Radyoaktivite Seviyesi       | Orta        | Düşük-Orta | Düşük        | Orta-Yüksek |
| Zararlı Metal Konsantrasyonu | Orta-Yüksek | Düşük-Orta | Düşük        | Orta        |

Ağır metallerin toksisitesi (Kurşun (Pb), Arsenik (As), Cıva (Hg), Antimon (Sb), Kadmiyum (Cd), Vanadyum (V) ve nikel (Ni)) formlarına veya oksidasyon durumlarına bağlıdır. Cr (III) önemli bir mikro besin iken Cr (VI) toksiktir. Sedimanter kayalar, çevreyi kirleten elementlerin yanı sıra ağır metalleri de yüksek konsantrasyonlarda içermektedir. Fosfat kayası kaynaklarındaki ağır/tehlikeli metallerin niceliksel yönleri, farklı kaynaklar arasında ve aynı kaynakta değişkenlik göstermektedir. Bu metallerin konsantrasyonu büyük ölçüde toprak kimyasına ve özellikle metalin kimyasal formuna bağlıdır.

Arsenik (As), kadmiyum (Cd) ve uranyum (U) gibi ağır metaller, biyolojik olarak birikme eğilimleri nedeniyle tehlikelidir (Mehmood vd., 2009) ve bu nedenle insan sağlığı açısından potansiyel olarak zararlıdır (Kratz vd., 2011). Fosfat kayasında arsenik, kadmiyum, cıva, kurşun ve uranyum gibi topraktakinden 10-100 kat daha yüksek konsantrasyona sahip çeşitli metalik elementler mevcuttur (Corbridge, 2000). Tablo 1.3, fosfat kayalarındaki metallerin dünya çapındaki dağılımını göstermektedir ve bu veriler, fosfor üretimi sırasında oluşabilecek potansiyel metal kontaminasyon risklerinin değerlendirilmesinde önemlidir.

Gübrelerdeki ağır metallerin varlığı öncelikle fosfat kayasındaki (Schnug ve Lottermoser, 2013) üretim süreci sırasında giderilmeyen safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Bu durum bu metallerin toprakta ve ürünlerde birikerek insanların besin zincirine girme riskini doğurmaktadır. Cd, Pb, Cr ve Zn gibi farklı toksik metallerin toprakta birikmesi fosfatlı gübrelerin uygulanmasıyla ilişkilendirilebilir (Tufail vd., 2006; Yang vd., 2015). Ağır metal içeren gübrelerin toprağa sürekli eklenmesi, bunların zamanla toprakta birikmesine neden olabilir (Huang vd., 2017). Gübrelerle uygulanan ağır metaller, ağır metallerin parçalanamaması nedeniyle işlenmiş toprakta birikme eğilimindedir. Ancak ağır metallerin besin zincirine katılma riski yalnızca gübrenin ağır metal içeriğinden kaynaklanmaz. Bunun yanı sıra toprağın özellikleri ve metalin kimyasal formu da önemli bir rol oynar. Örneğin asidik bir ortam, bitkiler tarafından alınabilecek ağır metallerin topraktaki kullanılabilirliğini artırır. Kadmiyum, herhangi bir ürün türü için en yüksek transfer faktörüne (topraktan kadmiyum alımı/ürün oranı) sahiptir ve bu nedenle fosfatlı gübre alanında insan sağlığına zararlı olma riski en yüksek olan elementtir (Mehmood vd., 2009). Kadmiyum yüksek toksisitesi nedeniyle Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) (IARC 1993; WHO 1992) tarafından sınıf 1 kanserojen (Grup B1) olarak sınıflandırılmıştır.

**Tablo 1.3** Fosfat kayalarındaki toksik, majör ve eser elementlerin küresel gösterimi (Mehmood vd., 2009)

| Ülke        | Toksik Elementler |      |      |      | Major Elementler |       |       |      | Eser Elementler |      |      |
|-------------|-------------------|------|------|------|------------------|-------|-------|------|-----------------|------|------|
|             | Cr                | Pb   | Cd   | Zn   | Mn               | Mg    | Na    | K    | Co              | Cu   | Ni   |
| ABD         | 142               | 12   | 11   | 403  | 2235             | –     | 7770  | <300 | 0,44            | 23   | 37   |
| Brezilya    | 70,5              | 44,5 | 4    | 299  | –                | 12240 | –     | –    | –               | 97   | 116  |
| Cezayir     | 208               | –    | –    | 134  | –                | –     | 6711  | <500 | 0,41            | –    | –    |
| Fas         | 291               | 7    | 30   | 345  | –                | –     | 5362  | 580  | 0,48            | 22   | 26   |
| G. Afrika   | 05                | 6    | 60   | 420  | –                | –     | –     | –    | –               | 45   | 33   |
| İsrail      | 56                | –    | –    | 372  | –                | –     | 4009  | 440  | 0,37            | –    | –    |
| Mısır       | –                 | –    | –    | 13,2 | –                | –     | 1,15  | –    | 385             | –    | –    |
| Nijerya     | 28                | –    | –    | 59   | 5716             | –     | 2300  | –    | 19,8            | –    | –    |
| Orta Doğu   | 129               | 4    | 9    | 315  | –                | –     | –     | –    | –               | 43   | 29   |
| Pakistan    | 17                | 89   | 7,2  | 67,2 | 178              | 7410  | 4038  | 1390 | 9,4             | 5,5  | 28   |
| Rusya       | 23,3              | 3    | 0,1  | 19   | –                | –     | 3106  | 4700 | 2,05            | 30   | 2    |
| S.Arabistan | 176               | –    | –    | 88   | –                | –     | –     | –    | –               | –    | –    |
| Suriye      | 36                | –    | –    | 269  | –                | –     | 3882  | < 40 | 0,41            | –    | –    |
| Togo        | 75                | –    | –    | 143  | 149              | –     | 1086  | –    | 1,2             | –    | –    |
| Türkiye     | –                 | 6,32 | 7,72 | 14,9 | 183              | –     | –     | –    | 0,22            | 62,1 | 4,42 |
| Tunus       | 161               | –    | –    | 515  | –                | –     | 10324 | 1570 | 0,67            | –    | –    |

Fosfat kayası, uranyum (U) ve toryum (Th) doğal bozunma serisinin radyonüklidlerini içerir (Saueia vd., 2005). Fosfat kayasının radyoaktivitesi, Rusya'daki magmatik fosfat kayası için 70 ila 100 Bq/kg  $^{226}\text{Ra}$  ve tortul Fas fosfat kayası için 600 ila 1500 Bq/kg  $^{226}\text{Ra}$  arasında değişmektedir (Pérez, 2005). Ortalama olarak uranyumun %90-95'i fosforik asitte bulunabilirken, fosfat kayasındaki  $^{226}\text{Ra}$  içeriğinin neredeyse tamamı fosfojipste son bulur. Her yıl 10.000-15.000 ton uranyum tarım arazilerinde birikmektedir (Cioroianu vd., 2001). Fosfat kayası madenciliği ve işlenmesi yoluyla radyoaktif maddeler çevreye yeniden dağıtılır ve fosfat endüstrisinin ürünlerine ve yan ürünlerine dahil edilir. Doğal olarak oluşan radyoaktif maddeler çevremizde her yerde bulunur ve dolayısıyla bunlara her gün maruz kalırız. Bu malzemeler tek başına insan sağlığına tehdit oluşturmamaktadır. Ancak fosfat kayasında bu malzemeler belli bir dereceye kadar yoğunlaştığında insanlar ve çevre için risk oluşturabilirler. Tablo 1.4, dünya çapında birçok araştırmacı tarafından fosfat kayalarında gözlemlenen tüm radyoaktif maddelerin aktivite konsantrasyonlarının geniş varyasyonunu göstermektedir.

**Tablo 1.4** Fosfat kayalarındaki radyoaktivite (Bq/g) (Saueia vd., 2005)

| Ülke              | $^{256}\text{Ra}$ (Bq/kg) | $^{238}\text{U}$ | $^{232}\text{Th}$ | $^{40}\text{K}$ |
|-------------------|---------------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| <b>ABD</b>        | 1.6                       | 1.5              | 0.02              | —               |
| <b>Batı Sahra</b> | 0.9                       | 0.9              | 0.007             | 0.03            |
| <b>Fas</b>        | 1.6                       | 1.7              | 0.01              | 0.02            |
| <b>Hindistan</b>  | 1.29                      | 1.34             | 0.09              | 0.01            |
| <b>Togo</b>       | 1.1                       | 1.3              | 0.03              | 0.004           |
| <b>Tunus</b>      | 0.8                       | 1.0              | 0.02              | 0.03            |
| <b>Suriye</b>     | 0.3                       | 1.0              | 0.002             | —               |

### 1.1.5 Fosfat Kayası Rezervlerinin Dünyadaki Durumu

Fosfat kayası geçtiğimiz yüzyılda fosforlu gübrelerin baskın kaynağı olmuştur (Buckingham ve Jasinski, 2004). Başlangıçta bol miktarda yüksek konsantrasyonlu ve kolay erişilebilir fosfor kaynağı olarak algılansa da kalan fosfat kaya rezervleriyle ilgili çok sayıda çevresel, ekonomik, jeopolitik ve sosyal kaygı bu yüzyılda fosfat kayası döneminin sonunun geldiği çıkarımı yapılabilmektedir (Cordell vd., 2009). ABD Jeolojik Araştırma verileri (küresel fosfat rezervlerine ilişkin kamuya açık en kapsamlı veri setleri), ekonomik ve teknik olarak uygun kalan küresel rezervlerin yaklaşık 18.000 milyon ton fosfat kayası olduğunu göstermektedir (Jasinski, 2008). Mevcut tüketim hızıyla bu rezervlerin 50-100 yıl

içinde tükeneyeğine ve geride sadece daha düşük kaliteli ve daha az erişilebilir fosfat kayalarının kalacağına dair araştırmalar mevcuttur (Steen, 1998; Smil, 2000; Gunther, 2005) Ancak daha endişe verici olan, endüstri verilerine dayanan bir pik fosfor analizinin maksimum üretimde zirve noktasına 30 yıl içinde ulaşılabilirliğini öne sürmesidir (Cordell vd., 2009). Zirvenin zaman çizelgesi tartışmalı olsa da gübre endüstrisi kalan rezervlerin kalitesinin azaldığını ve ucuz fosfat kayasının geçmişte kaldığını kabul etmektedir (Stewart vd., 2005; IFA, 2006; Smil, 2002). Geriye kalan fosfat kaya rezervleri başta Çin, ABD ve (Batı Sahra ve rezervlerini işgal eden) Fas olmak üzere yalnızca birkaç ülkenin kontrolü altındadır (WSRW, 2007). Çin, bildirilen en büyük rezervlere sahip olmasına rağmen, yakın zamanda fosfata %135'lik bir ihracat vergisi uygulayarak yurt içi arzı güvence altına almak amacıyla her türlü ihracatı etkili bir şekilde engellemiştir (Week, F. 2008). Tarihsel olarak dünyanın en büyük fosfat kayası üreticisi ve ihracatçısı olan ABD'nin ise artık sadece 25 yıllık rezervi kalmıştır (Stewart vd., 2005; Jasinski, 2008). ABD şirketleri, fosfatlı gübre fabrikalarını beslemek için Fas'tan önemli miktarlarda fosfat kayası ithal etmektedir (Jasinski, 2008). Fas şu anda Batı Sahra'yı işgal ettiğinden ve fosfat kaya rezervlerini kontrol ettiğinden bu durum jeopolitik açıdan hassastır. Batı Sahra Kaynak İzleme Örgütü, “Batı Sahra'dan fosfat çıkarmanın ve bununla ticaret yapmanın uluslararası hukuka aykırı olduğunu” (WSRW, 2007) ve bu tür ticaretin BM tarafından şiddetle kınandığını iddia etmektedir (Corell, 2002). Son yıllarda birçok İskandinav firması bu ticareti boykot etmiştir (Batı Sahra Norveç Destek Komitesi, 2007). Fosfat kayası rezervlerinin küresel dağılımı Tablo 1.5’de ve Şekil 1.2 ve Şekil 1.3’de gösterilmiştir (USGS, 2025).

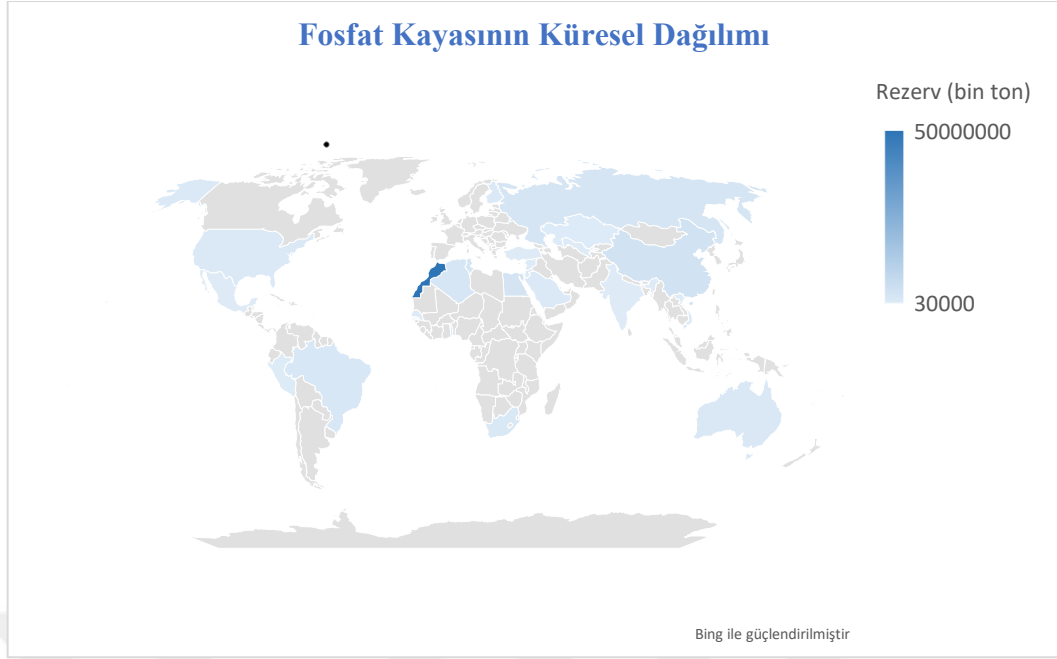
USGS (2025) verilerine göre dünya genelinde fosfat kayası rezervlerinin toplamı yaklaşık 74 milyar ton olarak tahmin edilmektedir. Ancak bu rezervlerin tamamı teknik, ekonomik veya çevresel koşullar bakımından kısa vadede üretim için uygun değildir; bazı veriler yalnızca cevher miktarı üzerinden hesaplanmış olup, üretilebilirlik açısından detaylı değerlendirme gerektirmektedir. Bu rezervlerin büyük bir bölümü sınırlı sayıda ülkenin elinde toplanmıştır. Özellikle Fas, 50 milyar tonluk rezerviyle tek başına dünya toplamının çok büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Fas’ı sırasıyla Tunus (2,5 milyar ton), Rusya (2,4 milyar ton), Çin (3,7 milyar ton) ve Cezayir (2,2 milyar ton) izlemektedir. Bu dağılım, fosfat kaynaklarının coğrafi açıdan son derece eşitsiz olduğunu ve özellikle Kuzey Afrika

bölgesinin küresel fosfat arzı açısından stratejik bir konuma sahip olduğunu göstermektedir.

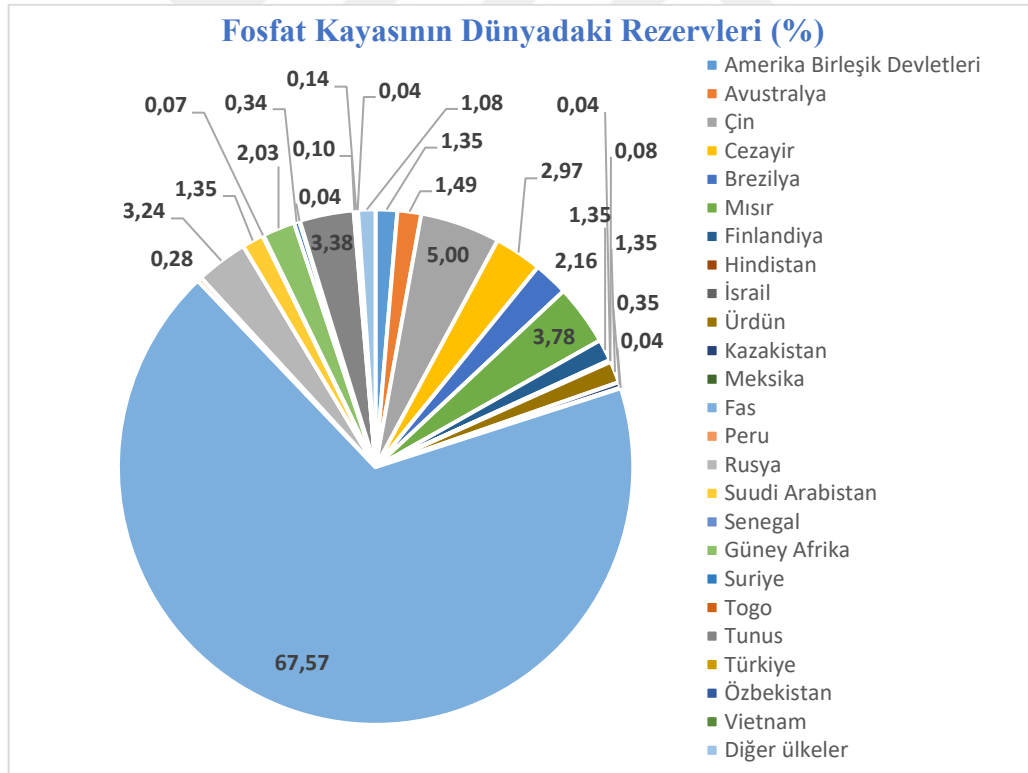
**Tablo 1.5** Fosfat kayası rezervlerinin ülkelere göre dağılımı

| Ülke          | Rezerv (bin ton) | Ülke            | Rezerv (bin ton) |
|---------------|------------------|-----------------|------------------|
| ABD           | 1.000.000        | Cezayir         | 2.200.000        |
| Avustralya    | 1.100.000        | Brezilya        | 1.600.000        |
| Çin           | 3.700.000        | Mısır           | 2.800.000        |
| Finlandiya    | 1.000.000        | Hindistan       | 31.000           |
| İsrail        | 60.000           | Ürdün           | 1.000.000        |
| Kazakistan    | 260.000          | Meksika         | 30.000           |
| Fas           | 50.000.000       | Peru            | 210.000          |
| Rusya         | 2.400.000        | Suudi Arabistan | 1.000.000        |
| Senegal       | 50.000           | Güney Afrika    | 1.500.000        |
| Suriye        | 250.000          | Togo            | 30.000           |
| Tunus         | 2.500.000        | Türkiye         | 71.000           |
| Özbekistan    | 100.000          | Vietnam         | 30.000           |
| Diğer ülkeler | 800.000          |                 |                  |

Fas ve Batı Sahra rezervleri birlikte dünyanın yüksek kaliteli fosfat kayası arzının üçte birinden fazlasını temsil etmektedir (IFA, 2006). İronik bir şekilde, Afrika kıtası aynı anda dünyanın en büyük fosfat kayası ihracatçısı ve aynı zamanda en büyük gıda kıtlığının yaşandığı kıtadır (FAO, 2006; Jasinski, 2006). İşlenmiş her bir ton fosfat aynı zamanda yeniden kullanım için çok yüksek radyum seviyelerine sahip beş ton fosfojips de üretmektedir (Wissa, 2003). Ayrıca, özellikle düşük tenörlü fosfat kaynaklarında kadmiyum ve diğer ağır metallerin konsantrasyonu artmakta olup, 'kadmiyum içermeyen' olarak sınıflandırılan fosfor bile, dışkıdaki düzeyin yüz katı kadar kadmiyum içerebilmektedir (Steen, 1998; Driver, 1998; Jonsson vd., 2004). Tüm bu çevresel ve toksikolojik sorunların yanı sıra, fosfatlı gübrelerin madenden çiftlik kapısına kadar olan süreçte işlenmesi ve taşınması da büyük ölçüde ucuz fosil yakıt enerjisine bağımlıdır ve bu durum giderek daha ciddi bir enerji maliyeti doğurmaktadır.



**Şekil 1.2 Fosfat Kayasının Küresel Dağılımı Haritası**



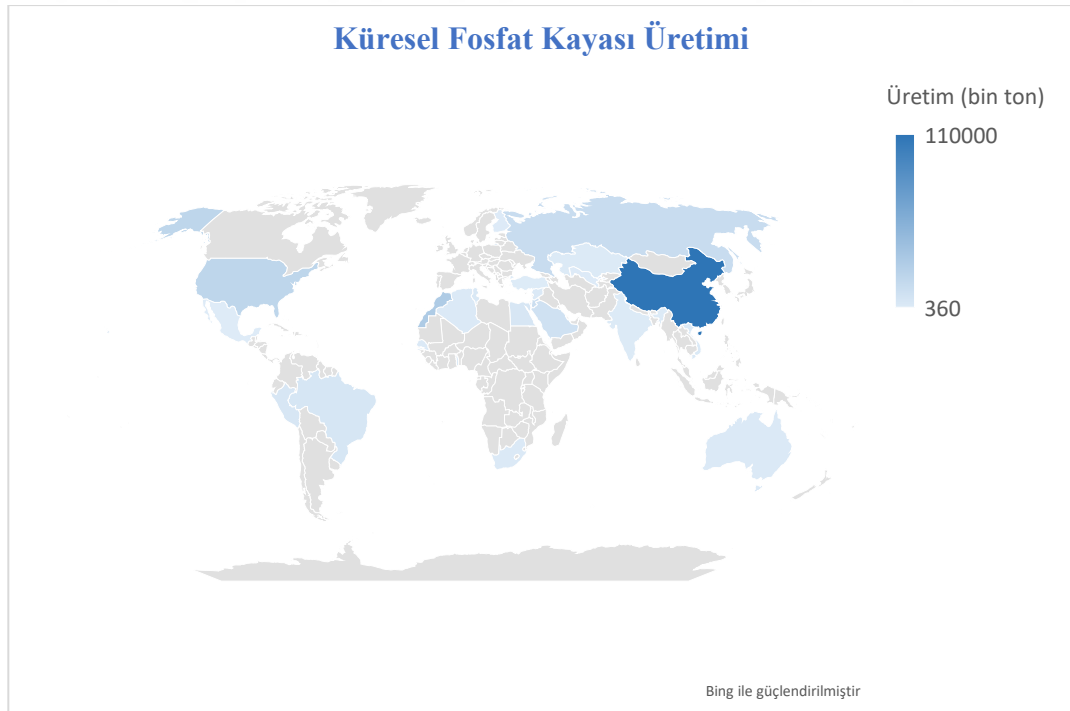
**Şekil 1.3 Fosfat Kayasının Dünyadaki Rezervleri**

#### 1.1.6 Fosfat Kayasının Dünyadaki Üretim, İthalat ve İhracatı

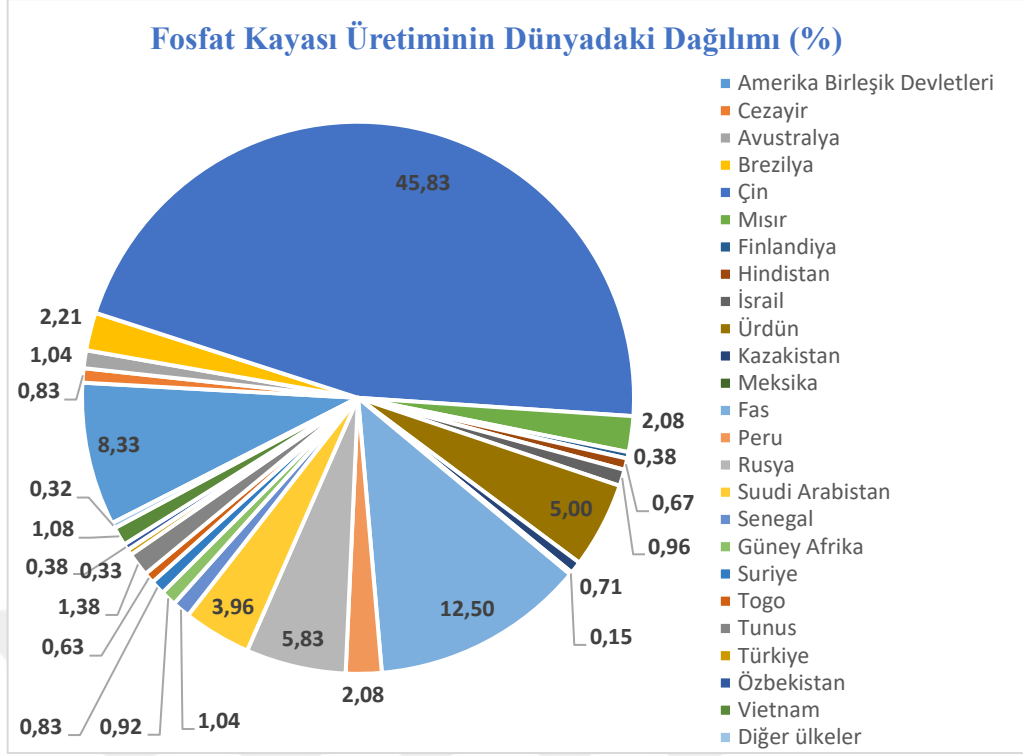
Fosfat kayası üretimi, ithalatı ve ihracatı ile gelecekteki rezervlerin ortaya çıkarılmasını amaçlayan keşiflerin tümü birbiriyle güçlü bir şekilde bağlantılı süreçlerdir. Örneğin, bazı ülkeler önemli fosfat kayası üreticileri olmasına rağmen,

iç tüketim düzeyleri ve yürürlükteki ihracat politikaları nedeniyle bu üretim yüksek ihracat oranlarına yansımayabilir. Benzer şekilde, bazı ülkeler sınırlı rezervlere sahip olmalarına rağmen büyük miktarlarda fosfat kayası ihraç edebilirler. Ayrıca fosfat kayasının yüksek tüketimi, ülkelerin arz güvenlikleri üzerindeki baskıyı hafifletmek amacıyla gelecekteki rezervleri ortaya çıkarmak için araştırmaya güçlü bir şekilde odaklanmalarına neden olabilir. Aşağıdaki paragraflar, mevcut fosfat kayası üretimi ve ticaretinin yanı sıra mevcut kaya rezervleri ve halihazırda devam eden araştırmalara bağlı olarak gelecekteki potansiyel fosfat kayası tedarikine genel bir bakış sunmaktadır.

USGS, küresel fosfat kayası üretiminin 2023'de 233 milyon ton ve 2024'de ise 240 milyon ton olduğunu bildirmiştir (USGS, 2025). Şekil 1.4 ve Şekil 1.5, dünyanın başlıca fosfat kayası üreten ülkelerinin grafiklerini göstermektedir. 2024 yılında başlıca üreticiler ABD, Çin, Rusya, Ürdün ve Fas küresel üretimin üçte ikisinden fazlasını oluşturmaktadır. Diğer önemli üretici ülkeler Rusya, Brezilya, Ürdün, Mısır ve Suudi Arabistan'dır. Başlıca fosfat kayası üretici firmaları arasında Fas'ın sahibi olduğu OCP, ABD şirketi Mosaic, Rusya'nın sahibi olduğu PhosAgro ve Çinli Yuntianhua Grubu yer almaktadır.

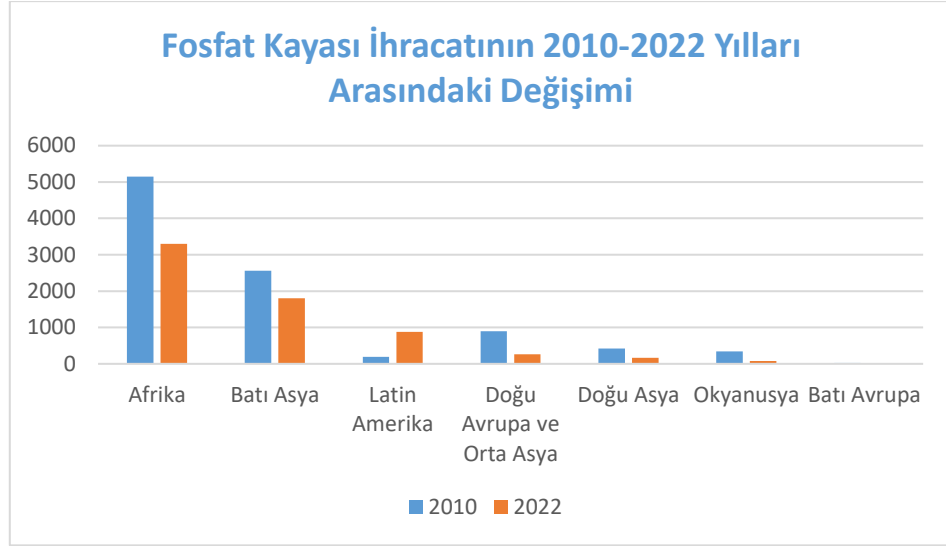


**Şekil 1.4** Fosfat kayası üretiminin küresel dağılım haritası

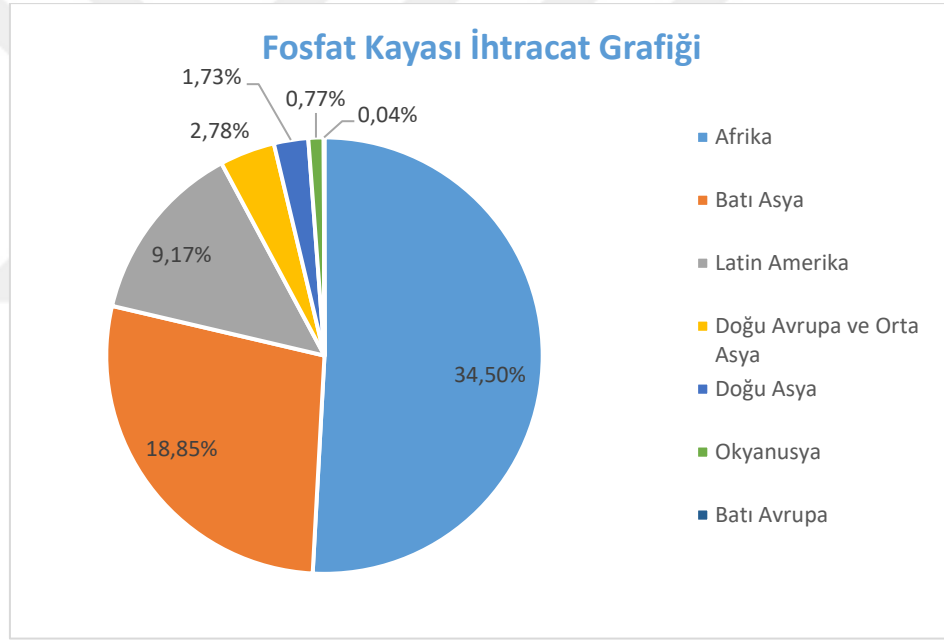


**Şekil 1.5** Fosfat kayası üretiminin dünyadaki dağılımı

Şekil 1.6 fosfat kayası ihracatının 2010-2022 yılları arasındaki değişimini göstermekte iken, Şekil 1.7 2022 yılında fosfat kayası ihracatı açısından ana bölgelerin, sırasıyla %34,50 ve %18,85 payla Afrika ve Batı Asya olduğunu göstermektedir (IFA, 2022). 2010-2022 yılları arasında Afrika ve Batı Asya ihracatlarını korurken, Latin Amerika fosfat kayası ihracatını %78’lik bir artışla 191,58 kilotondan 877,86 kilotona yükseltirken, diğer tüm bölgelerde ihracat düşmüştür. Ancak fosfat kayasında dünya pazarının hâkimi hala Afrika ve Batı Asya’dır. Her ne kadar üretim miktarları Çin ve ABD gibi ülkeleri en büyük fosfat üreticileri arasında gösterse de bu ülkelerin iç tüketimi ihracat faaliyetlerini büyük ölçüde gölgede bırakmaktadır.



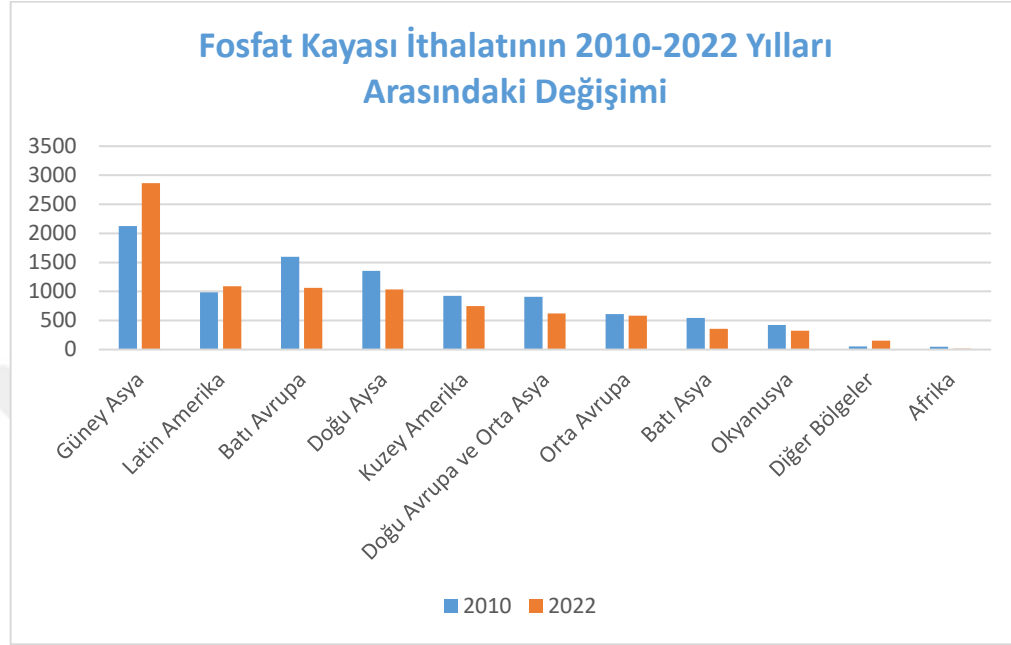
**Şekil 1.6** Fosfat kayası ihracatının 2010 2022 yılları arasındaki değişimi



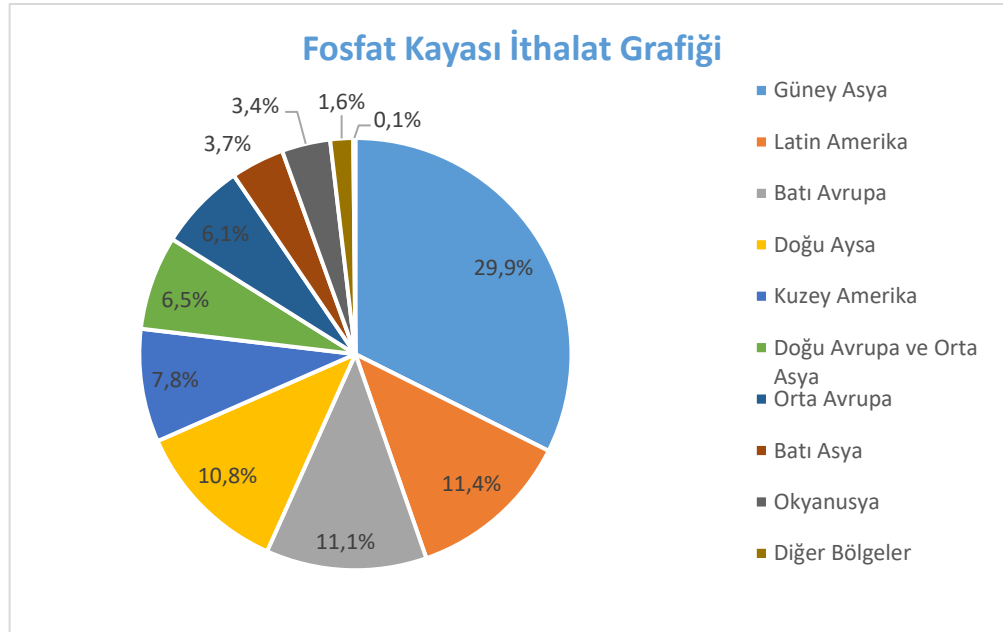
**Şekil 1.7** Fosfat kayası ihracat grafiği

Şekil 1.8 fosfat kayası ithalatının 2010-2022 yılları arasındaki değişimini göstermekte iken, Şekil 1.9 2022 yılında en çok fosfat kayası ithalatı yapan bölgelerin Güney Asya, Batı Avrupa ve Latin Amerika olduğunu ortaya koymaktadır (IFA, 2022). 2010-2022 yılları arasında fosfor ithalatı Güney Asya’da ve Latin Amerika’da artarken, diğer bölgeler ithalatını düşürmüştür. En düşük ithalat ise üretim ve rezervlerin en yüksek olduğu Afrika bölgesindedir. Asya genel olarak Avrupa'dan daha fazla fosfat ithal etse de talebinin büyük bir kısmını yerli

üretimle karşılamaktadır. Avrupa, dünyada ürettiğinden daha fazla fosfat ithal eden tek bölgedir ve bunu önemli bir farkla yapmaktadır. Ülkemizde ise fosfat kayası ihracatı yapılmazken, 2022 yılında 1540,22 kt ithalat yapılmıştır. Bu ithalatın bedeli yaklaşık olarak 220 milyon USD olarak hesaplanmıştır (WITS, 2022).



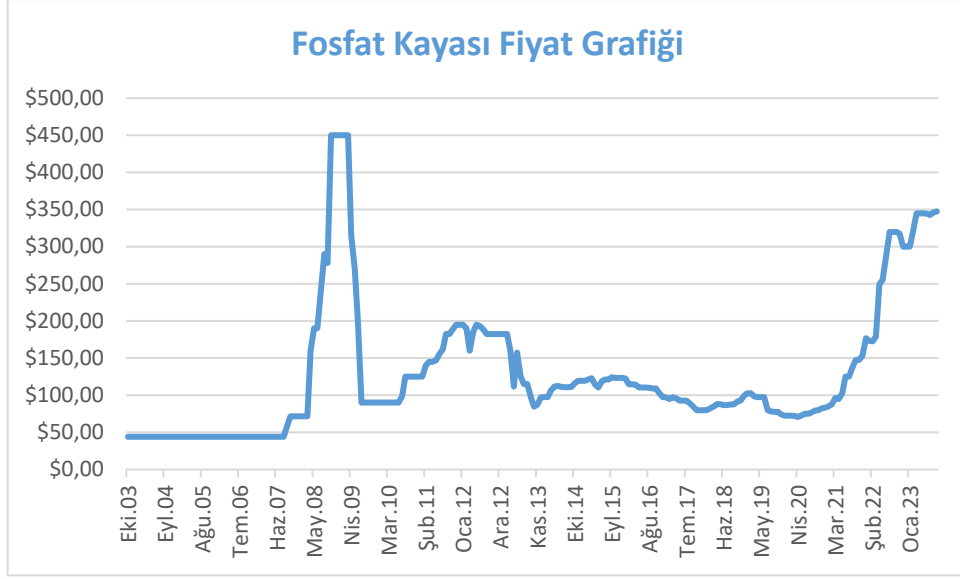
**Şekil 1.8** Fosfat kayası ithalatının 2010-2022 yılları arasındaki değişimi



**Şekil 1.9** Fosfat kayası ithalat grafiği

### 1.1.7 Fosfor Piyasasındaki Fiyat Dalgalanmaları

Son 50 yılda fosfor emtia fiyatlarında üç büyük artış meydana gelmiştir: 1975 (>%700), 2008 (%800 oranında) (Brownlie vd., 2022) ve 2020-2023. 2008'de artan fosfat fiyatları bir süre sonra düşmüştür. Ancak fiyatlar 2007 öncesi fiyatların iki katı seviyesinde istikrar kazanmıştır. Bu durum daha geniş anlamda dönemin küresel ekonomik kriziyle bağlantılı olsa da 2008'deki fiyat artışının farklı nedenlerinin spesifik katkısı belirsizliğini korumakta ve muhtemelen birkaç etkileşimli faktörden kaynaklanmaktadır. Bunlar arasında tarım ve fosfor ürünlerine yönelik değişen piyasa arz ve talep dinamikleri, enerji fiyatlarındaki istikrarsızlık ve ihracat üzerindeki jeopolitik kontrol yer almaktadır (IFA, 2011). Fosfor fiyatlarının artmasına sebep olan uzun vadeli (birkaç on yıllık) faktörler, gelişmekte olan ekonomilerdeki gelir artışı ve beslenme değişiklikleri (örneğin, Çin ve Hindistan'da daha fazla fosfor gerektiren hayvansal ürünlerin tüketiminin artması); gıda ve yem üretiminin yanı sıra tarıma yönelik rekabet eden hedefler (örneğin, lif, biyoyakıt hammaddesi ve biyokimyasalların üretimi); küresel tahıl piyasası koşulları (yani düşük tahıl stokları); ve enerji fiyatlarındaki arka plan artışları (Brownlie vd., 2022) olarak sıralanmaktadır. Kısa vadeli (yıllar arası) faktörler arasında ise birçok ülkedeki ekonomik zayıflık, ihracat kısıtlama önlemleri, aşırı hava koşulları ve doğal afetler yer almaktadır (IFA, 2011). Bazı raporlar, ABD'nin etanol politikasını tanıtmayı ve 2008'deki gıda fiyatlarındaki artışların fosfor talebinin artmasına katkıda bulunduğunu öne sürmektedir (Cordell vd., 2015). Bazı raporlarda ise en büyük katkının gübre ithalatının iki katına çıkmasına neden olan Hindistan Hükümeti'nin gübre sübvansiyon planı olduğu iddia edilmektedir (Khabarov ve Obersteiner, 2017). 2008 yılında Çin, yurt içinde üretilen fosfatlı gübrelerle %100-135 oranında ihracat vergisi uygulayarak ihracatı fiilen durdurmuştur (de Ridder vd., 2012). Bu durum, ulusal tarımsal üretimdeki artıştan ve Çin'in fosfat kaya rezervlerinin aşırı kullanıldığına dair endişelerden kaynaklanmıştır.



**Şekil 1.10** Fosfat kayası fiyatlarının yıllara göre değişimi. (Fiyatlar metrik ton fosfat kayası içindir) (Index Mundi, 2023)

Benzer şekilde, fosfat emtia fiyatları 2020 yılında artmaya başlamış ve hala artmaya devam etmektedir. Şekil 1.10 fosfat kayası fiyatlarının yıllara göre değişim grafiğini göstermektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere fosfat kayası fiyatları 2008 yılındaki fosfat krizi dönemindeki fiyata giderek yaklaşmaktadır. Bu durumun olası sebepleri aşağıda sıralanmıştır.

- Artan gübre talebi: 2020'den bu yana, devlet sübvansiyonlarıyla desteklenen tarım alanlarındaki önemli küresel genişleme, yurt içi gıda güvenliği kaygılarından kaynaklanmaktadır (USGS, 2022). Ek olarak, 2020'den bu yana güçlü olan mahsul fiyatları verimi en üst düzeye çıkarmak için gübre kullanımını artırmayı teşvik etmiştir. 2019 ile 2021 yılları arasında küresel fosfor talebi %7,0 artarak 49,6 milyon tona ulaşırken, Güney Asya ve Latin Amerika bu talebi tetikleyen bölgelerin başında gelmektedir (IFA, 2021).
- Fosfat tedarikinde kesintiler: Çin'in fosfat üretim tesislerinin üçte biri, COVID-19'un merkez üssü Hubei Eyaleti'nde bulunmaktadır. Dolayısıyla 2020'de pandeminin patlak vermesinden bu yana Çin'deki fosfat üretimi, karantinalardan ve tedarik kısıtlamalarından ciddi şekilde etkilenmiştir. Ayrıca 2021'de ABD fosfat tedarik zincirleri hava olaylarından (ör. Ida Kasırgası ve Teksas Freeze), salgından ve yüksek girdi maliyetlerinden önemli ölçüde etkilenmiştir.

- Artan hammadde fiyatları: 2021-2023 boyunca artan enerji maliyetleri, gübre üretim maliyetleri ile hammadde ve nakliye maliyetlerini artırmıştır (World Bank Group, 2022).

- Jeopolitik riskler: Şubat 2022'de Rusya'nın Ukrayna'yı işgal etmesi ve ardından birçok ülkenin (örneğin Kanada, Birleşik Krallık ve ABD) ve uluslar üstü siyasi ve/veya ekonomik birliklerin (AB vb.) uyguladığı yaptırımlar, küresel fosfor emtia piyasalarını keşfedilmemiş bölgelere taşımıştır. Ülkeler enerji ihtiyaçlarını korumak, yeni ilişkiler ve iç politikalar oluşturmak için bir araya gelene dek, sürdürülebilir bir fosfor arzının güvence altına alınmasına yönelik zorluklar ortaya çıkmaya devam edecektir (World Bank Group, 2022).

### **1.1.8 Fosfat Kayasının İşlenmesi**

Madencilik faaliyetlerinin ardından, fosfat kayası öncelikli olarak fosforik asit ve beyaz fosfor ( $P_4$ ) dahil olmak üzere ara ürünlere dönüştürülmekte olup, bu bileşikler endüstriyel fosfor kimyasının temel yapı taşlarını oluşturmaktadır. Fosfatların yüksek sıcaklıklarda elementel fosfora indirgenmesi, birçok yüksek dereceli fosfor ürününe giden yoldur (Corbridge, 2000). Fosforik asidin ıslak işlemler yoluyla üretimi ise gübre üretimi ile yakından ilişkilidir. Islak işlem, fosfatlı gübrelerin üretimi ve teknik fosforik asit üretimi için yaygın olarak uygulanan işlemdir. Fosforik asidin yaklaşık %95'i ıslak işlem yoluyla üretilmektedir. Çünkü bu yöntem fosfor bazlı gübre üretiminin temelini oluşturmaktadır (Schrödter vd., 2008). Bu proseste güçlü mineral asitler fosfat cevheri ile reaksiyona girmektedir. Proses için çoğu durumda sülfürik asit kullanılmaktadır. Ancak daha küçük ölçekte nitrik asit veya hidroklorik asit de kullanılabilir. Proses sonucu ortaya çıkan ürün ıslak fosforik asittir. Islak proseste eklenen asidin türü, olası saflaştırma adımları ve diğer makro besinlerin (gübre üretimi için) eklenmesi, ürünün nihai türünü ve kalitesini belirlemektedir. Alternatif bir yol, gıda ve endüstriyel uygulamalarda birçok yüksek dereceli fosfor bileşiğinin başlangıç malzemesi olan elementel fosfor ( $P_4$ ) üretmek için ham fosfat, kok ve silikanın elektrik dirençli bir fırında 1500 °C'nin üzerine ısıtıldığı termal işlemdir. (Gantner vd.. 2014). Bu işlemin enerji tüketimi oldukça yüksektir ve çeşitli bileşiklerin üretimi için ara madde olarak klor gibi tehlikeli kimyasallar açığa çıkarmaktadır. Ancak iyi tarafı, ürünün neredeyse hiç yabancı madde içermemesidir.

### 1.1.9 Fosforun Kullanım Alanları

Fosfat bazlı ürünler, tarımsal ve tarım dışı uygulamalar olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir. çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır. Küresel fosfat üretiminin çoğu tarımsal uygulamalarda, özellikle de gübre endüstrisinde, aynı zamanda fosfor bazlı pestisitlerin ve hayvan yemi takviyelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Fosfat kayasının bugüne kadarki en önemli kullanımı gübredir. Çıkarılan tüm fosfat kayalarının %90'a kadarı mineral gübrelerin üretiminde kullanılmaktadır (Cisse ve Mrabet, 2004). Fosfor, inorganik gübrelerin temelini oluşturan nitrojen ve potasyumla birlikte üç ana makro besin maddesinden biridir. Günümüzde artan dünya nüfusu, kaliteli gıdaya olan talebin artması ve bitki kaynaklı biyoyakıtların kullanılması nedeniyle gübre talebinde güçlü bir artış yaşanmaktadır. Gübreler verimli bir bitki üretimi için çok önemli olduğundan, bunların eksikliği mahsulün bozulmasına neden olabilir. Bu nedenle fosforun önemi göz ardı edilemez. En önemli mineral fosfatlı gübreler ve bunların kimyasal formülleri ile fosfor içerikleri Tablo 1.6'da bölgelerin HAP ve DAP üretim, tüketim miktarları ise Tablo 1.7'de listelenmiştir.

**Tablo 1.6** Tipik fosforlu gübrelere genel bakış (Müller vd., 2005)

| Bileşik             | Kısa Adı | Formül                                               | % P İçeriği |
|---------------------|----------|------------------------------------------------------|-------------|
| Sıradan Süperfosfat | OSP      | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$ | 8-9         |
| Üçlü Süperfosfat    | TSP      | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$                 | 19-20       |
| Mono Amonyum Fosfat | MAP      | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                   | 21-24       |
| Di Amonyum Fosfat   | DAP      | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$                        | 20-23       |

Tarım dışı uygulamalar arasında gıda endüstrisi, ev uygulamaları ve diğer endüstriyel uygulamalar yer almaktadır. Gıda endüstrisinde fosfat bileşikleri kabartma tozlarının bir parçasıdır ve bakteri üremesini önlemek ve pH'ı tamponlamak için şişelenmiş alkolsüz içeceklerde bulunur. Fosfat bazlı ürünler aynı zamanda yüksek dereceli deterjanlar, temizlik maddeleri, şampuanlar, diş macunları ve diş kremleri, vb. gibi çeşitli ev uygulamalarında da mevcuttur. Ayrıca fosfat, metal yüzey işleme, korozyon önleme ve alev geciktiriciler gibi çok sayıda endüstriyel uygulamada da kullanılır. Yaygın kullanıma rağmen bu uygulamalar toplam tüketimin yalnızca küçük bir kısmını ( $\leq 5\%$ ) temsil etmektedir.

**Tablo 1.7** Bölgelere göre MAP ve HAP üretim tüketim verileri (metrik ton)  
(IFA,2022)

| Bölgeler             | Gübre Türü |         |         |         |
|----------------------|------------|---------|---------|---------|
|                      | MAP        |         | DAP     |         |
|                      | Üretim     | Tüketim | Üretim  | Tüketim |
| Kuzey Amerika        | 2827,84    | 2242,76 | 1153,14 | 1196,58 |
| Latin Amerika        | 833,24     | 1431,56 | 66      | 4840,55 |
| Doğu Asya            | 9187,58    | 865,74  | 9900,56 | 6772,45 |
| Okyanusya            | 176,54     | 646,62  | 420,75  | 294,66  |
| Afrika               | 3246,3     | 350,8   | 2754,84 | 616,56  |
| D. Avrupa ve O. Asya | 2823,44    | 330,81  | 1162    | 107,93  |
| Batı Avrupa          | 41,24      | 59,69   | 19,19   | 129,5   |
| Batı Asya            | 1164,88    | 37,07   | 3563,67 | 355,18  |
| Orta Avrupa          | 95,53      | 14,72   | 100,06  | 6,52    |
| Güney Asya           | 1065,78    | 14,57   | 3111,8  | 2273,41 |

#### 1.1.10 Fosforun Gelecekteki Durumu

Gelişmiş bölgelerdeki düşüş eğilimine rağmen, fosfor talebi küresel olarak artmaya devam etmektedir. Bunun nedeni artan nüfusla birlikte, önemli ölçüde daha fazla fosfor yoğunluklu olan et ve süt ürünlerine dayalı beslenmeye yönelik küresel eğilimlerdir (Heffer ve Prud'homme, 2009). Cordell vd., 2009, ekonomik olarak mevcut fosfat rezervlerinin üretim oranının 2030 ile 2040 arasında zirveye ulaşacağını, bu tarihten sonra talebin arzı aşacağını ve bunun da küresel fosfor kıtlığına yol açacağını iddia etmiştir. Mevcut fosfat kaya rezervlerinin ne kadar süre dayanabileceğine ilişkin tahminlerde hâlâ güçlü bir anlaşmazlık bulunmaktadır. Mevcut fosfatla ilgili olumsuz beklentilerin fosfat kayası ve ürünlerinin fiyatı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Artan talebin yanı sıra, kalitedeki düşüş ve çıkarma (örneğin daha derin toprak katmanlarının madenciliği), arıtma, nakliye ve çevre yönetimi masraflarının artması nedeniyle fosfat kayası çıkarmanın maliyeti giderek artmaktadır. Mevcut rezervlerin tamamı tükenmese bile maliyetin önemli ölçüde artma ihtimalinin yüksek olduğu bilinen bir gerçektir. Fiyatın artması talebi olumsuz etkileyecek ve alternatif arayışları (P-geri kazanım teknolojileri) ön plana çıkacaktır. Fosfat fiyatı arttığında, marjinal mevduatlar ekonomik olarak uygun hale gelebilecektir. Ayrıca alternatif madencilik yöntemleri (daha derin toprak katmanlarının madenciliği) geliştirilecek ve muhtemelen zorlu ortamlarda yeni

yataklar açılacaktır (VanVuuren vd., 2010). Bu durumda fosfor kaynaklarının tükenmesi yavaşlayacaktır.

Fosfat kayasının fiyatı, dünya nüfusunun artışı, gıda talebi ve fosfat kaya rezervleri gibi çeşitli faktörler, fosfat kayasının tamamının tükeneceği dönemi belirler. Bu da kesin dönem tahmini yapmayı zorlaştırmaktadır. Ancak tüm çalışmalar, belirli bir anda doğal olarak oluşan fosfat kayalarının tükeneceğini varsaymaktadır; bu da hiçbir şey yapmamanın uzun vadede sürdürülebilir bir olasılık olmadığı anlamına gelmektedir. Bir sonraki bölümde fosfor geri kazanım teknolojileri detaylı olarak anlatılacaktır.

## **1.2 Atıksu Artıma Tesislerinde Fosfor Giderimi**

Atık sularda fosforun oluşabileceği birkaç farklı form mevcuttur. Örneğin, hayvancılık kaynaklı atıksular, özellikle tek mideli hayvan gübresinde yaygın olarak bulunan fitik asit gibi organik fosfat bileşikleri açısından zengindir. Bu tür atıksular genellikle yüksek oranda organik bağlı fosfor içermektedir. Ancak evsel atıksulara bakıldığında en yüksek miktarda bulunan fosfor formu ortofosfattır ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Bu, hacim açısından çok daha büyük bir akışı temsil ettiğinden, fosfor giderme ve geri kazanım tekniklerinin çoğu, diğer fosfor formlarına kıyasla ortofosfatın giderilmesine odaklanmıştır. Ötrofikasyon konusu uzun zamandır bilindiğinden, AAT'lerde atıksularındaki fosfor konsantrasyonunu azaltmaya yönelik teknolojilerin geliştirilmesi 1950'li yıllarda başlamıştır. O zamandan bu yana küresel çapta uygulamaya konulan metal fosfatların kimyasal çökeltilmesi ve gelişmiş biyolojik fosfor giderimi olmak üzere iki baskın teknoloji ortaya çıkmıştır (Morse vd., 1998)

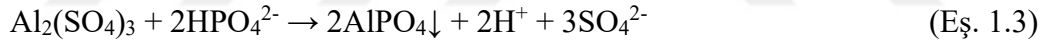
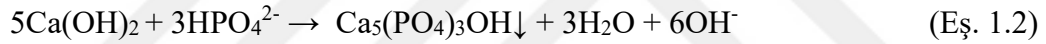
### **1.2.1 Kimyasal Fosfor Giderimi**

Metal fosfat çökeltme, çökeltme sonrasında giderilebilen, çözünmeyen fosfat tuzları oluşturan, klorür veya sülfat formundaki demir veya alüminyum tuzlarının eklenmesine dayanan basit bir teknolojidir (Morse vd., 1998). Basit bir teknik olarak atık su arıtma prosesinin çeşitli aşamalarında uygulanabilir. Kimyasal fosfor giderimi, genellikle üç farklı noktada uygulanabilir. İlk yöntem olan birincil çöktürme, kimyasal maddelerin (örneğin demir veya alüminyum tuzları) fiziksel çöktürme öncesinde eklenmesini içerir ve fosfor, birincil çamur içerisinde tutulur. İkinci yöntem olan ikincil çöktürmede ise kimyasallar doğrudan aktif çamur

prosesinin havalandırma tankına dozlanır ve fosfor, ikincil çamurda yoğunlaşır. Üçüncü yöntem ise flokülantların çamur arıtımı sonrasında ilavesini içerir; bu durumda nispeten saf bir üçüncül metal fosfat çamuru elde edilir. Ancak bu yaklaşım, ek bir akımın yönetimini gerektirdiği ve bu da işletme maliyetlerini artırdığı için yaygın olarak tercih edilmemektedir.

Fosforun atık sudan kimyasal olarak uzaklaştırılması, fosfatın kimyasal çökeltilere dahil edilmesini içerir. Çok değerlikli metal iyon tuzlarının eklenmesi, az çözünür fosfat çökeltileri oluşturur. En sık kullanılan çok değerlikli metal iyonları kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ), alüminyum ( $\text{Al}^{3+}$ ) ve demirdir ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Flokülant amaçlı olarak polimerler şap ve kireçle birlikte kullanılabilir. Kalsiyum ile fosfat çökeltilme kimyası, alüminyum ve demir ile olan kimyadan farklıdır (Metcalf ve Eddy, 2004).

Kireç (Eş 1.2), alüminyum sülfat (Eş 1.3) ve ferrik klorür (Eş 1.1) için çökeltilme reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Alüm ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ve demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) ilavesi pH'ı düşürürken, kireç ilavesi arttırır. Alüm ve ferrik klorür için etkili pH aralığı 5,5-7,0 arasındadır. Alkalinite eksikliği durumunda sistemi bu aralıkta tamponlamak için kireç ilavesi gereklidir (Davis, 2010). Fosfor gideriminde kullanılacak kimyasalın seçimini etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar girişteki fosfor seviyesi, atık sudaki askıda katı maddeler, alkalinite, kimyasal maliyeti, kimyasal tedarikinin güvenilirliği, çamur işleme tesisleri, nihai bertaraf yöntemleri ve diğer arıtma prosesleriyle uyumluluktur (Metcalf ve Eddy, 2004).

### 1.2.2 Biyolojik Fosfor Giderimi

Adından da anlaşılacağı gibi gelişmiş biyolojik fosfor giderimi, kimyasal dozajı içermeyen, bunun yerine atık sudan P'yi uzaklaştırmak için mikroorganizmalardan yararlanan ve Atık Su Arıtma Tesislerinde de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu teknolojinin kahramanları, polifosfat biriktiren

organizmalar olarak adlandırılan spesifik bir mikroorganizma türüdür. Aerobik koşullar altında biyolojik ihtiyaçlarının ötesinde fosfatı hücre içi polifosfat olarak tutabilmektedirler. Atık sudaki mevcut fosforun %90'ından fazlası bu şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Normal çamur biyokütlesi genellikle yaklaşık %2-3 fosfor içermekteyken, gelişmiş biyolojik fosfor giderimi uygulanan tesislerdeki arıtma çamurlarının P içeriğinin %4 ile %12 arasında olduğuna dair çalışmalar yapılmıştır. Çamurun daha sonra uzaklaştırılmasıyla, atık sudan net P giderimi elde edilmektedir. Çamurun bir kısmı prosesin yeniden başlayacağı aerobik tanka geri döndürülür. Bununla birlikte, sonraki anaerobik koşullar uygulandığında, polifosfatlar sıvı fazda etkili bir P konsantrasyonuna izin veren ortofosfat olarak çözeltiye geri salınmaktadır. Bu durum sulu fazdan fosfor geri kazanımının uygulanabilir olması için oldukça önemlidir.

Biyolojik fosfor giderimi, giriş atık suyundaki fosforun hücre biyokütlesine dahil edilmesine ve sonunda fazla çamur olarak prosten uzaklaştırılmasına dayanır. Bu sistem, biyokütlenin anaerobik reaktörden aerobik reaktöre hareketi ile meydana gelmektedir. Fosfor akümüle eden organizmalar (PAO'lar), PAO'lara diğer bakteri türlerine göre avantaj sağlayan bir reaktör konfigürasyonunda büyümeleri ve fosforu uzaklaştırmaları için teşvik edilir. PAO'lar fazla miktardaki fosforu polifosfatlar olarak depolayabilme özelliğine sahiptir.

Anaerobik bölgede biyolojik olarak parçalanabilen çözünabilir KOİ'nin fermentasyonu ile asetat üretilir. PAO'lar depolanmış polifosfatlardan sağlanan enerjiyi kullanır, asetatı asimile eder ve hücre içi polihidroksibutirat (PHB) ürünleri üretilir. Ayrıca hücre içindeki glikojenin bir kısmı kullanılır. Asetatın alınmasıyla ortofosfat salınımı gerçekleşir. Dolayısıyla PAO'ların PHB içeriği artarken polifosfat miktarı azalmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2004).

Aerobik/anoksik bölgede, oksijen varlığında (veya anoksik koşullar altında nitrat) depolanan PHB, yeni hücrenin büyümesi için enerji sağlamak üzere kullanılır. PHB kullanımıyla bir miktar glikojen üretilir. PHB oksidasyonu, hücre deposunda polifosfat bağları oluşturmak için kullanılan enerjiyi serbest bırakır. Böylece çözünabilir ortofosfatın uzaklaştırılması gerçekleşir ve bakteri hücresine alınır. Biyokütlenin içindeki fosfor, prosten çamur olarak uzaklaştırılır (Metcalf ve Eddy, 2004; Henze vd., 2008; Davis, 2010).

Atık sulardan fosforun uzaklaştırılmasında hem kimyasal çöktürme hem de gelişmiş biyolojik fosfor giderimi etkili yöntemlerdir. Bununla birlikte, uzaklaştırılan P artıma çamurda yoğunlaşır ve rastgele tarım arazilerine uygulanması veya yakılması dışında değerlendirilmez. İlaç kalıntılarının, ağır metallerin ve patojenlerin çamur yoluyla ekilebilir arazilere yayılmasına ilişkin endişeler sonrasında bazı Avrupa ülkelerinde yakma işlemi giderek daha fazla uygulamaya konulmaktadır. Ayrıca  $\text{FePO}_4$  ve  $\text{AlPO}_4$  uygun biyoyararlanıma sahip değildir ve sonuç olarak toprak tipine bağlı olarak daha düşük veya çok az besin değerine sahiptir.

### 1.3 Fosfor Geri Kazanımı

Gezegenin azalan kaynaklarını daha iyi yönetme ihtiyacına ilişkin farkındalık son on yılda katlanarak artmış ve döngüsel bir ekonomi geliştirmeye yönelik çalışmalar önem kazanmıştır (Slootweg, 2020). Bu durum özellikle kimya sektörüyle ilgilidir ve döngüsel kimyanın ilkeleri yakın zamanda ana hatlarıyla ortaya konmuştur (Keijer vd., 2019). Genel fikir, tüm atıkların toplanması ve kullanılması gerektiğidir ve bu fikir, fosfor endüstrisinde giderek önem kazanmaktadır. Atıklardan elde edilen besin maddelerinin geri dönüşümünün, Birleşmiş Milletlerin Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerinden birçoğunun ilerlemesine katkıda bulunabilme potansiyeli mevcuttur. (UN, 2015) Bunlar arasında yoksulluğun ve açlığın ortadan kaldırılması, gıda güvenliğinin ve iyileştirilmiş beslenmenin sağlanması, sürdürülebilir tarımın teşvik edilmesi, sürdürülebilir tüketim ve üretim modellerinin sağlanması ve herkes için su ve sanitasyon mevcudiyetinin ve sürdürülebilir yönetiminin sağlanması yer almaktadır (Cordell vd., 2009; UN., 2015). P'nin geri kazanımı, gübre maliyetlerinin azaltılması yoluyla yoksulluğun azaltılmasına katkıda bulunabilir; bu durum da giderlerin yeniden tahsis edilmesine, artan beslenme çeşitliliği ve evdeki gıda güvenliği nedeniyle yetersiz beslenmenin azalmasına ve ürün pazarlamasından elde edilen gelirin artmasına olanak tanır. (Mihelcic vd., 2011, WHO, 2006) Dolayısıyla, P'nin tarıma geri dönüşümü, ilgili yan faydalarla birlikte, genel olarak sürdürülebilir kalkınmaya (Jabareen, 2008) ve özel olarak da tüm vatandaşlar tarafından fayda ve yüklerin dengelenmesi olarak tanımlanan sosyal eşitliğe (Buettner vd., 2012) katkıda bulunur.

2023 yılı itibarıyla 3,5 milyar insan iyileştirilmiş sanitasyona erişimden yoksundur. (WHO, 2023) Belediye atık su yönetiminin kaynak geri kazanımına odaklanacak şekilde yeniden tasarlanması, sanitasyonun iyileştirilmesi için yeni bir fırsat sağlamaktadır. Uygun şekilde değerlendirildiği takdirde, geleneksel madencilikle üretilen fosforun önemli bir kısmının yerini alma potansiyeline sahip olan birçok fosfor içeren atık akışı bulunmaktadır. Van Dijk vd., 2005 yılı için AB-27'deki fosfor içeren akarsuların haritasını çıkarmıştır. 2005 yılında ithal edilen toplam fosfor miktarının %51'i atık olarak kaybolmuş, %39'u toprakta birikmiş ve geri kalanı ihraç edilmiştir. Kayıpların en büyük payı (%54) insan tüketiminden kaynaklanmaktadır ve bu fosfor kaybının %55'i atıksu yoluyla kaybedilmektedir. Atık sudaki bu fosfor kaybı, toplam ithal edilen fosforun %15'ine tekabül etmekte olup, özellikle gerekli altyapının büyük bir kısmı halihazırda mevcut olduğundan, atık suyu ve ona eşlik eden katı fraksiyonları, fosfor geri kazanımı için birincil adaylar haline getirmektedir. Atıksu genellikle atıksu arıtma tesislerinde (AAT'ler) arıtılır; burada fosfat sulu akışlar (arıtılmamış atık su, idrar, yan akışlar), artıma çamuru veya arıtma çamuru külü (ÇK) gibi birden fazla kaynaktan geri kazanılabilir. Dünyada işletilen AAT'ler yoluyla yılda 1,3 milyon ton P giderilmektedir (Li ve Li, 2017). Atık sudan P'nin geri kazanılmasının küresel fosfor talebinin %15-20'sini karşılayabileceği tahmin edilmektedir (Yuan vd., 2012). Bu nedenle, AAT'ler dünya çapında kritik P kaynağı sağlayıcıları olarak önemli bir kaynak olarak değerlendirilebilmektedir. Ayrıca, azot ve fosforun atık suda doğal sularda ötrofikasyona neden olan iki ana kirletici olduğu göz önüne alındığında, atıksu sebebiyle ötrofikasyondan kaynaklanan sorunları çözmek için fosfor kirliliğinin azalması çok önemlidir. Ötrofikasyon, su kalitesinin düşmesine ve ekolojik yapılara zarar vererek arıtma zorluğunu ve su temini maliyetini artırmaktadır (Carpenter, 2008). Ötrofikasyon olarak bilinen bu olay, sucul biyolojik çeşitliliğin keskin bir şekilde azalmasına, içilebilir su kaynaklarının kaybına yol açmakta ve okyanuslarda ölü bölgelerin oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Dils vd., 2001). Bu nedenle, yüzey sularını ötrofikasyondan korumaya yönelik gittikçe sıkılaştıran düzenlemeler nedeniyle fosfat deşarjlarının sınırlandırılması gerekmektedir. Avrupa'da izin verilen 1 mg/L P (10.000–100.000 Nüfus Eşdeğeri (NE)) veya 2 mg/L P (>100.000 NE) deşarj konsantrasyonlarına dayalı olarak (Konsey Direktifi 91/271/EEC), yaklaşık olarak gelen fosfor yükünün diğer %50'sinin de uzaklaştırılması gerekmektedir. İlgili çalışmalar, alglerin

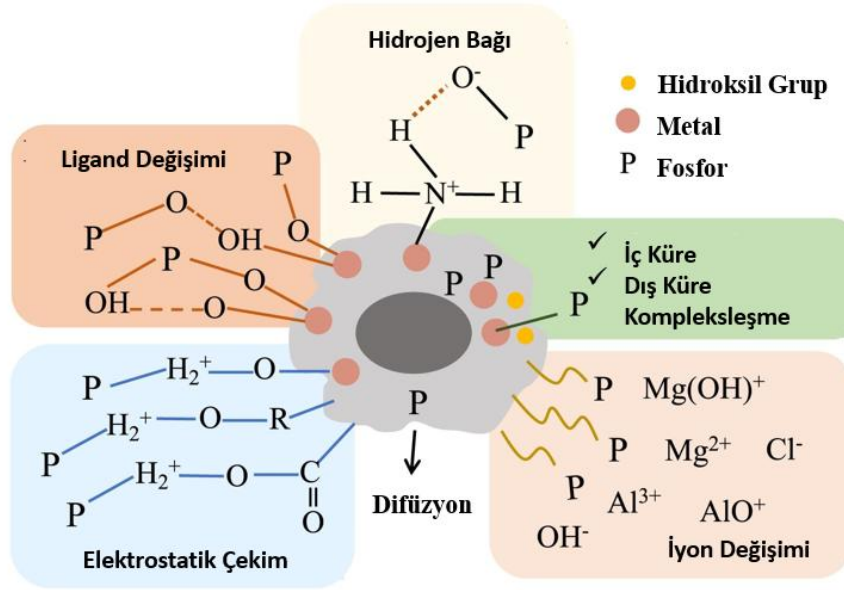
büyümesinin P'ye N'den daha duyarlı olduğunu göstermektedir. P konsantrasyonu biraz artarsa, ötrofikasyon hemen meydana gelirken, N'nin etkisi P'ye nazaran dikkate değer olmamaktadır (Schindler, 2006). Bu nedenle, ötrofikasyonu azaltmak için, P içeriğini ortadan kaldırmak, N içeriğini azaltmaktan daha pratiktir. Neticede atıksudan P geri kazanımı son derece önemlidir. Çünkü bu tür bir bertaraf, P kaynaklarındaki talebin stresini azaltabilir ve aynı zamanda ötrofikasyonu önleyebilir. Sonuç olarak, atık sudan P geri kazanımı, Almanya'nın 3 Ekim 2017'de tüm atık su arıtma tesislerinden P geri kazanımını zorunlu kılan yeni bir politikayı kabul etmesi bu konunun oldukça trend olduğunu gösteren önemli bir örnek teşkil etmektedir ve bu politika şu anda hala uygulanmaktadır (BMUB, 2017).

### **1.3.1 Temel Fosfor Geri Kazanım Teknolojileri**

#### **1.3.1.1 Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, düşük düzeyde nutrient taşıyan atık sulardan (örneğin evsel atık su) desorpsiyon yoluyla P'nin geri kazanılması için etkili bir mühendislik yaklaşımı olarak kendini göstermektedir. Adsorpsiyon; işletilmesi kolay, hızlı ve düşük maliyetli bir prosestir. Ayrıca diğer teknolojiler ise sudaki P'yi 0,1 mg/L'nin altına düşürmekte zorluk çekerlerken, adsorpsiyon mevzuatın zorunlu kıldığı sıkı deşarj sınırlarını karşılamaya uygundur (Wu vd., 2009; Bacelo vd., 2020). Geri kazanılan fosfor desorpsiyon çözeltisinden zenginleştirilir ve arazi uygulamalarında kullanılabilir.

Adsorbanlar üzerinde P adsorpsiyonunun olası mekanizmaları Şekil 1.11'de gösterilmektedir ve temel olarak hidrojen bağı, elektrostatik çekimi, iyon değişimini, kompleksleşmeyi ve ligand değişimini içermektedir (Gizaw vd., 2021). Demir bazlı oksit adsorbanları, özellikle daha fazla popülerlik kazanmış, en iyi ticarileştirilmiş fosfat adsorbanları arasındadır. Ajmal vd., 2021, laboratuvarla sentezlenen ferrihidrit, götit ve manyetit ile fosfat adsorpsiyonunun optimum parametrelerini değerlendirmişlerdir. Ferrihidrit, götit ve manyetit için maksimum %77, %81 ve %89 fosfat giderimi, pH 7,0 ve 25 °C'de 100 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu ile 5 g/L adsorban dozajında elde edilmiştir. Yapılan çalışmada ferrihidrit, götit ve manyetitin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 21,73 mg/g, 18,86 mg/g ve 16,47 mg/g P olarak hesaplanmıştır.



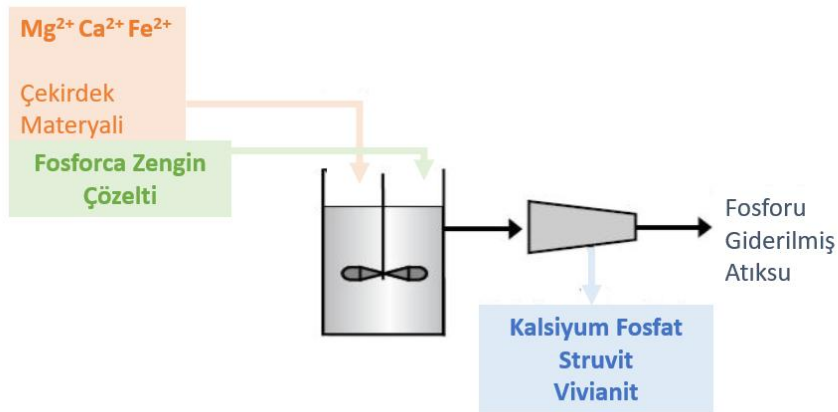
**Şekil 1.11** Fosforun adsorpsiyon mekanizması

### 1.3.1.2 Kristalizasyon ve Çöktürme

1970'lerde atık sudaki izin verilen fosfor konsantrasyonlarının daha sıkı bir şekilde düzenlenmesiyle kristalizasyon süreçlerinde iyileşmeler sağlanmıştır (Morse vd., 1998). Kristalizasyon ve çöktürme teknolojileri, çözünür  $PO_4-P$ 'yi proses sıvısından katı forma dönüştürmektedir. Kristalizasyon ve çöktürme yöntemleri arasındaki temel fark, reaksiyon hızıdır: çöktürme daha hızlıdır, genellikle amorf ürün üretilir, oysa kristalleştirme, kristalloid ürün üretmek için daha fazla zaman alır. Her iki yöntem de reaksiyona giren iyonların aşırı doymasını gerektirir. Katı parçacıkların oluşumu iki adım gerektirir: çekirdeklenme ve kristal büyümesi. Çekirdeklenme, iyonların aşırı doymuş bir çözeltide katı oluşturmak üzere bir araya geldiği süreçtir. Çekirdeklenme, tek bir çekirdeğin boyutu kritik bir boyutu aştığında kendiliğinden meydana gelebilir. Kristallerin büyümesi iyonları kristal yüzeyine ve kafesin içine taşır. Kristalizasyonun diğer önemli noktası ise kristalizasyon sürecini etkileyen ve iyi kristal büyümesini sağlayan tohum materyalidir. Tohum materyali ile çözeltideki kristal konsantrasyonunun artırılmasıyla çekirdeklenme adımından kaçınılabilir. Böylece daha az enerjiye ihtiyaç duyulur ve mevcut yüzeylerde parçacık büyümesi meydana gelir. Tohum materyali özellikle yabancı maddelerin mevcut olduğu atık su ortamında faydalıdır ve partikül büyümesi için geniş bir yüzey yelpazesi sunar.

Atıksulardan P geri kazanımı için kimyasal çöktürme muhtemelen en köklü ve uygulanabilir yaklaşımdır ancak aynı zamanda ilave kimyasalların tüketimi nedeniyle pahalıdır. Bu nedenle, ekonomik açıdan bakıldığında bu yöntem, yüksek konsantrasyonda P ( $>10$  mg/L) içeren suların arıtılması için daha uygundur (Desmınd vd., 2015). Kimyasal çöktürme, P'nin, Mg, Fe, Ca vb. gibi tuzları ekleyerek magnezyum amonyum fosfat (struvit,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), demir fosfat (vivianit,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ve hidroksiapatit ( $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ) gibi ürünlere geri dönüştürülmesine olanak tanır.

Proses fosfat açısından zengin bir akış gerektirdiğinden, çürütücü veya biyolojik fosfor giderme prosesi gibi anaerobik bölmeden sonra yerleştirilmelidir. Akıştaki fosfor iyonları ve eklenen kimyasal maddeden gelen iyonlar reaksiyona girdiğinde çökelme veya kristalleşme meydana gelmektedir (Şekil 1.12). Ek olarak, NaOH veya  $\text{CO}_2$  sıyırma ile pH ayarlaması gerekli olabilir (Cornel ve Schaum, 2009).



**Şekil 1.12** Kristalizasyon ve çöktürmenin temel gösterimi

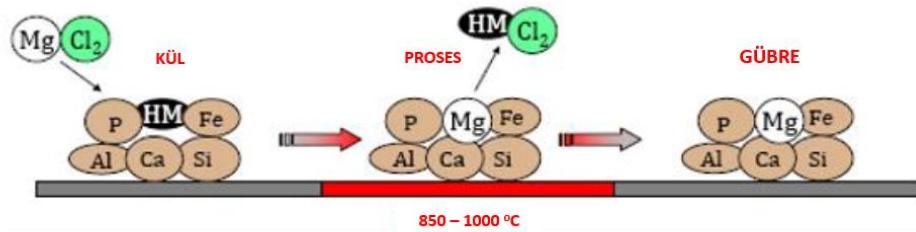
### 1.3.1.3 Termokimyasal Yöntem

Termokimyasal teknolojiler, çamurun yakılmasıyla elde edilen arıtma çamuru küllerinin arıtılmasına dayanmaktadır. Yakma prosesindeki yüksek sıcaklıklar organik materyali bozduğu için küller hijyeniktir. Ancak ağır metaller fosforla birlikte külde yoğunlaşmakta ve gübre olarak kullanımını

sınırlayabilmektedir (Petzet ve Cornel, 2009). Arıtmanın temel amacı ağır metalleri uzaklaştırmak ve çamurun biyoyararlılığını arttırmaktır. Bu yöntemin önemli bir avantajı, çoğu arıtma çamuru kül tipinin arıtılabilmesi ve dolayısıyla ıslak kimyasal teknolojilerle karşılaştırıldığında arıtma çamuru külünün özelliklerine daha az bağımlı olmasıdır (Petzet vd., 2012). AAT'de kimyasal fosfor giderimi kullanılması da uygun bir yöntemdir.

Ana termokimyasal teknoloji, SUSAN (Belediye kanalizasyon çamurunun besin geri kazanımı için sürdürülebilir ve güvenli yeniden kullanımı) adlı Avrupa projesinde geliştirilmiştir. Sistemin temel prensibi küllerin klorürle birlikte fırına verilmesidir. Yüksek sıcaklıkta (850 - 1000°C) klorürler ağır metallerle reaksiyona girerek ağır metal klorürleri oluşturacak ve bunlar buharlaşarak ağır metallerin uzaklaştırılması sağlanacaktır. Ayrıca bu prosesin uygulanmasıyla fosfor, bitkiler için mevcut olan biyoyararlı mineral fazlarına dönüştürülür (Adam vd., 2009).

İşlemde küldeki ağır metallerle reaksiyona giren toprak alkali tuzları, magnezyum klorür ve kalsiyum klorür gibi klorür katkı maddeleri kullanılır. Ağır metal klorürler, proses sıcaklıkları kaynama noktasının üzerine çıktıkça buharlaşır. SUSAN projesinden elde edilen sonuçlar Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn gibi ağır metallerin %90'ın üzerinde uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. Ek olarak, ısıl işlem küldeki fosforun biyoyararlılığını yakma öncesinde %30 ila %50'den %100'e kadar artırılmaktadır Böylece son ürün gübre üretimi için hale getirilmektedir (SUSAN, 2008). Proses şeması Şekil 1.13'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.13** Termokimyasal yöntemin temel gösterimi

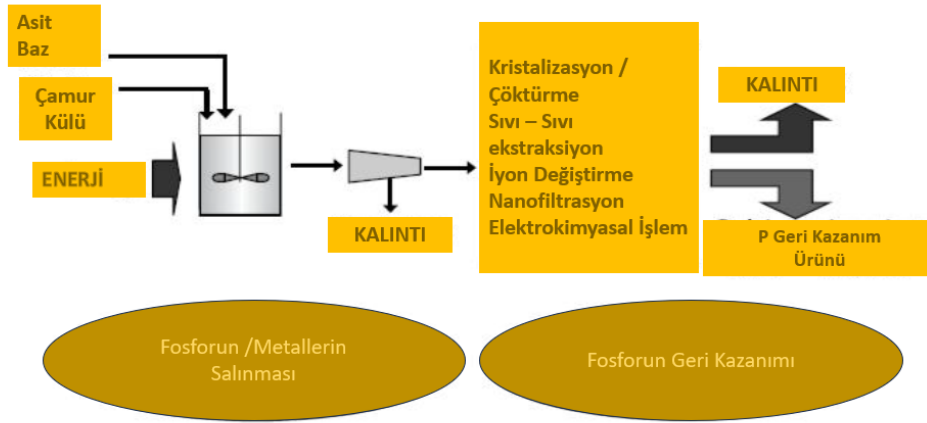
Diğer ısıl işlem yöntemleri, kurutulmuş çamur veya külün 1500 ila 2000 °C sıcaklıklarda işlenmesine dayanan metalurjiye dayanmaktadır. Bu yöntemler uçucu ağır metaller ve tozdan oluşan gaz fazı, sıvı metal fazı ve fosfor açısından zengin

cüruf olmak üzere üç malzeme akışı üretmektedir. Cüruf, çelik endüstrisindeki tipik bir yan üründür ve Almanya'da gübre olarak kullanılan Thomas fosfatla karşılaştırılabilir (Hermann, 2009).

#### **1.3.1.4 Islak Kimyasal Yöntem**

Islak kimyasal proses, çeşitli liç ajanları ile çamur veya çamur külünden kimyasal veya biyolojik olarak bağlı fosforu serbest bırakan bir yöntemdir. Islak kimyasal liç yöntemde, güçlü asitlerin (örn. HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) veya bazların (örn. NaOH) eklenmesiyle pH ve dolayısıyla fosforun çözünürlüğü değiştirilir ve fosfor katı bağlı formdan çözünmüş forma dönüştürülür. Islak kimyasal liç yönteminin uygulanmasıyla fosforun %90'ı çözülebilmektedir (Egle vd., 2015).

Tipik olarak ıslak kimyasal proseslerde fosfor liçi için sülfürik asit kullanılır (Bayerle, 2009; Schaum vd., 2005). Ancak yüksek fosfor çözünme yüzdelerinin yanı sıra, kaçınılmaz olarak metaller veya bunların bileşikleri de asidik ıslak kimyasal liç yöntemleriyle çözülür. Bu nedenle fosfor-ağır metal ayrımı için ileri bir ayırma adımının uygulanması gerekmektedir ve bu ayırmayı gerçekleştirmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Şekil 1.14'de sunulduğu gibi, çözünmeyen kalıntı ayrılır ve geri kalan fosforca zengin sıvı fazdan çeşitli yöntemlerle çözünmüş fosfor geri kazanılır. Bu yöntemler çöktürtme, iyon değişimi, nanofiltrasyon, ve reaktif sıvı-sıvı ekstraksiyonunu içerir (Cornel ve Schaum, 2009). Yapılan tez çalışmasında bu aşamada elektrokimyasal geri kazanım teknolojisi uygulanmış olup materyal metod bölümünde detaylıca açıklanmıştır.



**Şekil 1.14** Islak kimyasal yöntemin temel gösterimi

Tipik olarak asitle liç, bazla liçe karşılaştırıldığında daha fazla fosfor açığa çıkarmaktadır. Yapılan bir çalışmada fosfor ve ağır metallerin farklı liç ajanlarıyla sıvı faza aktarımı incelenmiştir (Schaum vd.; 2005). Suyun önemli bir fosfor salınımına neden olmadığı ve sodyum hidroksitin, külün kaynağına ve oluşumuna bağlı olarak maksimum %30 oranında fosfor elüsyonu ile sonuçlandığı bulunmuştur. Sülfürik asit, toplam fosforun %90'ından fazlasının ve ağır metallerin bir kısmının pH 1.5'in altında salınmasına neden olmuştur. Yapılan bir başka çalışmada ise NaOH,  $H_3PO_3$ ,  $H_2SO_4$  ve HCl ile küllerden fosfor salınımı için deneyler gerçekleştirilmiş ve toplam fosforun sırasıyla %25, %50, %80 ve %90'ının sıvı faza aktarıldığı keşfedilmiştir (Montag, 2008).

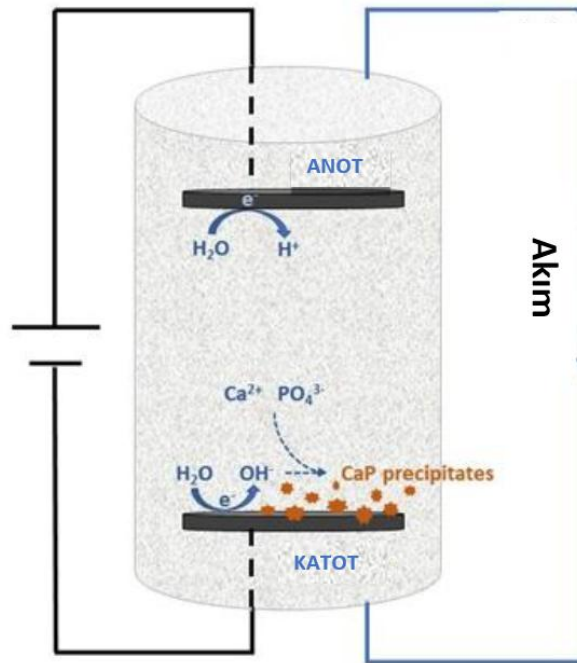
Fosfor alkali liç ile de geri kazanılabilir çünkü pH 11'in üzerinde çamur içindeki hücreler parçalanır ve fosforun sıvı faza salınması sağlanır. NaOH talebi yaklaşık 0,12 kg/kg küldür. Üstelik bu yöntemin uygulanmasından sonra ağır metallerin uzaklaştırılmasına gerek yoktur çünkü alkali koşullar altında ağır metallerin çözünmesi çok azdır (Ye vd., 2017; Egle vd., 2015).

### 1.3.1.5 Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal çöktürme, pH artışı ve stokiometrik gereksinimler için kimyasallara veya adsorban malzemelerin yüzey modifikasyonuna (adsorpsiyon) ihtiyaç duymadığından, evsel atık sudan P'nin geri kazanımı için yeni keşfedilen ve ekonomik açıdan sürdürülebilir bir çözümü temsil etmektedir. Elektrokimyasal

sistemlerde, katottaki su elektrolizi lokal bir pH artışı oluşturmaktadır. Daha sonra oluşan çökelti, bir ayırma aşamasına gerek kalmadan katottan toplanabilmektedir.

Tipik bir elektrokimyasal sistem, Şekil 1.15'de gösterildiği gibi bir anot, bir katot ve bir harici güç kaynağından oluşmaktadır. P geri kazanım ürünleri; elektrokimyasal reaktörün katot yüzeyindeki pH'ın yükselmesiyle elde edilirken, fosfat iyonları elektrokimyasal reaksiyonlara doğrudan katılmamaktadırlar. Katotta su molekülleri  $H_2$  ve  $OH^-$ 'ye indirgenir ve bu da yerel pH'ın yükselmesine yol açar. Bu arada katyonlar elektrik göçü nedeniyle katoda doğru hareket etmekte ve katot çevresinde birikmektedir. Sonuç olarak, P minerallerinin doyma indeksi artacak ve denklemde gösterildiği gibi P minerallerinin katotta oluşumunu ve çökmesini sağlayacaktır. Üstelik katot çevresindeki yüksek yerel pH, P minerallerinin (yani Ca-P, Mg-P vs.) çözünürlüğünü azaltacak ve P minerallerinin çökmesini daha da artıracaktır. Bu sayede geleneksel yöntemlerde gerekli olan ekstra katı-sıvı ayırma işlemine gerek kalmadan çökelti doğrudan katottan toplanabilecektir. Ayrıca katot yüzeyinde biriken P minerallerinin bitkilerin yararlanabileceği formda olması da yöntemin bir diğer avantajıdır (Lei vd., 2017).



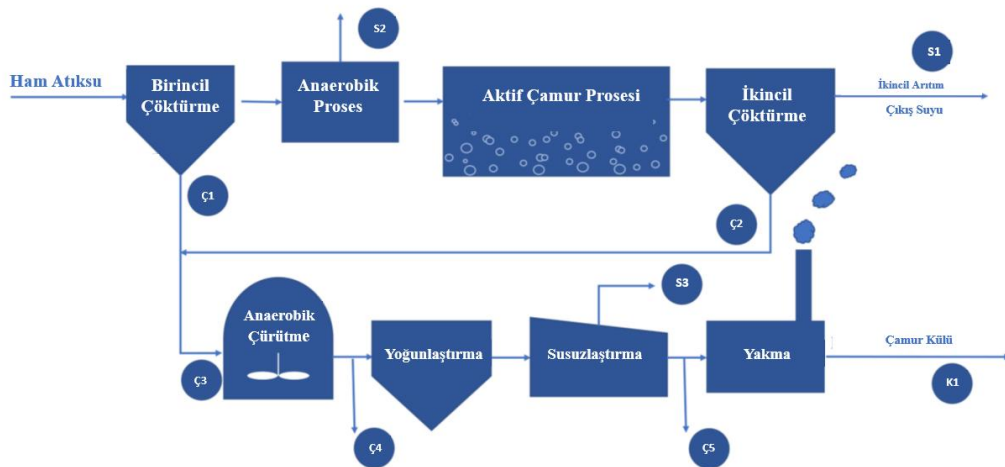
**Şekil 1.15** Elektrokimyasal yöntemin temel gösterimi

Elektrokimyasal sistemlerde katottaki lokal pH artarken, toplu çözelti pH'ının önemli ölçüde değişmesi beklenmemektedir. Ayrıca, (bi)karbonat gibi

tampon iyonlarının varlığı da toplu çözeltinin pH'ını stabilize edecektir (Cid vd., 2018; Lei vd., 2018). Ayrıca çözeltildeki organik bileşikler anotta bir dereceye kadar oksitlenecek ve hatta mineralleşecektir.

### 1.3.2 Atıksu Arıtma Tesislerindeki Fosfor Geri Kazanım Noktaları

Fosfor geri kazanımı için atıksu arıtma prosesindeki çeşitli konumlar, Şekil 1.16'da gösterilmiştir. Fosfor geri kazanım prosesleri için şekilde sunulan ham madde seçenekleri arasında sıvı faz (S), çamur (Ç) ve yakılan arıtma çamur külü (K) yer alır. Fosfor, ortofosfat  $PO_4-P$  olarak ifade edilen çözünebilir formda, ikincil çöktürmeden gelen atık su (S1), anaerobik arıtmadan gelen konsantre yan akım (S2) ve çürütülmüş çamur susuzlaştırmadan gelen çamur sıvısı (S3) dahil olmak üzere çeşitli yerlerde oluşur. Ekonomik açıdan uygun geri kazanım, 50 ila 60 mg/l  $PO_4-P$  içeren bir sıvı fazı gerektirmektedir (Cornel ve Schaum, 2009; Ostara, 2010). Atık su arıtma tesisinde ikincil çökeltim çıkış suyundaki (S1) fosfor konsantrasyonu 5 mg/l'den düşük olduğundan, anaerobik arıtma çıkış suyu (S2) veya anaerobik çürütücüden sonra susuzlaştırma ünitesi süpernatantı (S3) gibi anaerobik arıtma sonrasında konsantre yan akışlar, genellikle fosfor geri kazanımı için daha iyi seçeneklerdir. Bu akışlar tipik olarak 20 - 100 mg/l  $PO_4-P$  içermekte olup, literatürde 300 - 900 mg/l  $PO_4-P$  konsantrasyonu saptanmış çalışmalar mevcuttur (Lengemann, 2010; Ostara, 2010). Sıvı fazdan fosfor geri kazanım yöntemleri genellikle biyolojik fosfor giderme prosesli AAT'lerinde bulunmaktadır.



Şekil 1.16 Atıksu arıtma tesislerinde olası fosfor geri kazanım yerleri

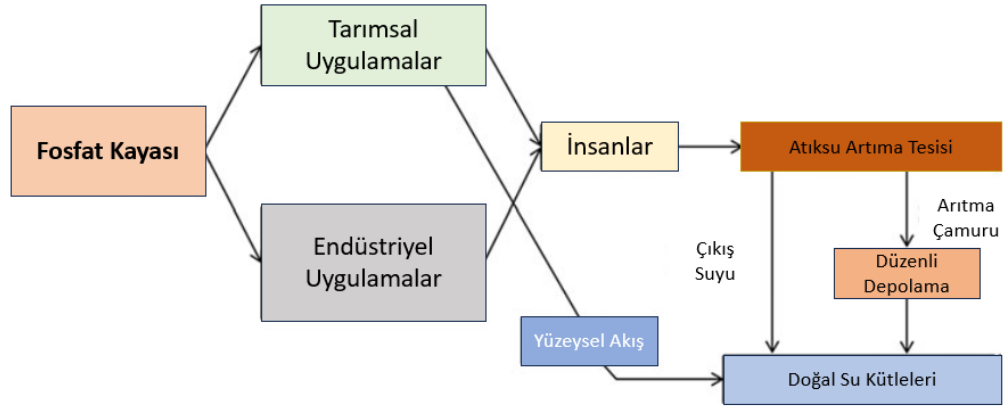
Birincil çöktürme çamuru (Ç1), ikincil çöktürme çamuru (Ç2) ve bu iki çamur tipinin karıştığı anaerobik çürütmeden önceki çamur (Ç3) olası fosfor geri kazanım çamur fazları arasındadır. Ayrıca susuzlaştırma işleminden önce (Ç4) ve sonra (Ç5) çürütücüden gelen çamur, kimyasal veya biyolojik olarak bağlı formda fosfor içerir. Kurutulmuş çamur ağırlıkça yaklaşık %1 ila 3 oranında fosfor içerir (Montag, 2008; Suomenoja, 2009). Üçüncü seçenekte ise arıtma çamuru külü (K1), fosforun en konsantre olduğu kısımdır. Çamurun yakılması; hacimdeki azalma, nakliye ve depolama maliyetlerinin azalmasına ve ayrıca fosfor geri kazanım proseslerinde kimyasal tüketiminin azalmasına neden olur. Çamur külünün geri kazanım potansiyeli sonraki bölümde detaylı olarak açıklanmıştır. Ayrıca atıksu arıtma tesisindeki potansiyel geri kazanım noktalarındaki fosfor konsantrasyonları Tablo 1.8’de gösterilmiştir.

**Tablo 1.8** ATT’de fosfor konsantrasyonları

|                               | Konsantrasyon | Fosfor Türü              | Geri Kazanım % |
|-------------------------------|---------------|--------------------------|----------------|
| <b>Atıksu</b>                 | < 5 mg/l      | Çözünmüş                 | max. %55       |
| <b>Sulu Çamur</b>             | 20 – 100 mg/l | Çözünmüş                 | max. %50       |
| <b>Susuzlaştırılmış Çamur</b> | ~10 g/kg      | Biyolojik/Kimyasal Bağlı | ~ %90          |
| <b>Çamur Külü</b>             | 64 g/kg       | Kimyasal Bağlı           | ~ %90          |

### 1.3.3 Atıksu Arıtma Tesislerinden Fosfor Geri Kazanımı

Geleneksel toplumlar zamanında (sanayileşmeden önce) fosforun kapalı bir döngüye sahip olduğu bilinmektedir. Ancak modern insan faaliyetleri ve buna bağlı sanayileşme nedeniyle fosfor döngüsü bozulmuş ve karadan doğal su kütlelerine daha fazla fosfor deşarj edilmiştir. Şekil 1.17’de gösterildiği gibi fosfat kayası çıkarılmakta ve hem tarımsal uygulamalarda (çoğunlukla gübre olarak kullanılır) hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. P-geri kazanım teknikleri olmadan, atıksu arıtımı yoluyla fosforla zenginleştirilmiş atık üretilmektedir.



**Şekil 1.17** Modern toplumun açık fosfor döngüsü

Cornel ve Schaum'a (2009) göre, gelen fosfor yükünün ortalama %11'i birincil çöktürme sırasında (kanalizasyon arıtımının birincil arıtma adımı) birincil çamurla birlikte uzaklaştırılmaktadır. Biyolojik atık su arıtımında (aktif çamur; ikincil arıtma aşaması), gelen fosfor yükünün yaklaşık %20-30'u biyokütleyle dahil edilip, spesifik fosfor giderme işlemleri olmasa bile fazla çamurla birlikte uzaklaştırılmaktadır (Parsons ve Smith, 2008).

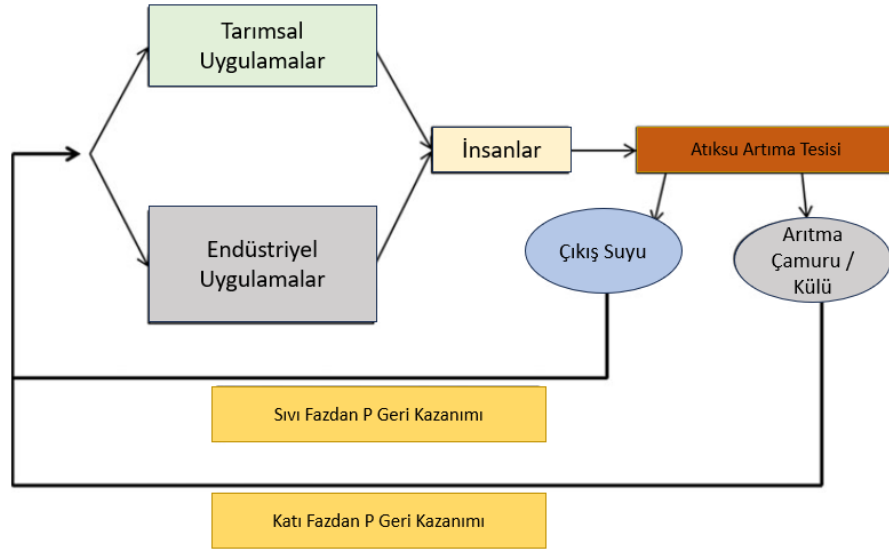
Geleneksel atık su arıtma tesislerinde kalan fosfor, esas olarak metal tuzları ile kimyasal çöktürme veya gelişmiş biyolojik fosfor giderimi (Tchobanoglous vd., 2003) veya her ikisinin bir kombinasyonu yoluyla elimine edilir. Toplamda, gelen fosfor yükünün yaklaşık %90'ı kanalizasyon çamuruna dahil edilir. EBPR ile, fosfor biriktiren organizmalar (PAO'lar), fosforu hücre biyokütlesine dahil eder ve fosfor, çamurun atılması yöntemiyle süreçten uzaklaştırılır (Tchobanoglous vd., 2003).

Metal tuzları ile kimyasal çöktürme, atık sudaki fosforu düşük seviyelere kadar uzaklaştırabilir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar alüminyum (Al(III)), ferrik (Fe(III)) ve kalsiyumdur (Ca(II)). Kimyasallar birincil çöktürmeden önce, ikincil arıtma sırasında veya üçüncül arıtma prosesinin bir parçası olarak eklenebilir (Parsons ve Berry, 2004). Ancak bu kadar düşük seviyelerin (1 veya 2 mg.L<sup>-1</sup> P) elde edilebilmesi için büyük miktarda kimyasala gerek duyulur ve büyük hacimlerde çamur oluşur. Ayrıca demir veya alüminyum gibi metal fosfat tuzları tarımda yeniden kullanılamaz çünkü demir veya alüminyum fosfatlar normal pH koşulları altında bitkiler için yararlanılabilir formda değildir. Demir veya alüminyumun (fosfatları çöktürmek için eklenen) varlığı ve atık su çamurunun ağır

metaller ve toksik organik maddelerle artan kontaminasyonu nedeniyle, tarımdaki uygulamaları giderek popülerliğini yitirmiş veya tamamen ortadan kaldırılmıştır (Satorius vd., 2012). Üretilen çamur, katı atık depolama sahalarında, yakma fırınlarında veya kanal ve nehirlerdeki çöktürlerde son bulmaktadır (Mainstone vd., 2000). Dolayısıyla bertaraf edilen fosfor (hem sıvı hem de katı halde) en sonunda doğal su kütlelerinde (akifer, nehir, deniz gibi) son bulmaktadır. Bu stratejinin fosfor tükenmesini hızlandığı açıktır.

Şekil 2.18'de, her iki kaynak da (katı ve sıvı hal), atık akışları olarak kabul edilmektedir ve burada, bertaraf maliyetinin en aza indirilmesine odaklanılmaktadır. Ancak fosfor içeren atıklar çevreye karışarak fosfor kayıplarına ve ötrofikasyon sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle hem katı hem de sıvı atıklar için fosfor geri kazanım teknikleri gibi daha sürdürülebilir teknikler, Şekil 2.18'de gösterildiği gibi modern insan toplumundaki fosfor döngüsünü düzenlemek açısından önemlidir.

Daha önceki bölümlerde bahsedilen literatür incelemelerinden fosfat kayasının giderek kıt ve pahalı hale geldiği sonucuna varılmaktadır. Ayrıca ekonomik ve özellikle çevresel etkiler nedeniyle fosfat deşarjlarının sınırlandırılması gerekmektedir. Bu nedenle fosforun mevcut atık akışlarından geri kazanılması ve yeniden kullanılması gerekmektedir. Uygun bir P-kurtarma stratejisinin uygulanması çok önemlidir. İleriki bölümlerde P-geri kazanım süreçlerinden ve mevcut çeşitli tam ölçekli P-geri kazanım tekniklerinden elde edilebilecek P-geri kazanım ürünleri ve bunların çeşitli atık akışlarından elde edilen nihai ürünleri incelenmektedir.



**Şekil 1.18** Fosfor geri kazanımı dahil edilmiş kapalı fosfor döngüsü

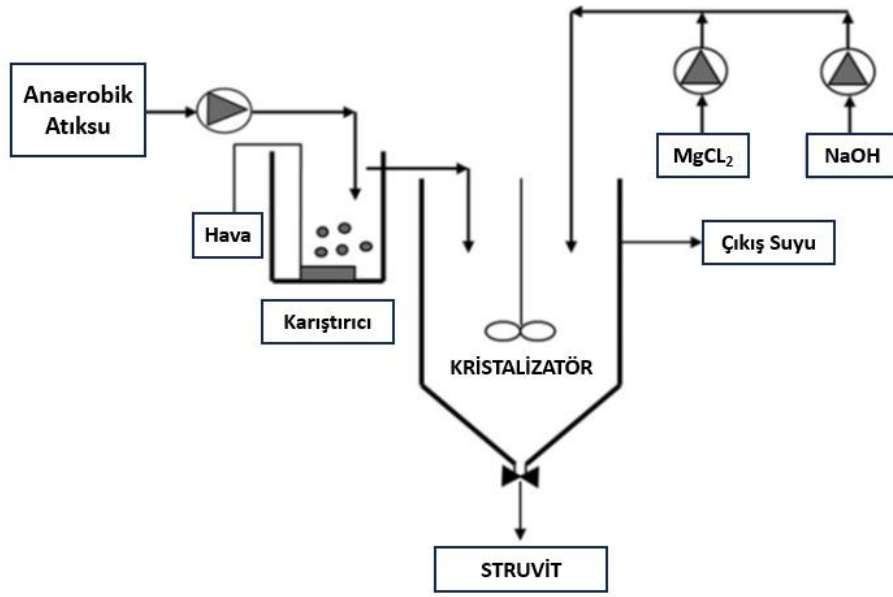
#### 1.3.3.1 Fosforun Atıksudan Geri Kazanımı

Paques tarafından geliştirilen PHOSPAQ™ prosesi, havalandırmalı bir sürekli tam karışımli reaktörde gerçekleşmektedir. Havalandırma sonucunda CO<sub>2</sub> sıyrılarak pH artırılmakta ve karışım sağlanmaktadır. Ek olarak, fosfatın struvit olarak 8,2-8,3 pH'ta uzaklaştırılması için reaktöre magnezyum oksit eklenmektedir. Struvitin sistem içinde tutulması için reaktörün üst kısmında patentli bir ayırıcı sistem uygulanmaktadır. Struvit reaktörün tabanından toplanmakta ve vidalı pres vasıtasıyla bir kaba aktarılmaktadır. Hasat edilen struvitin kuru ağırlığı %75 ve kristallerin ortalama boyutu 0,7 mm civarındadır (Driessen vd., 2009). 2006 yılından bu yana, PHOSPAQ™ prosesi, Aviko bv patates işleme tesisinin yukarı akışlı anaerobik çamur reaktöründen gelen anaerobik atıksuyu ve belediyeye ait atıksu arıtma tesisinin çamur çürütücüsü atıksuyunun kombine arıtımı için Olburgen'deki (Hollanda) Waterstromen tarafından tam ölçekte başarıyla uygulanmaktadır. Tesis günde 1,2 ton struvit üretmektedir (Driessen vd, 2009; Abma vd., 2010). 2008 yılında ise Waterstromen, Lomm'da (Hollanda) aynı yöntemle çalışan ve günde 800 kg struvit üreten ikinci bir tam ölçekli tesisi faaliyete geçirmiştir (Rogalla, 2010). Ortalama fosfat giderme verimliliği yaklaşık olarak %80'dir (Driessen, 2009).

ANPHOS® prosesi ise iki ayrı reaktörde kesikli olarak çalıştırılmaktadır (Lodder ve Meulenkamp, 2011). Birinci reaktörde atıksu havalandırılmakta, bu da

CO<sub>2</sub> sıyırma nedeniyle pH'nın artmasına neden olmaktadır. İkinci tankta fosfatın struvit olarak geri kazanılması için atık suya magnezyum oksit eklenmektedir. Reaksiyondan sonra struvit çöktürmekte ve suyu alınıp kurutulmaktadır (Lodder ve Meulenkamp, 2011). ANPHOS® teknolojisi ilk kez Kruiningen (Hollanda) Lamb-Weston/Meijer (LWM) tesisinde bulunan bir patates işleme şirketinin atıksu arıtma tesisinde tam ölçekte uygulanmıştır. Tesis, atık su arıtma tesisinin anaerobik arıtması ile aerobik arıtması arasında yer almaktadır (Brekelmans, 2008) ve günde 2 ton struvit üretebilmektedir (Brekelmans, 2005).

NuReSys®, Besin Geri Dönüşüm Sistemi anlamına gelmektedir. Belçikalı şirket Akwadok tarafından geliştirilmiş olup iki reaktörde çalıştırılmaktadır. Şekil 1.19'da bir AAT'nin anaerobik atık suyunun arıtıldığı teknolojinin şematik bir genel görünümünü göstermektedir (Moerman vd., 2009). NuReSys® prosesi, daha düşük alıkonma süresinde toplu olarak çalışmak yerine sürekli modda çalıştırıldığı için ANPHOS sürecinden farklıdır. ANPHOS prosesinden bir diğer farkı ise magnezyum kaynağı olarak MgCl<sub>2</sub> kullanılması ve MgO kullanmak yerine kristalizasyon reaktörüne %29 NaOH çözeltisi eklenmesidir. Kristalizasyon tankı, basit bir bıçak pervanesi ile donatılmış ve özel olarak geliştirilmiştir. Tam otomatik bir kontrol algoritması, sistemde optimum pH (8–8,5), reaktif dozajı ve değişen karıştırma yoğunluğunu sağlamaktadır. Bu şekilde mevcut kristaller üzerinde yeni kristalli maddenin büyümesi meydana gelmekte ve istenmeyen pervane veya reaktör kireçlenmesi önlenmektedir. Oluşan struvit topakları ise aralıklı temizleme işlemiyle uzaklaştırılmaktadır (Moerman vd., 2009)

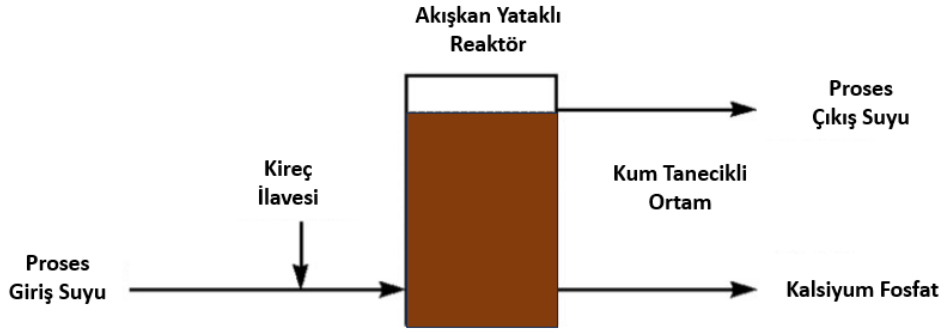


**Şekil 1.19** NuReSys® prosesinin şematik gösterimi

Phosnix süreci Japonya'da Unitika Ltd. şirketi tarafından geliştirilmiştir. Phosnix prosesi, atıksu arıtma tesisindeki çamur arıtma prosesinin çürütücü atık suyundan granüle struvit olarak etkili fosfat giderimini ve geri kazanımını sağlayan bir yan akım prosesidir (Ueno ve Fuji, 2001; Nawa, 2009). Atıksu, akışkan yataklı bir reaktörün tabanına beslenmektedir. Kolon, kristal büyümesi için tohum malzemesi görevi gören bir granüle struvit yatağı içermektedir. Magnezyum hidroksit, 1:1 oranında magnezyum:fosfat sağlamak için eklenmekte ve pH, sodyum hidroksit ilavesi ve havayla sıyırma yoluyla 8,2-8,8'e ayarlanmaktadır (Ueno ve Fuji, 2001). 10 günlük bir kristal tutma süresi, boyutları 0,5 ila 1,0 mm arasında olan peletlerin büyümesine olanak sağlamak ve ardından oluşan peletler reaktör kolonunun tabanından temizlenmektedir. Ayrılan sıvıdaki ince struvit granülleri, prosesin sürekliliğini sağlamak amacıyla yeni tohum materyali sağlamak üzere reaksiyon kolonuna geri gönderilmektedir (Ueno ve Fuji, 2001; Ueno, 2004). 2001 yılından bu yana, Japonya'daki atıksu arıtma tesislerinde iki adet tam ölçekli struvit geri kazanım tesisi (Ueno, 2004) faaliyet göstermektedir. Bu tesislerde %90'lık bir giderim verimliliği elde edilmekte ve tam ölçekli reaktörler 500 ile 550 kg/gün arasında struvit üretmektedir (Ueno ve Fuji, 2001). Elde edilen struvit, Yüksek Performanslı Kompleks Gübreler kategorisinde gübre olarak tescil edilmiştir. Geri kazanılan struvit, kimyasal gübrelerin hammaddesi olarak gübre şirketlerine satılmaktadır. Üretilen struviti satın alan gübre firmaları onu bu şekilde

kullanmayıp, diğer inorganik ve organik maddelerle karıştırıp nitrojen, fosfor ve potasyum oranını ayarlamaktadırlar (Ueno, 2004). Üretilen gübreler çeltikte, sebzelerde ve çiçeklerde yaygın olarak kullanılmakla beraber; özellikle çeltik pirincinin tadını önemli ölçüde iyileştirdiği iddia edilmektedir (Ueno ve Fuji, 2001).

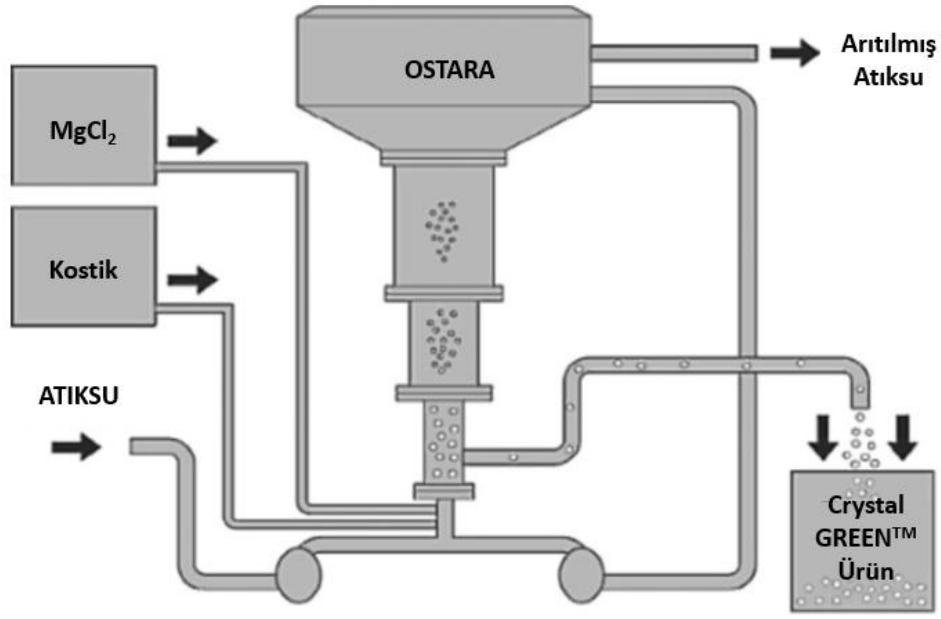
Crystalactor® ilk olarak 1980'lerin başında Hollandalı danışmanlık ve mühendislik şirketi DHV tarafından içme suyundaki kalsiyumu (sertliği) gidermek için geliştirilmiştir. Kısa süre sonra teknoloji, proses suyundan, içme suyundan ve atıksu akımlarından fosfat ve ağır metaller gibi diğer birçok bileşenin uzaklaştırılmasında kullanılmaya başlamıştır (Giesen ve van der Molen, 1996). Gelişmiş biyolojik fosfor giderimi, fosfatı bir yan akımda yoğunlaştırmak için kullanılmakta ve bu daha sonra Crystalactor'da işlenmektedir. Fosfat bakımından zengin akış 60–80 mg/L PO<sub>4</sub>-P içermekte ve tampon tanklarında toplanmaktadır. Karbonatlar kalsiyum fosfat çökmesini engellediğinden, atıksu akışı Crystalactor'a girmeden önce kademeli bir sıyrıcıda uzaklaştırılmaktadır. Karbonat giderimi, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gaastra vd., 1998) ile pH 3,5'e ayarlandığında meydana gelmektedir. Crystalactor®, tohum malzemesi olarak filtre kumunun kullanıldığı silindirik akışkan yataklı bir reaktörden (Şekil 1.20) oluşmaktadır. Karbonat giderimi yapılan atıksu reaktörden yukarıya doğru yüksek bir hızda (40–100 m/saat) pompalanmakta ve pelet yatağı akışkan bir durumda tutulmaktadır. Etkin kalsiyum fosfat kristalizasyonu için pH'ın 9 olması gerekmektedir. Bu nedenle reaktöre Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltisi eklenmekte ve dozaj pH ölçümüyle kontrol edilmektedir. Ca(OH)<sub>2</sub> eklenerek ve alkalilik kontrol edilerek, kalsiyum fosfat çekirdekler (=kum) üzerinde kristalleşmektedir. Peletlerin boyutu ve kütlesi büyüdükçe reaktörün dibine çökmekte ve düzenli aralıklarla, reaktörden tam çalışma sırasında en büyük akışkan peletlerin bir miktarı boşaltılmakta ve yeni tohum materyali eklenmektedir (Giesen ve van der Molen, 1996). Uygun proses koşullarının seçilmesiyle safsızlıkların birlikte kristalleşmesi en aza indirilmekte ve böylece yüksek saflıkta fosfat kristalleri elde edilmektedir (Giesen, 1999). Bu proseste, PO<sub>4</sub>-P'nin geri kazanım oranı %70-80'e kadar ulaşabilmektedir (Cornel ve Schaum, 2009).



**Şekil 1.20** Crystalactor® prosesinin şematik gösterimi

Ostara Pearl® prosesi, biyolojik fosfor giderim prosesine sahip atık su arıtma tesislerinde anaerobik çürütücülerin çamur sıvısından fosforun geri kazanılmasını sağlayan başka bir prosestir. Bu işlemle fosfor, Şekil 1.21'de gösterildiği gibi kimyasal kristalleşmeyi kontrol etmek için artan çaplarda birden fazla reaktif bölgeye sahip olan yukarı akışlı akışkan yataklı bir reaktörde struvit olarak geri kazanılmaktadır. Mg kaynağı olarak  $MgCl_2$ , pH ayarlaması için ise NaOH kullanılmaktadır. Bu proseste tipik fosfor giderimi yaklaşık %85-90'dır. Ayrıca Ostara Pearl® prosesinin çapı 1,5 ila 4,5 mm olan büyük struvit peletlerine izin verme avantajı vardır (Desmidt vd., 2015).

P-RoC® (Kalsiyum fosfat bileşiklerinin Kristalleştirilmesi yoluyla atık sudan Fosfor Geri Kazanımı) prosesinde, Crystalactor® prosesine benzer şekilde fosfor geri kazanımı gerçekleştirilmektedir. Ancak pH ayarlaması veya  $CO_2$  sıyırma gibi karmaşık ön arıtma adımlarından kaçınılmaktadır. Bu prosesi gerçekleştirmek için tohum materyali olarak kalsiyum silikat hidrat (CSH) bileşikleri veya sentezlenen tobermorit pelletleri kullanılmaktadır. Üstelik bu prosesin ürünü, fosfat kayasıyla karşılaştırılabilir %11-13 oranında fosfor içeriğine sahiptir (Berg vd., 2005; Melia vd., 2017).

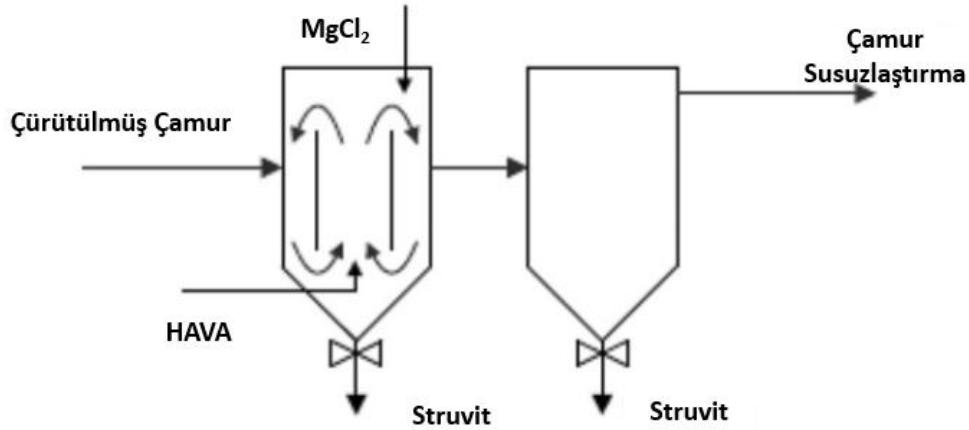


**Şekil 1.21** Ostara Pearl® prosesi şematik gösterimi

İkincil arıtma atıksuyu yaklaşık 5-10 mg PO<sub>4</sub>-P/L içermekte olup hacmi yüksektir (yaklaşık 200 L/kişi gün). Bu nedenle, ikincil olarak arıtılmış atıksu bir fosfor geri kazanım kaynağı olabilmektedir. Bu amaçla seçici iyon değiştiriciler atıksudan besin maddelerini (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) uzaklaştırabilmektedir. REM-NUT® prosesi bu prensibe dayanmakta ve kontrollü pH'ta besinlere Mg<sup>2+</sup> eklenerek fosforun struvit olarak geri kazanılmasını sağlamaktadır (Egle vd., 2015; Liberti vd., 2001).

#### 1.3.3.2 Fosforun Arıtma Çamurundan Geri Kazanımı

Gifhorn asidik liç işlemine dayanmaktadır. Bu proste çürütülmüş çamurun katı fazındaki fosfor, pH 4,5'te H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile ekstrakte edilmektedir. Asidik liç, ağır metallerin çözünmesine neden olduğundan, ikinci adım olarak Na<sub>2</sub>S ilavesiyle çözülmüş ağır metaller, NaOH ile ayarlanan pH 5,6'da çökeltilmektedir. Daha sonra dekantör ile katı-sıvı ayırımı sağlanır ve NaOH ile ayarlanan pH:9'da Mg(OH)<sub>2</sub> ilavesi ile struvit & kalsiyum fosfat karışımının çökertilmesi başlatılır. Son olarak fosfor ürünü ikinci bir katı-sıvı ayırma adımıyla elde edilir (Gifhorn, 2015).



**Şekil 1.22** AirPrex prosesinin şematik gösterimi

AirPrex® teknolojisi, anaerobik çamur çürütme işleminin aşağısında, bazı AAT'lerin çamur susuzlaştırma hatlarında boruların tıkanmasına ve pompaların hasar görmesine neden olan büyük kabuklanmaların bulunmasının ardından Berlin Su ve Kanalizasyon İdaresi tarafından geliştirilmiş ve patenti alınmıştır. Kabuklanmaların analizleri, çöken malzemenin esas olarak küçük miktarlarda kalsiyum fosfat içeren struvit olduğunu ortaya koymuştur (Heinzmann ve Engel, 2006). Sorun, struvitin kontrollü çökeltmesi için bir yöntem geliştirilerek çözülmüştür. AirPrex® teknolojisinde (Şekil 1.22), çürütülmüş çamur, hava yukarı akışıyla karıştırılan bir iç silindirik bölge ve bu iç silindir ile dış silindir arasında bir çökeltme bölgesi bulunan silindirik bir reaktörden geçirilmektedir. Hava kabarcıkları nedeniyle çamur, reaktörün ortasındaki havalandırılmalı bölgede yukarı doğru hareket ettirilir. Çamur yüzeye ulaştıktan sonra reaktörün dış kısmındaki sakin bölgeye yerleşir. Çürütülmüş çamurda amonyum iyonları ( $\text{NH}_4^+$ ) ve fosfat iyonları ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) yeterli konsantrasyonlarda bulunmakta ve reaktöre magnezyum klorür ( $\text{MgCl}_2$ ) olarak magnezyum iyonları ( $\text{Mg}^{2+}$ ) eklenmektedir. Bu proseste hava çürütülmüş çamurdan  $\text{CO}_2$ 'yi uzaklaştırarak pH'ı artırmak ve struvit kristallerinin, geri dönüşüm akışından kaçıp çökebilecekleri bir boyuta ulaşana kadar büyümesine izin vermek için uygulanmaktadır. İkinci bir tankta daha küçük struvit kristallerinin de çökeltmesine izin verilmektedir. Struvit, iki tankın tabanından sürekli olarak uzaklaştırılmaktadır. Kum yıkama ekipmanı, geri kazanılan struvitteki organik

kirliliğin %0,5 TOC/kütlenin altına düşürülmesiyle, geri kazanılan struvitin temizlenmesini ve saflaştırılmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Ayrıca çamura  $MgCl_2$  ilavesiyle fosfat iyonlarının azalması ve iki değerlikli metal iyonunun artmasının çamur su emme kapasitelerini azalttığı gözlenmiştir. Bu durum stabil, daha az sulu bir topak oluşmasına ve genellikle %3'den daha yüksek susuzlaştırma oranlarına yol açmaktadır (Veltman, 2012). Dolayısıyla daha küçük çamur hacimlerine ve yani taşıma ve bertaraf maliyetlerinin azalmasına neden olarak önemli bir ekonomik teşvik sağlamaktadır.

Seaborne prosesi, Seaborne Environmental Research Laboratory tarafından geliştirilmişti. Bu proses, belediyenin çürütülmüş arıtma çamurunu arıtarak fosfor ve azot geri kazanılmasını, ağır metal ayrıştırılmasını ve katıların yakılması yoluyla enerji geri kazanımını mümkün kılmaktadır (Seaborne, 2007). Seaborne prosesinde, nutrientler arıtma çamurundan ayrılmakta ve ağır metaller veya organik kirlleticiler içermeyen bir gübreye dönüştürülmektedir (Müller vd., 2005). İlk işlem adımında katıları çözmek ve ağır metalleri ve besin maddelerini açığa çıkarmak için sülfürik asit ilavesiyle çamurun asitleştirilmesi gerçekleştirilmektedir. Geri kalan katılar santrifüj ve filtre sistemi kullanılarak akıştan ayrıştırılmakta ve kurutularak çamur yakma tesisine yönlendirilmektedir. Bir sonraki arıtma adımında, ağır metalleri atık sıvıdan çöktirmek için kükürt bakımından zengin çürütücü gaz kullanılmaktadır. Bu sonuç olarak çürütücü gazın kükürt içeriğini azaltmakta ve böylece enerji üretimi açısından değerini artırmaktadır. Bir sonraki işlem adımında nutrientler geri kazanılmaktadır. Fosfat, alkali bir pH değeri elde etmek için sodyum hidroksit ve çöktirici olarak magnezyum oksit ilavesiyle struvit olarak çöktürülürken, fazla azot, amonyakın havayla ayrıştırılması ve ardından sülfürik asitle amonyum sülfat üretimi yoluyla geri kazanılmaktadır. Arıtılan proses akışı AAT'nin girişine geri devir ettirilmektedir. Seaborne prosesinin ürünleri struvit ve amonyum sülfat, tarımda gübre olarak yeniden kullanılabilir (Gunther vd., 2008).

PHOXNAN® prosesinde, düşük basınçlı ıslak oksidasyon ile iki membran filtrasyon adımının bir kombinasyonu vardır. Çamurun saf oksijenle oksidasyonu,  $H_2SO_4$  ilavesi ile sağlanan asidik koşullarda, yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilmektedir. Organik kirleticiler oksitlenmekte ve düşük pH nedeniyle fosfor esas olarak  $H_3PO_4$  ve  $H_2PO_4^{2-}$  olarak geri kazanılmaktadır. Katıların

ayrılması için ultrafiltrasyon, metal iyonlarının giderilmesi için ise nanofiltrasyon kullanılmaktadır (Melia vd., 2017).

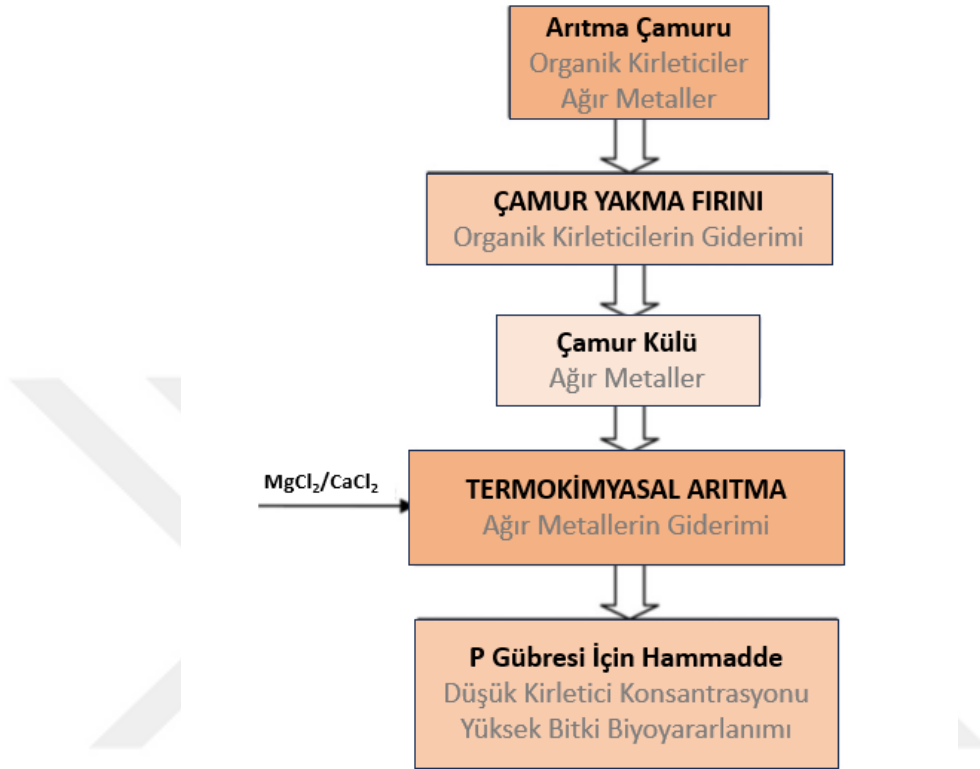
### 1.3.3.3 Fosforun Artıma Çamuru Küllerinden Geri Kazanımı

MEPHREC® prosesi, arıtma çamuru veya külden fosforun geri kazanılması için geliştirilmiştir. MEPHREC® prosesinde susuzlaştırılmış kanalizasyon çamuru briketler halinde preslenmektedir. Bu briketler şaft fırınında 1450°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal olarak işlenmektedir. Bu şartlarda ağır metaller elementel formuna indirgenmekte ve Cd, Hg, Pb, Zn gibi uçucu olanlar buharlaştırılmaktadır. Uçucu olmayan ağır metaller cüruftan sıvı metal fazında ayrılmaktadır. Başlangıçta arıtma çamurunun içinde bulunan fosfat silikofosfatlara dönüştürülmektedir (Mephrec, 2015).

AshDec® prosesinde arıtma çamuru külü döner fırında termokimyasal olarak arıtılmaktadır. Bu döner fırında arıtma çamuru külü, biyolojik olarak kullanılabilir  $\text{NaCaPO}_4$  elde etmek için  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (AshDec® Rhenania) ile 900-1000°C'de minimum 20 dakikalık bekletme süresiyle reaksiyona sokulmaktadır. İndirgeyici madde olarak kuru kanalizasyon çamuru kullanılır. As, Cd, Hg, Pb, Zn gibi uçucu ağır metaller buharlaşarak gaz fazı yoluyla uzaklaştırılır. Fırın çıkışındaki sıcak çıkış gazı kül,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve fırın havasını ısıtmak için kullanılabilir. Proseste  $\text{MgCl}_2$ 'yi kullanan alternatif bir AshDec® işlemi (AshDec® kirliliği giderme) mevcuttur. Bu proseste ağır metaller, klorürler ve oksiklorürler formunda tekrar gaz fazında uzaklaştırılmakta, fosfor ise magnezyum amonyum fosfat olarak geri kazanılmaktadır (AshDec, 2015; Egle vd., 2016). AshDec® prosesinin şeması Şekil 1.23'de verilmiştir.

Vlissingen'de (Hollanda) bulunan Thermphos International, dünyanın en büyük fosfor, fosforik asit, fosfat, fosfonat ve fosfor türevleri üreticilerinden biridir. Hatta Batı Avrupa'nın tek beyaz fosfor üreticisidirler. Thermphos beyaz fosfor üretimini fosfat kayasından sağlamaktadır. Beyaz fosfor üretimi için elektrotermal proses uygulanmaktadır. Fosfat kayası sınırlı bir kaynak olduğundan, şirket fosfor alımının bir kısmını (17.500 ton P) geri kazanılmış malzemelerle değiştirmeye karar vermiştir (Schipper vd., 2001). Bu nedenle Thermphos, 2007'den 2012'ye kadar Hollanda'nın güney kesimindeki Moerdijk'te bulunan Noord-Brabant'ın Avrupa'nın en büyük çamur yakma tesisi ile bir iş birliğine imza atmıştır. Beş yıllık bu iş birliği

sırasında çamur yakma tesisi, çamur külünü üretim sürecinde kullanan Thermphos'a fosfat bakımından zengin çamur külü tedarik etmiştir.



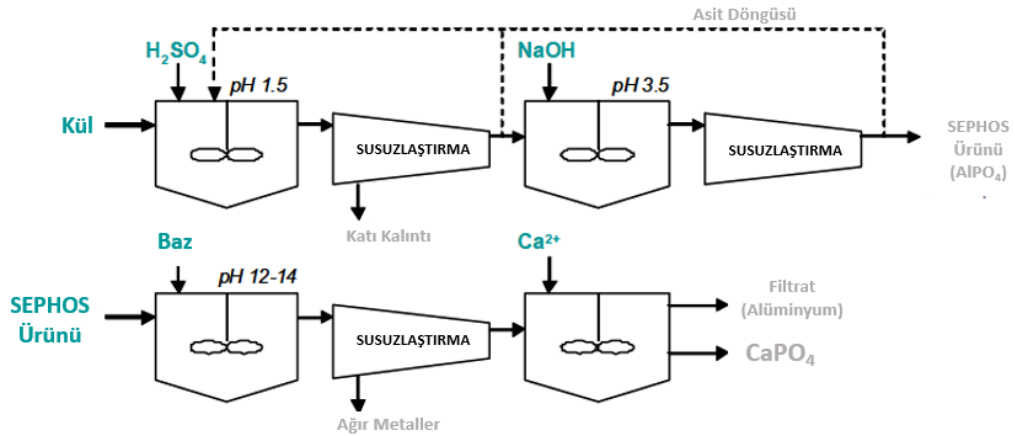
Şekil 1.23 AshDec® prosesinin şematik gösterimi

LEACHPHOS® prosesinde, arıtma çamuru külünden fosforu geri kazanmak için seyreltilmiş sülfürik asit kullanılmaktadır. Bu yöntemle arıtma çamuru külündeki fosforun %80-95'i sızıntı suyuna aktarılır. Daha sonra hedeflenen geri kazanım elde edilene kadar sodyum hidroksit veya kireç ilavesiyle pH arttırılmaktadır. Cu, Zn, Cd gibi ağır metaller kısmen çözünerek çökmektedir. Alüminyum fosfat, ferrik fosfat ve kalsiyum fosfat karışımı filtrasyon ile ayrıştırılmakta ve kalan ağır metaller çökeltici ajan ile pH>9'da çökeltildikten sonra bertaraf edilmek üzere ayrılmaktadır. Kalsiyum fosfatlar veya struvit olarak fosforun geri kazanımı hedeflenmektedir (LEACHPHOS, 2015).

EcoPhos®, asidik liç uygulamasıyla arıtma çamuru külünden fosforun geri kazanıldığı başka bir işlemdir. Külün içindeki fosforu geri kazanmak için HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılır. Bu işlem aynı zamanda safsızlıkların ve katı kalıntıların

uzaklaştırılması için elde edilen çamurun işlenmesini de içermektedir. Bu sürecin ürünleri dikalsiyum fosfat veya fosforik asittir (Melia vd., 2017).

RecoPhos® prosesinde arıtma çamuru külü, tesisteki mevcut fosfat fraksiyonunu arttırmak için fosforik asit ile reaksiyona sokulmaktadır. Endüstriyel sınıf fosforik asit (~%52  $H_3PO_4$ ) döner fırında kanalizasyon çamuru külüyle karıştırılır. Fosforik asit ile reaksiyon sonrasında kül içindeki birincil mineraller, RecoPhos® P gübresinin birincil bileşeni olan çözünür kalsiyum ve magnezyum dihidrojen fosfata aktarılmaktadır. Bu işlem için fosforik asit talebi, arıtma çamuru külünün fosfor içeriğine bağlıdır ve %8,5 fosfor içeriğine sahip bir arıtma çamuru külü için yaklaşık 0,65 kg  $H_3PO_4$ /kg kül gereklidir (Weigand vd., 2013; Egle vd., 2015).



Şekil 1.24 SEPHOS prosesinin şematik gösterimi

SEPHOS prosesi (Sıralı Fosfor Yağışı), Kuzey Ren-Vestfalya federal eyaleti tarafından finanse edilen iki yıllık bir projenin parçası olarak Darmstadt Teknik Üniversitesi'nde (Almanya), Su Teknolojisi Enstitüsü'nde geliştirilmiştir. SEPHOS Prosesi, Schaum'un (2007) arıtma çamuru külünden fosfor geri kazanımına yönelik ıslak kimyasal yaklaşımına ilişkin çalışmalarına dayanmaktadır. SEPHOS prosesinin ilk adımı, külün  $H_2SO_4$  ile elüsyonu ile pH değerinin 1,5'un altına ulaşması ve fosforun ve metallerin çoğunun çözülmesidir (Şekil 1.24). Çözünmemiş kalıntılar karışımdan çıkarılmakta ve pH, kostik soda ile adım adım pH 3,5'e yükseltilmektedir. Alüminyum fosfatlar pH 3,5'un altında çökelirken ağır metaller çözünmüş halde kalmaktadır. Yüksek alüminyum içeriği

nedeniyle SEPHOS ürünü tarıma uygun değildir, çünkü alüminyum kök hasarına neden olabilmektedir. Gelişmiş SEPHOS işlemiyle yapılan ileri işlemler, tarımda kullanılabilecek kalsiyum fosfatın geri kazanılmasını sağlamaktadır. SEPHOS ürününün pH 12 ila 14'te baz ile işlenmesiyle, alüminyum ve fosfat çözülmemektedir. Çözünmüş fosfor ve alüminyum açısından zengin sıvı, bir miktar kalsiyum iyonunun kalsiyum fosfatı çöktürdüğü bir reaktöre aktarılmaktadır (Schaum vd., 2005). Sıvıdan fosforun uzaklaştırılmasından sonra kalan alüminyum, atık su arıtma tesisinde çöktürücü olarak yeniden kullanılabilmektedir.

Aachen Üniversitesi (Almanya) Uygulamalı Polimer Bilimi Enstitüsü'nde (IAP) geliştirilen PASH (Külden Fosfor Geri Kazanımı) prosesi, yakılmış artıma çamuru külünden ve ayrıca et ve kemik unu külünden kalsiyum fosfat olarak fosforu geri kazanmaktadır. PASH prosesi, Alman hükümeti tarafından finanse edilen "Bitki besin maddelerinin, özellikle fosforun geri dönüşüm yönetimi" programının bir parçası olarak başlatılan PASCH projesi sırasında geliştirilmiştir (BMBF/BMU 2010). Proseste HCl ile asit liçi sonrasında ağır metal ve demir ayrımı için sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmaktadır. Çöktürme kimyasalı nihai ürünü belirlemekte ve kireç veya magnezyum bileşikleri olası seçenekler arasında bulunmaktadır (Montag, 2008; Montag ve Pinnekamp, 2009).

BioCon® prosesi, artıma çamuru küllerinden fosforu fosforik asit olarak geri kazanmaktadır. Süreç Danimarka'da PM Enerji tarafından geliştirilmiştir. Proses çamur kurutma, çamur yakma ve iyon değiştiricili geri kazanım ünitesi olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır.

Aqua Reci® prosesinde, artıma çamuru için yenilikçi ve etkili bir organik giderim yöntemi olan süperkritik su oksidasyonu kullanılmaktadır. Süperkritik su oksidasyonu, suyun süperkritik halde kullanılmasıyla organik maddeleri yok etmektedir. Su, 375°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 220 bar basınçta süperkritik faza girmekte ve teknik oksijen ilavesi, organik maddelerin bir dakika içinde %99,99 oranında yok olmasına neden olmaktadır. Arıtma çamuruna süperkritik su oksidasyonu prosesi uygulandıktan sonra inorganik kül ve sıvı faz elde edilmektedir. Bu inorganik kül, fosfor ve ağır metallerin çoğunu içermektedir. Fosforun geri kazanılması için asit (HCl) veya baz (NaOH) ile ekstraksiyon uygulanmaktadır. Alkali liç ile fosforun %90'a varan yüksek yüzdeleri çözülmekte

ve hidroksiapatit olarak çöktürülmektedir (Egle vd., 2015; Stendahl ve Järfverström, 2004).

## 1.4 Fosfor Geri Kazanım Ürünleri

### 1.4.1 Kalsiyum Fosfat

Kalsiyum fosfat, doğrudan fosfat kayasıyla karşılaştırılabilir olduğu için geri kazanılmış fosforun çekici bir formudur. Böylece hem fosfat hem de gübre sanayinde ikincil malzeme olarak kullanımı mümkün olmaktadır (Schipper vd., 2001; Roeleveld vd., 2004).

Fosfor, çöktürme işlemi yoluyla kalsiyum fosfat olarak geri kazanılabilmekle beraber, pH'a ve iyonik bileşime bağlı olarak çeşitli kalsiyum fosfat formları elde edilebilmektedir. Tablo 1.9'de kalsiyum fosfatların bu farklı formları gösterilmektedir. Ancak termodinamik olarak kalsiyum fosfatın en kararlı formu hidroksiapatittir ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) (Metcalf ve Eddy, 2014).

**Tablo 1.9** Kalsiyum fosfatın farklı kristal formları

| İsim                              | Molekül Formülü                                                  |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Dikalsiyum fosfat dihidrat (DCPD) | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       |
| Dikalsiyum fosfat anhidrat (DCPA) | $\text{CaHPO}_4$                                                 |
| Okta kalsiyum fosfat (OCP)        | $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Trikalsiyum fosfat (TCP)          | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                     |
| Amorf kalsiyum fosfat (ACP)       | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$                                     |
| Hidroksiapatit (HAP)              | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$                     |

Fosforu kalsiyum fosfat olarak geri kazanmak için, kalsiyum karbonat çökmesini önlemek amacıyla ön arıtma uygulanır. Bu amaçla, giriş suyu güçlü inorganik asit ile pH'ı 5'in altına kadar asitleştirilerek ve ardından  $\text{CO}_2$  sıyırma uygulanmaktadır. Bu ön işlemden sonra kalsiyum fosfatı çöktürmek için kalsiyum hidroksit eklenmektedir (Metcalf ve Eddy, 2014).

Kalsiyum fosfat çöktürmesi birçok parametreden etkilenmesi nedeniyle karmaşık bir süreçtir. Bu parametreler kalsiyum ve fosfat iyonlarının konsantrasyonları, aşırı doygunluk, sıcaklık, pH, zamandır (katı-katı dönüşümü) (Montastruc vd., 2003). Kalsiyum fosfat çökmesi için pH'ın 8-9 arasında olması gerekir. Tipik olarak sönmemiş kireç ( $\text{CaO}$ ), çöktürme için kalsiyum kaynağı olarak ve ayrıca pH'ı 5 veya daha düşükten 8-9'a çıkarmak için kullanılmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2014).

Çöken kalsiyum fosfatın formu temel olarak pH ve kinetiğe bağlıdır. 5 civarındaki asidik pH'larda fazın dikalsiyum fosfat dihidrat ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) olduğu tahmin edilir. pH 6 civarında, fazın oktakalsiyum fosfat ( $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) olduğu tahmin edilmektedir. pH 7 ve üzerinde ise hidroksiapatit (HAP,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) çökmesi gerçekleşir (Desmidt vd., 2015). Uygulamada kalsiyum fosfat çökmesinin kinetiği termodinamik denge hususlarından daha önemli bir rol oynar. Çoğu durumda, kalsiyum fosfatın çözeltiden kendiliğinden çökmesi hiç gerçekleşmez veya yalnızca çok yüksek düzeyde aşırı doygunlukla meydana gelir (Cornel ve Schaum, 2009). Ayrıca bazı inhibitörlerin etkilerinin de bu olguya neden olduğuna inanılmaktadır.

Song vd., (2002), pH 8'de fosfatın çökme hızının karbonat tarafından önemli ölçüde geciktirildiğini ve çökme verimliliğinin de azaldığını, ancak 9'a eşit veya daha büyük pH değerlerinde karbonatın fosfatın çökmesi üzerindeki etkisinin çok küçük olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca çalışmalarında, karbonatın kalsiyum fosfatın çökme oranını azalttığını tespit etmişlerdir. Karbonatın fosfat çökmesi üzerindeki etkisi, karbonat ve kalsiyum arasında iyon çiftlerinin oluşmasına ve serbest kalsiyum iyonlarının azalmasına bağlanmaktadır. Bu, kalsiyum fosfatın çökertilmesi için termodinamik itici gücün azalmasıyla sonuçlanır, ancak bu rakip etki 9'dan büyük veya ona eşit pH'ta çok fazla değildir. Karbonat, özellikle pH 9-11 aralığında çözeltiden fosfatla birlikte çökeltilebilir. Bu nedenle, kalsiyum fosfatın çökertilmesi için kireç gereksinimleri, fosfat konsantrasyonundan daha az bağımsızdır ancak atık suyun alkalitesi ile daha fazla ilişkilidir. Hem çözelti pH değerinin hem de Ca/P oranının artırılması, karbonatın fosfat çökmesi üzerindeki olumsuz etkisinin üstesinden gelmek için iki yaklaşımdır. Geri kazanılan kalsiyum fosfat, fosfat kayasının etkili bileşimi olduğundan, uygun bir fiziksel formda geri kazanıldığı takdirde fosfat endüstrisi tarafından kolaylıkla kabul edilebilen bir geri kazanım ürünüdür (Driver vd., 1999).

#### **1.4.2 Struvit**

Struvit eşit molar konsantrasyonlarda magnezyum, amonyum ve fosfat içeren bir ortofosfattır. Kristalize bir mineral tozu olup struvitin özgül ağırlığı 1,7 civarındadır. Struvit genellikle beyazdır ancak kristalizasyon ortamına bağlı olarak sarı, kahverengimsi veya açık gri de olabilir. Alkali veya nötr ortamda az

çözünmekle beraber asidik ortamda kolayca çözünür (Le Corre vd., 2009; Darwish vd., 2016).

Atıksu arıtma tesislerinde struvit oluşumu doğal olarak gözlenebilmektedir. Çünkü oldukça türbülanslı sistemlerde (örneğin dirsekler, vanalar, pervaneler ve boru bağlantıları) yüksek pH seviyelerinde ( $\text{pH} > 8,0$ ) ve eşit molar magnezyum, fosfat ve amonyum veya potasyum konsantrasyonlarında kendiliğinden oluşmaktadır. Struvit oluşumuna bağlı kazantası problemi, anaerobik çürütme ünitelerinde, çürütücü süpernatant tahliye hattında, ısı eşanjörlerinde ve santrifüj susuzlaştırma ünitelerinde sıklıkla ortaya çıkmaktadır (Le Corre vd., 2009; Sengupta vd., 2015; Kataki vd., 2016).

Struvit veya magnezyum amonyum fosfat hekzahidrat ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). 1:1:1 molar oranında  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonlarından oluşmaktadır. Bileşik MAP olarak da bilinmekte ve Eşitlik 1.4’de verildiği gibi oluşmaktadır.



Struvit oluşumunun ilk adımı çekirdeklenme (kristalin doğuşu), ikinci adım ise kristallerin büyümesidir. Çekirdeklenme aşamasında iyonların birleşmesi ile kristal embriyolar oluşmaktadır Homojen birincil çekirdeklenme, pratikte mevcut olmayan, yüksek derecede saflaştırılmış veya yüksek oranda aşırı doymuş çözeltilerde meydana gelmektedir. Heterojen çekirdeklenme, yabancı parçacıkların varlığında meydana gelmekte ve bu parçacıklar, heterojen çekirdeklenme için çekirdek görevi görmektedir. Atıksular yüksek safsızlıklar içerdiğinden struvit kristal oluşumu genellikle heterojen çekirdeklenme ile gerçekleşir. İkincil çekirdeklenme, mevcut kristallerin yerel etkileşimlerini sağlayan ana kristaller olduğunda meydana gelmektedir. Çekirdeklenme için gereken süreye indüksiyon süresi denir ve pH, karışım enerjisi, aşırı doymunluk ve yabancı iyonların varlığından etkilenmektedir. Struvit oluşumunun büyüme aşamasında embriyo kristallerinin boyutu artmakta ve tespit edilebilir bir boyuta ulaşmaktadır. Bu durum kütle transferi ve yüzey entegrasyonu mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir (Le Corre vd., 2009; Liu vd., 2013).

Struvit oluşum süreci çözeltinin aşırı doymunluğu, pH, Mg:N:P molar oranı, reaktif türü, reaksiyon süresi, sıcaklık, yabancı iyonların varlığı ve karışım gibi

faktörlerden etkilenmektedir. Aşırı doygunluk ana itici faktör olup kristallerin çekirdeklenmesine neden olmaktadır. Bir çözeltinin aşırı doygunluk durumunda çözünen konsantrasyonu denge değerinden daha yüksektir. Ayrıca pH, çözünmeyi ve aşırı doygunluğu etkilediğinden kristalizasyon işlemi için oldukça önemlidir. Üstelik teorik olarak Mg:N:P molar oranı 1:1:1 olmasına rağmen, yan ürünler oluşturan diğer türlerin varlığından dolayı pratikte bu gerçek optimum oran değildir. Bu nedenle optimum molar oranın özel olarak tanımlanması gerekmektedir (Darwish vd., 2016; Le Corre vd., 2009). Çoğu atıksu arıtma uygulamasında magnezyum sınırlayıcı unsurdur, bu nedenle bu prosese Mg kaynağı olarak  $MgCl_2$  veya  $Mg(OH)_2$  olarak eklenmektedir.

Bir çözeltinin doyma noktası pH'dan güçlü bir şekilde etkilenir; dolayısıyla besleme akışı yeterli alkaliliğe sahip değilse sodyum hidroksit eklenir ve/veya  $CO_2$  çözeltiden çıkarılır. Her iki magnezyum kaynağının da avantajları ve dezavantajları vardır. MgO ilavesinin avantajı, aynı anda pH ayarlaması için ve magnezyum kaynağı olarak kullanılabilmesidir. Öte yandan MgO'nun çözünürlüğü çok düşüktür. Bu nedenle çözelti olarak değil, bulamaç olarak eklenir. Bu yavaş çözünme bir dezavantaj olarak görülebilir, çünkü daha yüksek bir reaksiyon bölgesi hacmi veya daha yüksek bir tutma süresi gereklidir ve bir bulamacın eklenmesi zorluklara neden olabilir (örneğin, boruların tıkanması).

Struvit oluşumunu etkileyen bir diğer önemli faktör pH'dır. pH 8-10 aralığında struvit oluşabilmektedir. pH'ı gerekli seviyelere yükseltmenin kimyasal dozaj ve hava sıyırma gibi farklı yolları vardır. Kimyasal dozajlama durumunda pH'ı arttırmak için  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ , kireç veya NaOH kullanılabilir. Hava sıyırma şeritlerinin uygulanması  $CO_2$ 'i sıyırarak çok hafif pH artışı sağlamaktadır. Fakat; pH 10'un üzerine çıkarıldığında  $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  ve  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  oluşturan diğer reaksiyonlar nedeniyle struvit oluşumu engellenebilir. Ayrıca pH>10 olduğunda  $NH_4^+$   $NH_3$ 'e dönüştürmektedir (Darwish vd., 2016; Le Corre vd., 2009; Liu vd., 2013).

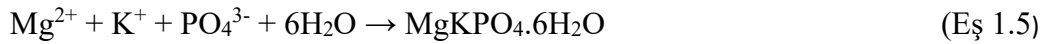
Sıcaklık struvit oluşumunu etkileyen faktörlerden biri olmasına rağmen etkisi pH veya aşırı doygunluk ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Sıcaklık struvitin çözünürlüğünü ve kristal morfolojisini etkiler. 5-20°C arasındaki düşük sıcaklıklarda struvitin çözünürlüğü azalır, aşırı doygunluk artar ve bu da parçacık

boyutunun küçülmesine neden olur. Ayrıca yüksek sıcaklıklar struvit oluşumunu önemli ölçüde etkilemektedir. Çünkü sıcaklık arttığında struvitin çözünürlüğü artmaktadır (Darwish vd., 2016; Le Corre vd., 2009).

Struvit iki ana besin maddesi olan fosfor ve azot ile ikincil besin maddesi magnezyumu içerdiğinden, gübre endüstrisi için fosforun struvit olarak geri kazanılması faydalı bir yöntem olmaktadır. Kalsiyum fosfatın aksine struvit, amonyak içeriğinden dolayı elektrotermal proseste hammaddenin yerini almaya uygun değildir (Schipper vd., 2001). Yapılan çalışmalar (Battistoni 2000, Nawa 2009, Kern vd., 2008), struvitin ağır metaller ve diğer kirleticiler açısından kullanılabilir olduğunu ve besin maddelerinin bitki biyoyararlanabilir formda olduğunu, bu da struvitin yavaş salınan bir gübre olarak tarımsal kullanıma uygun olduğunu göstermiştir.

#### 1.4.3 K-Struvit

Fosfor; K-struvit (magnezyum potasyum fosfat MKP) olarak da geri kazanılabilmektedir. Çevrede bol miktarda bulunan N yerine toprağın en sınırlı besin maddesi K'yı içeren K-struvit ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ), bitki büyümesi için önemli bir gübre olarak kabul edilmektedir (Xu vd., 2011). Struvit kristalizasyonu sırasında K iyonlarını ( $1,33 \text{ }^\circ A$ )  $NH_4$  ( $1,48 \text{ }^\circ A$ ) iyonları ile değiştirme yeteneği, iyon yarıçapı boyutundaki göreceli benzerliğe bağlıdır. K-struvitteki Mg, K ve P konsantrasyonları struvit ile benzer şekilde eşit molar konsantrasyonda olup reaksiyonu Eşitlik 1.5'de gösterilmektedir (Wilsenach vd., 2007). Struvit ( $245,3 \text{ g/mol}$  ağırlık ve  $1,711 \text{ kg/m}^3$  yoğunluk) ile karşılaştırıldığında, K-struvit daha yüksek bir moleküler ağırlığa ( $266,47 \text{ g/mol}$ ) ve yoğunluğa ( $1,864 \text{ kg/m}^3$ ) sahiptir. K-struvit ( $K_{sp} = 2,4 \times 10^{-11}$ ),  $25 \text{ }^\circ C$ 'de struvitten ( $K_{sp} = 10^{-13,26}$ ) daha yüksek bir çözünürlüğe sahiptir; bu durum  $NH_4^+$  mevcut olduğunda tercih edilen struvit oluşumuyla sonuçlanmaktadır (Satoshi vd., 2013).



K-struvit oluşumu çekirdeklenme ve kristal büyümesi olmak üzere iki aşamada meydana gelmektedir. Çekirdeklenme, kristallerin ve diğer katı fazların yokluğunda veya birincil kristallerin varlığında meydana gelebilen yeni kristallerin oluşumudur. Oluşan kristaller katı/sıvı dengesine ulaşıncaya kadar büyümektedir.

Hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi aşırı doyumluğa güçlü bir şekilde bağlıdır. Yüksek aşırı doyumluk değerleri çekirdeklenme aşamasını desteklerken, düşük aşırı doyumluk değerleri kristalin büyümesini artırır (Taragó, 2017). Kristalizasyon süreci pH,  $Mg^{2+}$ : $NH_4^+$ : $PO_4^{3-}$  molar oranları, diğer iyonların varlığı, reaksiyon süresi ve diğer iyonların varlığı gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir.

#### **1.4.3.1 Potasyumun Doğadaki ve Tarımdaki Durumu**

Potasyum hikayesi, su yollarında fazla miktarda bulunduğunda herhangi bir çevre veya su kalitesi sorununa neden olduğunun bulunmaması bakımından fosfor hikayesinden farklılık göstermektedir. Toksik değildir ve ötrofikasyona neden olmamaktadır. Potasyum doğada belirli bir ekolojik rol oynar. Bitki ve hayvan sağlığı için en önemli besin maddelerinden biri olmakla beraber, bitki verimliliğini sınırlayan azot ve fosfordan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Potasyum aslında organik bileşiklerin yapısına dahil edilmez, iyonik formunda kalır ve 80'den fazla farklı hücresel enzim için aktivatör görevi görür. Bitkilerde iyi potasyum beslenmesinin, gelişmiş kuraklık toleransı, gelişmiş kışa dayanıklılık, hastalıklara karşı daha iyi direnç ve böcek zararlılarına karşı daha fazla tolerans ile bağlantılı olduğu bulunmuştur. İnsanlar ve hayvanlar için temel bir bitki besin maddesi ve besin gereksinimi olan potasyumun ikamesi bulunmamaktadır. Üç temel konu potasyum ve toprak verimliliği ile ilişkilidir. Birincisi, potasyum topraklarda nispeten yüksek konsantrasyonlarda bulunur; ancak bunların çoğu bitkiler için mevcut değildir. Potasyumun çoğunluğu değiştirilemeyen toprak katmanına bağlı olup, toprak çözeltisinde çözünmeye hazır olan değiştirilebilir potasyum yalnızca %1-2'lik bir kısma tekabül etmektedir. İkinci olarak, potasyum topraktan yıkama yoluyla oldukça kolay bir şekilde kaybolmaktadır. Yıkama sırasında fosfordan çok daha fazla potasyum kaybolmaktadır. Son olarak potasyumun bitkiler tarafından alınması oldukça yüksektir. Fazla miktarda potasyum uygulandığında bunun mahsuller tarafından 'lüks tüketime' yol açtığı bildirilmiştir (Brady ve Weil 2008).

Topraktaki aşırı potasyum bir sorun olabilir, ancak endişenin asıl nedeni, dünyanın büyük bölümünde norm olan topraktaki potasyum eksikliğidir ve potasyum gübresi, azot ve fosfor muadillerinden çok daha düşük oranda uygulanmaktadır. Ulusal bazda besin bütçelerine ilişkin yakın zamanda yayınlanan değerlendirmelere göre gelişmekte olan ülkelerdeki potasyum açıkları; girdileri ve alımı dengelemek ve sadece Afrika'da talepleri karşılamak için bile dünyada

potasyumlu gübre üretiminin iki katına çıkarılması gerektiğini göstermiştir (Manning, 2011). Potasyumlu gübrelerin pahalı olması ve birçok çiftçinin genellikle bunlara erişimi olmamasından dolayı, potasyumlu gübreler ortalama olarak topraktan uzaklaştırılan potasyumun yalnızca %35'ini karşılayacak oranda uygulanmaktadır (Smil, 1999). Tahıl üretimi, az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin çoğunda topraktaki K besin maddesini, yenilenenden çok daha yüksek bir oranda tüketmekte; bu da küresel tahıl ekim alanlarının yaklaşık %61'inde toprakta K açığı oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum da gıda güvenliği ve tarımsal sürdürülebilirlik bakımından dünya çapında bir tehdit oluşturmaktadır. Tüm K açığı olan alanlar için K gübresi uygulama sıklığının artırılmasının bu bölgelerdeki tahıl üretimini potansiyel olarak %49,2 oranında artırabileceği bildirilmiştir. Bu nedenle, uygun fiyatlı kalıntıların sahaya geri dönüşünü teşvik etmenin yanı sıra, yoksulluğu ve açlığı ortadan kaldırmaya yönelik her türlü mali ve insani yardımın, K- veya NPK bileşik gübrelerinin doğrudan satın alınması ve K açığı olan bölgelere dağıtılması şeklinde olması şiddetle tavsiye edilmektedir. Bu durum Birleşmiş Milletler'in 2030 Gündemi'nin küresel gıda güvenliği ve sürdürülebilir kalkınma hedeflerini sağlanmasına yardımcı olacaktır. (BM, 2015).

Avrupa'nın pek çok ülkesindeki toprakların %25'inin mevcut K içeriği çok düşük veya düşüktür (Johnston, 2003). İsveç tarım topraklarının %35'inde K eksikliği mevcuttur. Polonya toprakları çoğunlukla buzul kökenlidir (Fotyma vd., 2013) ve yaklaşık 30 kg K<sub>2</sub>O ha/yıl olarak ciddi bir eksiklik sergilemektedir. Bu da toprağın K veriminin azalmasına ve daha düşük mahsul verimine sebep olmaktadır. Çin'in potasyum açığının 1961'de 2,9 milyon tondan 1997'de 8,3 milyon tona yükseldiği bilinmektedir. Büyük potasyum açığı Çin'in gelecekteki gıda üretimi için bir tehdit oluşturmaktadır. Sheldrick vd., (2003), yıllık gıda üretimi büyüme oranlarını artırmak ve potasyum dengesini sağlamak için potasyumlu gübre kullanımında yılda %8'den fazla bir artışın gerekli olacağını tahmin etmektedir. Ne yazık ki, bu durum birçok tarım ülkesi için geçerlidir. Bu, bazı araştırmacıların, potasyum bazlı potasyum gübrelerinden daha ucuz veya coğrafi olarak daha kolay bulunabilen alternatif potasyum gübre formları aramasına yol açmıştır (Manning, 2011). K-struvit geri kazanım teknolojisinin geliştirilmesi bu sorunu çözmenin bir yöntemi olabilir.

#### 1.4.3.2 Potasyumlu Gübrelerin Dünyadaki Durumu

Fosfor ve potasyum üretimi, yer kabuğundaki cevher yataklarının çıkarılmasına dayanırken, azotlu gübrelerin üretimi, Haber-Bosch süreci yoluyla atmosferdeki elementel azotun sabitlenmesine dayanmaktadır. Mahsullere uygulanan potasyumun büyük bir kısmı silvinit cevherlerinden elde edilip potasyum klorür (KCl) olarak uygulanmaktadır. Küresel olarak tüketilen potasyumun yaklaşık %93'ü gıda, hayvan yemi, lif ve biyoyakıt için gübre olarak kullanılırken, geri kalanı potasyum bazlı kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Jasinski, 2010).

Kanada, Rusya, Beyaz Rusya ve Çin dünyanın en büyük potasyum üreticileridir. Kanada ve Rusya dünya rezervlerinin yaklaşık %80'ini oluşturarak aslan payını elinde tutmaktadır (Jasinski, 2012; 2015). Rakamlar, Kanada'nın yılda yaklaşık 11.200.000 ton potasyum ( $K_2O$  olarak) ürettiğini göstermektedir. Bu, dünyanın yıllık küresel arzının %30'unu oluşturmaktadır. Kanada'nın rezervlerinin yaklaşık 4.700 milyon ton olduğu (Jasinski, 2015) ve mevcut üretim oranlarıyla bu rezervin yaklaşık 400 yıl sonra tükeneyeceği tahmin edilmektedir.

Mevcut nüfus projeksiyonları dünya nüfusunun 2050 yılına kadar 9 ile 10 milyar arasında olacağını tahmin etmektedir (Pew Araştırma Merkezi, 2014). Diğer sonuçların yanı sıra bu durum artan nüfusu beslemek için gıda üretiminde artış anlamına gelmektedir. Ticari gübreler gıda sistemimizde önemli bir rol oynamaktadır ve fosfor ve potasyum bazlı gübrelerimizin çoğunluğu maden kaynaklarından elde edilmektedir. Nüfus artışları öncelikli olarak Güneydoğu Asya, Hindistan, Çin ve Afrika kıtasında görülecektir (Pew Araştırma Merkezi, 2014) ve bu bölgelerde gıda üretiminin büyük kısmının artması gerekecektir. Ancak dünyadaki potasyumun çoğu, nakit sıkıntısı çeken çiftçiler için maliyet kısıtlamaları nedeniyle Kanada, Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa ülkeleri gibi gelişmiş ülkelerdeki arazilere uygulanmaktadır. BM Gıda ve Tarım Örgütü, potasyum cevheri talebindeki artışın yarısından fazlasının Asya, özellikle Çin ve Hindistan olacağını tahmin etmektedir (FAO, 2015).

Potasyum cevherlerinin küresel dağılımı kısmen sınırlıdır; ayrıca potasyum fiyatlarında sıklıkla dalgalanmalar meydana gelmektedir (Manning, 2011). Fiyatlar 2022 nisan ayında metrik ton başına 1202 USD olarak pik değerine ulaşmış

ve bir süre sonra düşmüştür. Ancak fiyatlar 2023 eylül ayı itibariyle metrik ton başına 352 USD olarak seyretmekte olup, hala ortalamanın üzerindedir. Mevcut kullanım kalıpları ve nüfus projeksiyonlarına göre dünya potasyum üretiminin yılda yaklaşık %3-4 oranında artması beklenmektedir (FAO, 2015; Jasinski, 2012). Dolayısıyla küresel bir bakış açısına geçerek ve önceki bölümdeki sonucu yineleyerek, K-struvit teknolojisi, potasyum rezervlerine erişimi olmayan ulusların kendi kendine yeterliliğini destekleyebilir.

#### 2.3.3.4. K-Struvit Geri Kazanımını Etkileyen Parametreler

Struvit ve K-struvit çökelmelerine ilişkin teknik parametrelerin karşılaştırması Tablo 1.10'da sunulmaktadır.

**Tablo 1.10** Struvit ve K-Struvit çökelme parametrelerinin karşılaştırılması

| Parametre                             | Struvit                                                                                                                     | K-Struvit                                                                                                                                              |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Optimum pH</b>                     | Çeşitli kaynaklara göre Struvit, 7,0 ila 11,5 arasında geniş bir pH aralığında çöker, ancak en uygun olanı 8,0 ila 9,5'tir. | Çeşitli kaynaklara göre 8,5 ila 10,5 aralığında yapılan deneylerde K çökeltmesinde maksimum P geri kazanımı için 9–10,5 aralığında pH rapor edilmiştir |
| <b>Molar oran</b>                     | $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$                                                                                          | $Mg^{2+}:K^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$                                                                                                                        |
| <b>Reaksiyon süresi</b>               | Genellikle 4 saat                                                                                                           | Genellikle birkaç saat (1,5 – 4)                                                                                                                       |
| <b>Çökelmeyi engelleyen faktörler</b> | Çözeltideki $Ca^{2+}$ veya $K^+$ varlığı                                                                                    | Çözeltide $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $NH_4^+$ ve $CO_3^{2-}$ varlığı                                                                                      |
| <b>Giderim verimi</b>                 | > % 90 P giderimi<br>> % 70 N- $NH_4^+$ giderimi                                                                            | > % 80-90 P giderimi<br>K giderim verimliliği genellikle fosfor konsantrasyonunun azalması perspektifinden tanımlanmaktadır.                           |

Struvit ve K-struvit çökmesi karşılaştırıldığında, her iki süreç de güçlü bir şekilde pH'a bağlıdır; pH değeri struvit çökeltisinin miktarını, büyüme hızını, kristallerin boyutlarını ve saflığını etkilemektedir (Daegi vd., 2017). Struvit çöktürmesi genellikle nötrden yüksek pH değerlerinde gerçekleştirilmekte ve düşük pH'ta minimum verim elde edilmektedir (Bayuseno ve diğerleri, 2020). K-struvit çökmesi için optimal pH'ın 8,5 ila 10,5 arasında olduğu bildirilmektedir (Perwitasari vd., 2019; Taragó, 2017).

Yukarıda belirtildiği gibi P ve Mg, struvit veya K-struvit oluşumu için önemli reaktanlardır. Ancak atık sudan struvitin geri kazanılması için P ve Mg oranları eşit değildir, özellikle atık sudaki Mg düşük konsantrasyonlarda

bulunmaktadır ve sınırlayıcı bir faktördür. Bu durum da farklı kristallerin oluşumuna yol açabilmektedir (Guadie vd., 2020; Liu vd., 2013). Atık sudan struvit oluşumunu kontrol etmek için en azından eş molar Mg ve P oranına ihtiyaç vardır. Mg/PO<sub>4</sub> oranı aynı zamanda oluşan kristalin tipini de etkilemektedir. Mg/PO<sub>4</sub> < 0,5'te, MgHPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (newberyit) tek başına oluşan baskın kristaldir. Mg/PO<sub>4</sub> oranları 0,5 ile 0,7 arasında olduğunda, Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.15H<sub>2</sub>O (kattiit) ve Mg<sub>2</sub>KH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.15H<sub>2</sub>O baskın kristaller olmaktadır, daha yüksek bir Mg/PO<sub>4</sub> oranında (≥1.0) az miktarda kattiit ve bruşit içeren kristalin baskın formu K-struvit olarak tanımlanmaktadır (Lothenbach vd., 2019).

Yapılan bir çalışmada Mg/K oranı arttıkça K giderim veriminin önce arttığı, daha sonra ise azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, K'nın uzaklaştırılması için optimal bir Mg:K oranının mevcut olduğu anlamına gelmektedir. K'nın uzaklaştırılmasındaki azalma, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'nin çökmesinden kaynaklanabilir (Lothenbach vd., 2019). Yapılan bir başka çalışmada ise, başlangıçta 3:1:3 Mg:K:P molar oranıyla yaklaşık %45 olan fosfor giderim verimliliği, Mg:K:P oranının 3.5:1:3'e yükseltilmesiyle %79'a kadar artırılmıştır (Xu vd., 2017).

Diğer iyonlar arasında Ca<sup>2+</sup> iyonları K-struvit çökmesine en fazla etki eden iyonlardır; örneğin K-struvit yerine pH 9,5-10,0'da hidroksiapatit (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)) çökmesi gözlemlenebilmektedir. Ayrıca K-struvit yerine CaHPO<sub>4</sub>, CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O veya Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O gibi başka kalsiyum tuzları da potansiyel olarak oluşabilmektedir (Taragó, 2017). Ayrıca Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MgNaPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve MgHPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O gibi katılar da K-struvit çökmesine eşlik edebilmektedir (Kabdaşlı vd., 2022). Bazı araştırmacılara göre karbonatlar da K-struvit çökmesini etkilemektedir. Çünkü karbonatlar ve fosfatlar kalsiyum için rekabet etmektedir. Yüksek karbonat konsantrasyonları tercihli kalsiyum karbonat çökmesine neden olarak fosfatları K-struvit çökmesi için kullanılabilir hale getirmektedir (Taragó, 2017). Mg<sup>2+</sup>:K<sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> molar oranı 1:1:1 teorik değerine yakın olmalıdır. Bileşenlerden herhangi birinin gereğinden az dozajlanması, K ve P'nin geri kazanım oranlarını azaltmaktadır. Örneğin Mg<sup>2+</sup> gibi aşırı konsantrasyonlar, daha yüksek ve makul olmayan maliyetler nedeniyle tercih edilmezler (Taragó, 2017). Ancak bazı yazarlar, verimli bir şekilde yüksek fosfor konsantrasyonunda K-struvit oluşturmak için 3'ün üzerinde bir K:P molar oranının gerekli olduğunu belirtmektedir (Nakao, 2017).

Ayrıca organik asitlerin (sitrik asit, asetik asit ve süksinik asit gibi) struvit çökmesini etkilediği tespit edilmiştir (Bayuseno vd., 2020). Dolayısıyla K-struvit çökmesi durumunda da organik asitlerin varlığı dikkate alınmalıdır. Çünkü organik asitlerin varlığı kristallerin büyümesini geciktirebilmektedir.

Reaksiyon ortamında bulunan  $\text{Na}^+$  iyonları da K-struvit geri kazanımını etkileyebilmektedir. Huang ve ark. (Huang vd., 2018), idrardan K-struvit geri kazanımı yapılırken Na:K molar oranının 10'dan yüksek olduğu durumlarda Na çökmesinin K çökmesinden daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.  $\text{Na}^+$  içeren atık sularda bu durum oldukça önemlidir. Ayrıca çözeltide amonyum varlığının potasyum geri kazanım verimini azalttığı, K'nın ancak potasyum konsantrasyonunun amonyumdan çok daha yüksek olması durumunda çökebileceği belirtilmiştir (Johansson vd., 2018).

Sıcaklık, kristal katıların çözünürlüğünü açıkça etkilediği için K-struvit ve kristal morfolojisinin gelişimini etkilemektedir. Jones (2002), yüksek sıcaklıkların difüzyon kontrollü büyüme sağlamak için yeterli olduğunu, düşük sıcaklıkların ise kristallerin büyümesi için yüzey entegrasyonu adımını desteklediğini gözlemlemiştir. Yüksek sıcaklıklarda çökme hızının artmasına rağmen kristal büyümesi önemli ölçüde olumsuz yönde etkilenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada Mg–K–P için bir termodinamik model geliştirilmiş ve K-struvitin çözünürlüğü 20 ila 80 °C arasında ölçülmüştür (Lothenbach vd., 2019). Yüksek sıcaklıklarda (40°C) K-struvit ve katititin destabilize olması, çözeltideki P ve K konsantrasyonlarının artmasına, Mg konsantrasyonunun azalmasına neden olmuştur. Çünkü 80 °C'de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çökerken ve 40 °C'de bobierit çökmesi meydana gelmektedir (Lothenbach vd., 2019).

#### **1.4.3.3 K-Struvit Geri Kazanımı İçin Potansiyel Atıklar**

Evsel atık sudaki potasyum konsantrasyonunun 13–20 mgK/L olduğu tahmin edilmektedir (Perwitasari, 2019). Günlük yaklaşık 50.000 m<sup>3</sup> atıksu yükü alan bir atıksu arıtma tesisinde potasyum yaklaşık 0,65–1,0 ton, yıllık ise 231,4–356 ton civarındadır. Bu miktarlar potasyumun geri kazanılması için uygun koşulları sağlamaktadır. Dolayısıyla potasyum bir atıksu arıtma tesisinde atıksudan da geri kazanılabilir. Bu tür atık sularda potasyum konsantre olarak bulunur ve bu elementin konsantrasyonu yaklaşık 250 mgK/L olabilmektedir (Johansson, 2018).

Potasyum geri kazanımına yönelik diğer bir alternatif, bu elementin K bakımından zengin endüstriyel atık sudan geri kazanılmasıdır. Çeşitli atık su türlerindeki potasyum konsantrasyonları Tablo 1.11'de sunulmaktadır.

**Tablo 1.11** Çeşitli atıksuların potasyum içerikleri

| Atıksu Tipi                    | Potasyum İçeriği (g/m <sup>3</sup> ) |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| Peynir altı suyu               | 1.680                                |
| Laktik/kazein peynir altı suyu | 1.660                                |
| Domuz çiftliği                 | 500–1.000                            |
| Şarap imalathaneleri           | 250                                  |
| Zeytinyağı                     | 10.000–200.000                       |
| Evsel atıksu                   | 13-20                                |
| Artıma çamuru                  | 4.06 g/kg                            |

Atıksudan potasyumun geri kazanılmasındaki sorun, atık sudaki Mg konsantrasyonunun genellikle K'dan düşük olması ve magnezyum tuzlarının eklenmesinin gerekli olmasıdır. Mg'yi desteklemek için  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$  gibi farklı tipte reaktifler kullanılabilir. Magnezyum reaktiflerinin kullanılması ekonomik açıdan etkili olmayabilir (Fattah vd., 2013). Ticari magnezyum tuzlarının dışında manyezit, brüst, et atıklarının ısıtma işlem ürünleri ve kemik unu gibi Mg açısından zengin farklı yan ürünler de kullanılabilir. Ek olarak aynı miktarda fosfatı bir Mg kurban anot kullanarak geri kazanmanın maliyetinin,  $Mg^{2+}$  reaktiflerini doğrudan eklemenin maliyetine kıyasla çok daha düşük olduğu bildirilmiştir (Lin vd., 2021). Ayrıca  $Mg^{2+}$ 'nin elektrokimyasal dozajı tek seferlik kimyasal eklemeye kıyasla sürekli Mg dozajına bağlı olarak struvit geri kazanımını da iyileştirmektedir. Sürekli dozlamamanın, tek seferlik kimyasal eklemeye kıyasla süperdoygunluk oranını düşürdüğünü ve büyük partiküllerin büyümesini destekleyerek fosfor geri kazanımı iyileştirdiğini belirtilmiştir (Ronteltap vd., 2010). Elektrokimyasal Mg dozajının yüksek akım verimliliği, düşük enerji tüketimi ile idrardan struvit çökmesi için uygun olduğu ve kurban bir Mg elektrotunun çözünmesinin, diğer Mg tuzları ile dozlama maliyeti ile karşılaştırıldığında maliyet açısından rekabetçi olduğu belirlenmiştir (Hug ve Udert, 2013).

Süt ürünleri, domuz veya kümes hayvanı atıkları gibi tarımsal atıklarda potasyumun geri kazanılması birçok araştırmacı tarafından önerilmiştir (Salutsky ve Steiger 1964; Satoshi vd., 2013; Schuiling ve Andrade, 1999; Wilsenach vd., 2007; Zhang, 2013). Tarımsal atık akışları, tüm K-struvit bileşenlerinin halihazırda

mevcut olması avantajına sahiptir, dolayısıyla pH'ı ayarlamak dışında ilave kimyasallara gerek yoktur. Potasyum işleme operasyonlarından elde edilen atıklar olan potasyum salamura, K-struvit üretimi için ilginç bir potasyum kaynağıdır, ancak fosfor ve magnezyumun desteklenmesi gerekir, bu da süreci daha az çekici hale getirmektedir. Çünkü fosfor geri kazanımının, potasyum geri kazanımına göre küresel öncelik olmaya devam ettiği bilinen bir gerçektir. İlgili bir K kaynağı aynı zamanda potasyum tuzlu su da olabilir. Bazı yazarlar depolama sahası sızıntı sularının arıtılması için uygulanan membran proseslerinden elde edilen konsantreleri K kaynağı olarak önermektedirler (Wang, 2012).

#### **1.4.3.4 K-Struvit Geri Kazanımının Potansiyel Faydaları**

Fosforun K-struvit formunda geri kazanılmasının çevresel, ekonomik ve sosyal etkileri aşağıda özetlenmiştir.

##### **Çevresel**

Tarımda potasyum ihtiyacının anlaşılmasına ve potasyumlu gübrelerin ekonomisine dayanarak, K-struvit olarak potasyumun geri kazanılmasında başlıca faktörlerin arasında şunlar yer almaktadır;

A)Atıklardan tamamlayıcı NPK gübresi oluşturma potansiyeli,

B)Yavaş salınımlı potasyum gübreye olan ihtiyaç

C)Gelecekteki tahmini pazar potansiyeli (K-struvitin piyasa değeri için halihazırda mevcut rakamlar olmasa da).

Ayrıca K-struvit üretiminin potasyumun atık akışlarından uzaklaştırılması ve potasyum döngüsündeki dengenin yeniden sağlanması için bir uygun yöntem olmasının yanı sıra, potasyumlu gübrelerin yüksek fiyatı ve dünya çapında sınırlı dağılımı nedeniyle başka potasyumlu gübre kaynakları bulma ihtiyacını da karşılama potansiyeli bakımından oldukça önemlidir.

Birçok tarım alanında düşük gübre uygulamasına ve aynı zamanda potasyumun yüksek hareketliliği ve yıkanma yaygınlığı bağlı olarak toprakta potasyum tükenmesi oldukça yaygındır. Potasyum eksikliği olan geniş tarım arazileri, Çin'deki çeltik topraklarının dörtte üçü, Güney Avustralya buğday kuşağının üçte ikisi ve Hindistan'ın büyük bir kısmı (Römheld ve Kirkby, 2010)

göz önüne alındığında, yavaş salınan bir potasyum gübresi potansiyel olarak topraktan süzülerek uzaklaşan potasyum oranını azaltabilir. Ancak bu hipotezi doğrulamak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

K-struvit üretimi için bir başka potansiyel etken, tuzdan etkilenen topraklarda tuz birikimini hafifletme veya azaltma yeteneğidir. En yaygın potasyum bazlı gübre, Braunschweig'e (1986) göre yüksek tuz indeksine sahip bir potasyum klorürdür (KCl). Tuzlu topraklar, kurak ve yarı kurak bölgelerde, düşük yağış ve kötü sulama uygulamaları sonucunda tuz birikmesine neden olarak ürün verimliliğini etkilemektedir. Bu alanlarda ilave tuzluluktan kaynaklanan sorunlar nedeniyle potasyum klorürlü gübrelerin kullanılması önerilmemektedir. Bu durumlarda  $KNO_3$ ,  $K_2SO_4$  veya K-struvit gibi anyon ve katyonun bitki tarafından alındığı gübreler tercih edilebilir. Salutsky (1964), K-struvit kullanımıyla çözünebilir tuz seviyelerinin azaldığını bularak ve bu hipotezi desteklemeye yardımcı olmuştur.

### **Ekonomik**

Atık su arıtma endüstrisinde ekonomik sürdürülebilirlik, daha fazla struvit kristalleşmesine karar vermede önemli bir faktördür. Struvit gübre pazarının rekabet gücünü artırmak için üretim maliyetinin en aza indirilmesi gerekmektedir. Struvit formundaki fosforun geri kazanımı, yalnızca geleneksel P giderme tekniklerinde kullanılan kimyasal maliyeti azaltmakla kalmaz, aynı zamanda depolama çamurunun maliyetini de azaltır (Jeanmaire vd., 2001; Kumar vd., 2013). Şu anda, Avrupa Birliği'ndeki bazı ülkeler, yavaş salınımlı gübreler olarak  $NH_4$ -struvit veya K-struvit gibi atık kollarından besin (NPK) geri kazanımını teşvik etmektedir (Muys vd., 2021). Geri kazanılan strüvitin değeri talebe ve fiyatına bağlı olup, oldukça istikrarsız bir geri kazanılmış malzeme piyasası sağlamaktadır. Kalitesine bağlı olarak geniş bir fiyat aralığı sunan gübre sektörüne satılan struvit fiyatlarına ilişkin farklı veriler mevcuttur. Çeşitli çalışmalarda geri kazanılan struvitin fiyatları 40€/ton'dan 276\$/ton-500\$/ton'a kadar değişiklik göstermektedir. Jeanmaire ve arkadaşlarına göre. Atıksudaki P'nin %20'sinin struvit formunda geri kazanılması durumunda yılda yaklaşık 640.000 ABD Doları tasarruf sağlanabileceğini belirtilmiştir (Munch vd., 2001). Yakın zamanda yapılan bir çalışmada insan idrarından K-struvit geri kazanımından edilen gelir %98,4 P ve

%70,5 K giderim verimliliği ile 0,26 \$/m<sup>3</sup> idrar olarak bildirilmiştir (Le vd., 2020). Benzer şekilde bir başka çalışmada petrol ve gaz atıksu deşarjından üretilen sudan K-struvitin geri kazanım maliyeti değerlendirilmiş ve tahmini gelir faydası üretilen su başına 4,92 \$/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır (Hu vd., 2020).

## **Sosyal**

Atıksuların arıtılmadan bertaraf edilmesi halk sağlığına ilişkin pek çok soruna yol açmaktadır. Atıksuyun önemli besin maddelerini geri dönüştürülerek arıtılması toplumsal faydayı önemli ölçüde artıracaktır. K-struvitin geri kazanılması ve yavaş salınımlı gübre olarak kullanılması, toplumun ekonomik ve çevresel yönlerine büyük faydalar sağlamaktadır. Ekonomik ve çevresel açıdan uygun gübre kaynaklarının bulunmasının toplumun K kıtlığı krizini çözmek için en iyi çözüm olduğu rapor edilmiştir (Ashley vd., 2011). Besin içermeyen atıksuyun su kütlelerine boşaltılması aynı zamanda toplumun gıda (örneğin balık ve diğer birçok deniz ürünü) ve diğer faydaları elde ettiği biyolojik çeşitlilik kaybının önlenmesine de yardımcı olmaktadır.

Atıksudan geri kazanılan P ile yetiştirilen bitkilerin tüketimiyle ilgili olarak ele alınması gereken birkaç sosyal sorun vardır. Hijyen ve diğer sağlıkla ilgili faktörler, toplumun atıksudan elde edilen gübrelerle yetiştirilen mahsulleri tüketmekten korkmasının başlıca sebepleri arasındadır. Sonuç olarak, toplum sağlığını korumak ve tüketiciler arasındaki belirsizliği önlemek amacıyla struvit kullanımına ilişkin bilimsel temelli kılavuz ve düzenlemelerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Genel olarak, strüvit olarak P geri kazanımı çevreye, ekonomiye ve topluma büyük faydalar sağlayan çevre dostu bir teknolojidir.

## **1.5 Arıtma Çamurlarının Yönetimi**

### **1.5.1 Arıtma Çamurlarının Bertarafı**

Evsel atık suların atık su arıtma tesislerinde işlenmesi büyük miktarda arıtma çamurunun oluşmasına neden olmaktadır. Avrupa'da 2020 yılında atıksu arıtma tesislerinde 8,9 milyon ton, dünyada ise 45 milyon ton arıtma çamuru üretilmiştir. Avrupa'nın ana arıtma çamuru üreticilerinden biri olan Almanya'da yaklaşık 1,8 milyon ton, Türkiye'de ise aynı yıl yaklaşık 314.000 ton arıtma çamuru üretilip bertaraf edilmiştir (Eurostat, 2020). Avrupa'da üretilen arıtma çamuru

miktarları Tablo 1.12’de gösterilmiştir. Arıtma çamurunun değerli mi yoksa sorunlu mu olduğu, arıtma çamurunun kalitesine, çamur işleme seçeneklerine ve yerel politikaya bağlıdır. Genel olarak arıtma çamuru yüksek miktarda fosfor, azot, organik maddeler ve bazı mikro besinler içermektedir. Geçmişte bu değerli bileşenlerin varlığından dolayı arıtma çamurları ucuz gübre olarak değerlendirilip, tarımda kullanılmaktaydı. Öte yandan, ağır metallerin, patojenlerin, ortaya çıkan organik kirleticilerin ve kötü kokuların, antibiyotikler, antiseptikler, hormonlar gibi ksenobiyotiklerin varlığı, arıtma çamurunu arazi uygulamaları için uygunsuz hale getirmektedir. Bu nedenle arıtma çamurunun yönetimi önemli bir konu haline gelmektedir (Thomsen vd., 2017a).

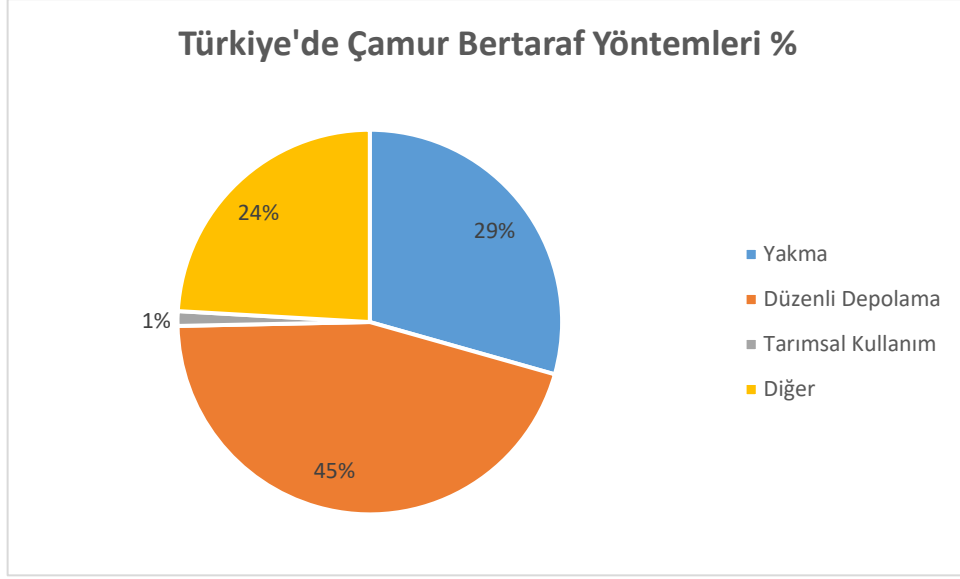
**Tablo 1.12** Avrupa ülkelerinin arıtma çamuru miktarları

| Ülke             | Arıtma Çamuru<br>Miktarı (1000 ton) |
|------------------|-------------------------------------|
| Almanya          | 1.749,86                            |
| İspanya          | 1.210,40                            |
| Fransa           | 1.174                               |
| Birleşik Krallık | 1.136,70                            |
| Polonya          | 568,86                              |
| Hollanda         | 353,85                              |
| Türkiye          | 314,33                              |
| Romanya          | 254,22                              |
| Avusturya        | 228,01                              |
| Macaristan       | 227,89                              |
| Çek Cumhuriyeti  | 219,11                              |
| İsveç            | 211,60                              |
| İsviçre          | 177                                 |
| Belçika          | 165,96                              |
| Finlandiya       | 160,17                              |
| Norveç           | 157,15                              |
| Portekiz         | 119,17                              |
| Yunanistan       | 103,28                              |
| Arnavutluk       | 97,10                               |
| İrlanda          | 58,45                               |
| Slovakya         | 55,52                               |
| Bulgaristan      | 44,43                               |
| Letonya          | 41,05                               |
| Slovenya         | 31                                  |
| Litvanya         | 23,15                               |
| Hırvatistan      | 22,51                               |
| Estonya          | 18,99                               |
| Malta            | 10,36                               |
| Sırbistan        | 10                                  |
| Bosna Hersek     | 9,50                                |
| Lüksemburg       | 9,47                                |
| Kıbrıs           | 8,41                                |

Arıtma çamurunun yönetimi için bazı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler, arıtma çamurunun tarımda kullanılması ve toprak ıslahı, termal işlemler,

işlenmiş arıtma çamurunun inşaat sektöründe kullanılması ve arıtma çamurunun hammadde geri kazanımında kullanılmasıdır. Arıtma çamurunun tarımsal amaçlarla kullanılması, daha önce de belirtildiği gibi içerdiği tehlikeli maddelerden dolayı bazı dezavantajlara sahiptir. Termal prosesler en yaygın kullanılan arıtma çamuru bertaraf yöntemleridir. Çünkü tüm bertaraf yöntemleri içerisinde yakmanın hacim azaltma, stabilizasyon ve zararsızlık avantajları bulunmaktadır. Arıtma çamuru küllerinin inşaatta veya hammadde geri kazanımında kullanılması da bu yöntemlerin bir diğer avantajıdır (Cieślik vd., 2015; Zhu vd., 2015).

Şekil 1.28'de özetlenen yasal gereklilikler nedeniyle, arıtma çamurunun ısıtma işlemi prosesleri çamur yönetimi açısından daha büyük önem kazanmıştır. AB ülkelerinde, çamur bertarafı için yakma teknolojilerinin kullanımında 2005'ten 2020'e kadar kayda değer bir artış gösterilmiştir. Arıtma çamurlarının depolanmasında 2005'ten (%14,7) 2020'e (%4,4) önemli bir düşüş ve 2020 yılında (%12,4) çamurun tarımda kullanımında 2011 yılına (%47,4) kıyasla yaşanan azalma büyük olasılıkla AB üye ülkelerinde uygulanan yasal kısıtlamaların sonucudur (Eurostat, 2020). Türkiye AB'ye aday ülke olmasını takip eden süreçte yönetmeliklerini mevcut AB direktifleri çerçevesinde güncellemektedir. Dolayısıyla bahsedilen direktiflere uymak ülkemiz için de bir gerekliliktir. Ancak ülkemizde arıtma çamurlarının hala ciddi bir bölümü düzenli depolama sahalarına gönderilmektedir. Dolayısıyla daha sürdürülebilir bir çamur yönetim planına ihtiyaç vardır. Türkiye'de arıtma çamurları bertaraf oranları Şekil 1.25'de gösterilmiştir (Eurostat, 2020).



**Şekil 1.25** Türkiyede çamur bertaraf yöntemlerinin yüzdeleri

Termal arıtma çamuru yönetimi piroliz, termal gazlaştırma ve yakma yöntemleriyle uygulanabilmektedir. Arıtma çamurunun termal dönüşümü için uygulanan tüm bu yöntemler, bir veya daha fazla kül ve/veya kömür fraksiyonu üretmektedir. Bu ürünlerin kalitesi ve miktarı, işlenmiş arıtma çamurunun özelliklerine ve proses koşullarına bağlıdır (Thomsen vd., 2017b).

#### **1.5.1.1 Piroliz**

Piroliz, oksijen yokluğunda veya tam yanma için gerekenden çok daha düşük oksijen varlığında termal organik madde ayrışması olarak tanımlanmaktadır. Piroliz genellikle 300-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Bu proseste arıtma çamuru inert bir atmosferde ısıtılır ve organik maddeler açığa çıkar. Piroliz işlemi sonrasında hidrokarbonca zengin gaz karışımı, yağa benzer bir sıvı ve karbonca zengin katı kalıntı oluşur. Başka bir deyişle piroliz ürünleri, gazlar, buharlar ve katran bileşenlerinden oluşan uçucu fraksiyon ve karbon açısından zengin kalıntıdan oluşmaktadır. Bu katı kalıntı gözenekli bir yapıya ve uygun yüzey alanına sahip olduğundan adsorban olarak kullanıma uygundur. Piroliz ürünlerinin gaz halindeki fraksiyonu esas olarak hidrojen, metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve daha küçük konsantrasyonlarda diğer bazı gazları içermektedir. Sıvı fraksiyon ise katran ve/veya yağ, asetik asit, aseton ve metanol gibi maddeleri içerir. Ürünlerin oranları sıcaklık, reaktörde kalma süresi, basınç gibi koşullara bağlıdır (Demirbas, 2009; Jindarom vd., 2007; Fytli ve Zabaniotou, 2008).

### **1.5.1.2 Gazlaştırma**

Gazlaştırma, sentez gazı üretmek için oksijen eksikliğinde organik maddelerin termal olarak parçalanması sürecidir. Bu süreç piroliz ve yanma süreçlerinin birleşimidir. Gazlaştırma prosesinde bir dizi karmaşık kimyasal ve termal alt proses gerçekleşmektedir. Toplam süreç kendi başına sürdürülebilir ve istikrarlı koşullarda genellikle enerji girdisine gerek yoktur. Arıtma çamurunun pirolizi sonrasında oluşan yoğunlaşabilen ve yoğunlaşamayan buharlar ve kömürler gazlaştırma işlemine tabi tutulur. Bu süreçte eşzamanlı olarak oksidasyon ve kalıcı gazlara indirgeme gerçekleşir. Katı veya sıvı karbon içeren malzemeler, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gibi yakıt gazlarına (sentez gazı, üretici gaz) ve CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ile bağlantılı daha hafif hidrokarbonlara kısmen oksitlenir. Bu gaz, proses ısısı veya buhar üretmek için yakılabilmekte veya gaz türbinleri tarafından elektrik üretiminde kullanılabilir. Katı ürünler çoğunlukla kül, bazen de kömür olarak mineral maddelerin katılaşması sırasında ortaya çıkmaktadır. Gazın içindeki kirleticilerin yoğunlaşması sonucu katran adı verilen sıvı ürünler de oluşur. Gazlaştırma işleminin dezavantajları, bu işlemi karmaşık ve maliyetli hale getiren katran oluşumu ve işlenmiş arıtma çamurunun içindeki ağır metallerin nihai kalıntıda birikmesidir (Demirbas, 2009; Töre ve Kar, 2017; Murakami vd., 2009; Fytili ve Zabaniotou, 2008).

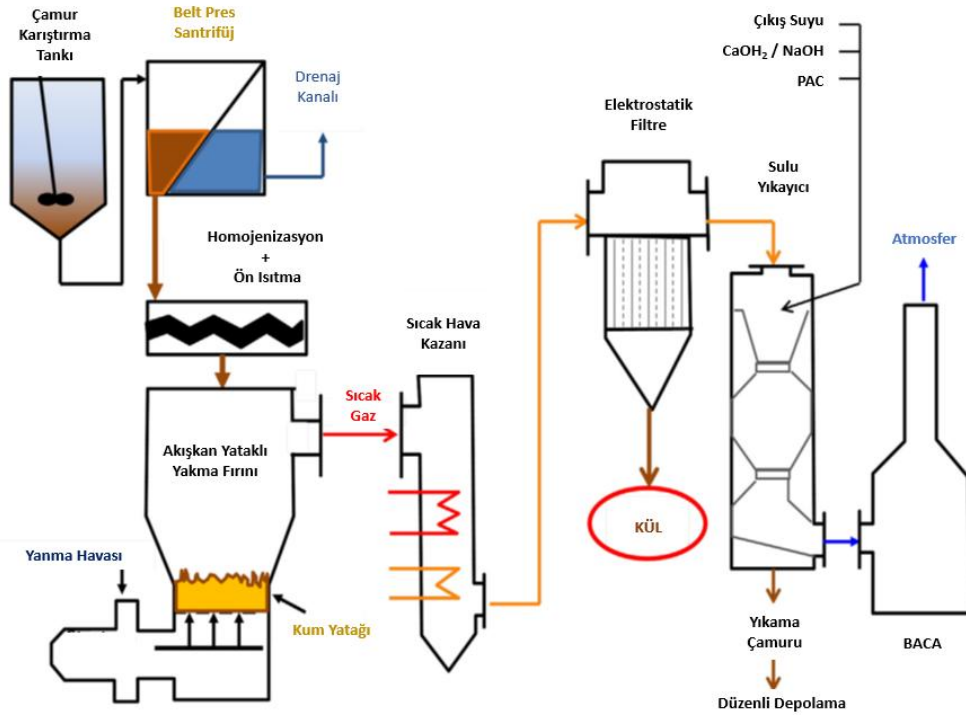
### **1.5.1.3 Yakma**

Arıtma çamurunun yakılması, atık enerjiyi geri kazanan, çamurun hacmini ve kokusunu azaltan ve farmasötikler ve patojenler gibi organik kirleticileri ortadan kaldıran bir çamur bertaraf yöntemidir (Werther ve Ogada, 1999). Arıtma çamuru sıvı kısımdan ayrıldıktan sonra, yaklaşık %30 katı maddeye kadar susuzlaştırılır ve yakılır, böylece hacim %95 oranında azaltılmakta ve kullanımı basitleştirilmektedir (EPA, 2003). Atık enerji Atıksu Arıtma Tesisi içerisinde toplanıp kullanılmakta ve çoğunlukla çamur kurutma prosesine güç sağlamaktadır. Yakma işlemi, kütlesini ise %90 oranında azaltmakta ve arıtma çamuru külü üretmektedir. Yakma işlemiyle elde edilen önemli miktarda hacim azalması, bu işlemi üretilen arıtma çamuru için en uygun işlemlerden biri haline getirmektedir. 28 Avrupa ülkesinde yıllık 9 milyon ton kuru kütleli kanalizasyon çamuru üretilmekte ve bu çamurun %25'i yakılmaktadır. İsviçre kanalizasyon çamurlarının tamamını yakarken, Almanya ve Hollanda sırasıyla arıtma çamurlarının %74 ve %78'ini yakmaktadır. 2020 yılında

Türkiye’de de arıtma çamurlarının yüzde %26’sı yakılarak bertaraf edilmiştir (Eurostat, 2020).

Yakma ve piroliz arasındaki en büyük fark, oksijenin varlığı ve yokluğudur. Yakma işleminde yüksek sıcaklıklarda aşırı miktarda oksijenle yanma meydana gelir ve genellikle farklı amaçlarla kullanılan ısının geri kazanılması söz konusudur. Ancak piroliz, piroliz gazında daha düşük ağır metal konsantrasyonları sağlayan yakma işlemiyle karşılaştırıldığında, oksijenin sınırlı olduğu koşullarda ve daha düşük sıcaklıklarda (500°C) gerçekleştirilir (Kleemann vd., 2017).

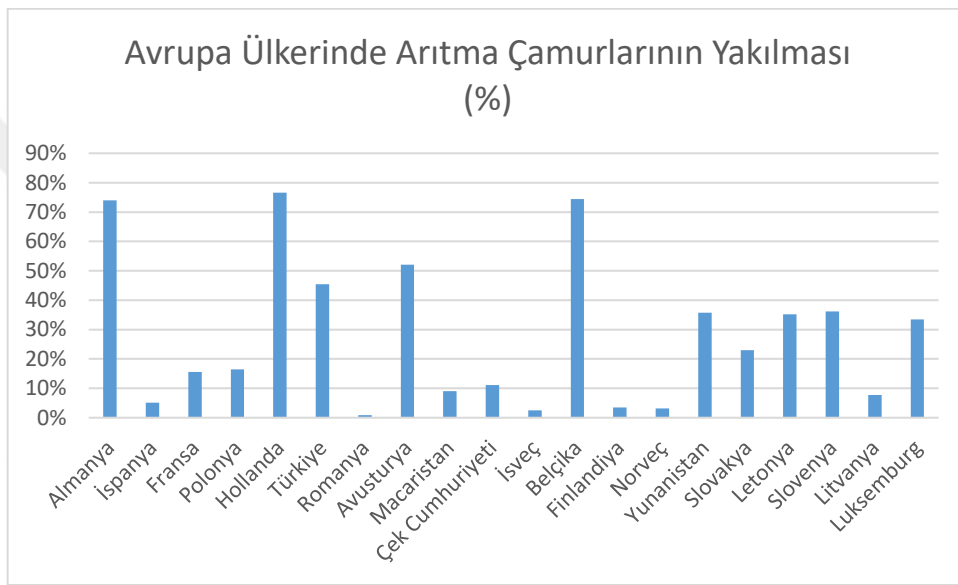
Yakma işleminde organik maddeler yakılır, CO<sub>2</sub> ve diğer eser gazlar oluşur. Arıtma çamurunun yakılması inorganik arıtma çamuru külü üretir. Bu kül, üretilen gazlardan uzaklaştırılır ve daha ileri düzeyde yönetilir (Donatello ve Cheeseman, 2013). Modern akışkan yataklı reaktörler, arıtma çamurunun yakılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.26’da tipik akışkan yataklı arıtma çamuru yakma prosesinin şeması gösterilmektedir.



Şekil 1.26 Akışkan yataklı çamur yakma fırınlarının şematik gösterimi

Arıtma çamurlarının yakılması, steril bir yan ürün (ÇK) üretmek için kokulu ve çürüyen bir malzeme olan çamur hacmini önemli ölçüde (%90 oranında) azaltma

avantajına sahiptir. Şekil 1.27, çeşitli bölgelerdeki arıtma çamurlarının yakma yüzdesini göstermektedir (Eurostat, 2020). Arıtma çamurlarının yakılması, doğrudan SS'nin arazide uygulanmasını kısıtlayan mevzuattan ve dolaylı olarak depolama/bertaraf için yerel olarak mevcut arazinin bulunmaması, kanalizasyon işleri etrafındaki sıkışık yol ağları ve "yeşil elektrik üretimi" için ekonomik teşvikler gibi faktörlerden kaynaklanabilir (Donatello ve Cheeseman, 2013; Fang vd., 2018). Bu arada, üretilen arıtma çamuru külünde P, Mg ve Ca gibi bitki makro besin maddeleri zenginleşerek gübre üretimi için alternatif bir P kaynağı olma potansiyelini artırır (Raison vd., 1985; Tan ve Lagerkvist, 2011)



**Şekil 1.27** Avrupa ülkelerinde arıtma çamurlarının yakılma yüzdesi

Yakma işleminde arıtma çamuru ve sıcak basınçlı hava (500-600°C) yanma odasına verilir. Kum yatağındaki sıcaklık tipik olarak 750°C'dir ve havai fribord bölgesindeki sıcaklık 800-900°C'dir. Sıcaklığın kontrolü su veya sıvılaştırılmış gaz yağının enjeksiyonu ile sağlanmaktadır. Kum yatağı sıcaklık dalgalanmalarını dengeler. Parçacıkların yanma odasında kalış süresi 1-2 saniye civarındadır. Bu süre zarfında su ve uçucu metaller buharlaşmakta, organik maddeler tamamen yanarak gaz haline gelmektedir. Yakma sonrasında oluşan kül genellikle bir ısı eşanjöründen geçirilir ve torba filtreler, elektrostatik çökticiler veya siklonlarla uzaklaştırılır. Baca gazı, emisyon limitlerini karşılamak için asit, alkali ve aktif karbon dozajıyla arıtılmaktadır (Donatello ve Cheeseman, 2013). Çamurun yakılması sırasında C ve N'nin çoğu kaybolmaktadır. Çamurun yakılmasından kaynaklanan ana emisyon kirleticileri; partikül madde (PM), cıva (Hg) veya kurşun

(Pb) gibi uçucu metaller, karbon monoksit (CO), nitrojen oksitler (NO<sub>x</sub>), kükürt dioksitler (SO<sub>2</sub>) ve kısmi hidrokarbonlardır (Cheremisinoff, 2003). Bu kirleticilerin genel konsantrasyonları AAT operasyonlarına ve tasarım tercihlerine bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik göstermekte olup, kirleticilerin çoğu arıtma tesisinin hava kirliliği kontrol sistemi tarafından tutulmaktadır.

Yakma işleminin avantajları, kanalizasyon çamurunun hacminde büyük azalma, patojenlerin termal olarak yok edilmesi, kokuların en aza indirilmesi, yenilenebilir enerjinin geri kazanılmasıdır. Bu avantajların yanı sıra yakma işleminin dezavantajı, içerisinde ağır metallerin bulunmasıdır; çünkü kül potansiyel tehlikeli atıktır ve bertarafı için daha ileri işlemlere ihtiyaç vardır (Samolada ve Zabaniotou, 2014).

### **1.5.2 Fosfor Geri Kazanımı Açısından Arıtma Çamurlarının Yönetimi**

Çevre mevzuatı ve Avrupa Birliği'nin Döngüsel Ekonomi Girişimi, arıtma çamurlarından fosfor geri kazanımını teşvik eden en önemli faktörler arasında yer almaktadır. Bu teşvik, çamur bertarafının çevresel etkilerini azaltmaya yöneliktir. Arıtma çamurları azot ve fosfor gibi besinler açısından zengindir, ancak ağır metaller ve biyolojik olarak parçalanamayan eser organik bileşiklerin yanı sıra potansiyel olarak patojenik organizmalar da içermektedirler. Ayrıca farmasötik kalıntıları, plastikleştiriciler, doku lifleri vb. gibi kirleticileri de içerebilirler. Arıtma çamuru gezegendeki en büyük P kaynağı olarak ikinci sırada yer almaktadır. Daha fazla P içeren tek organik atık kemik unudur, ancak küresel ölçekte artıma çamurundan çok daha küçük miktarlarda üretilmektedirler. Üstelik artıma çamurundaki P içeriği diğer birçok biyokütle türüyle karşılaştırıldığında çok daha yüksektir (Cordell vd., 2013). Yapılan bir çalışmada, fosfat kayasından 1 kg P üretiminin, büyük miktarda enerji ve reaktanlara ihtiyaç duyulan kanalizasyon çamurundan 1 kg P üretimine göre daha çevre dostu bir yaklaşım olduğu sonucuna varılmıştır (Pradel ve Aissani, 2019). Bununla birlikte, patojenler, ağır metaller ve ortaya çıkan diğer kirleticilerle ilgili endişeler nedeniyle arıtma çamurlarının araziye doğrudan uygulanması birçok ülke tarafından giderek daha fazla kısıtlanmaktadır (Krüger ve Adam, 2015; Zuloaga vd., 2012). Özellikle AB'de atıklardan ve artıma çamurlarından P geri kazanımı pazarı büyük ölçüde

desteklenmekte ve bununla ilgili politikalar geliştirilmektedir. P'nin artıma çamurlarından geri kazanılmasını önemli ölçüde etkileyen AB direktifleri şunlardır:

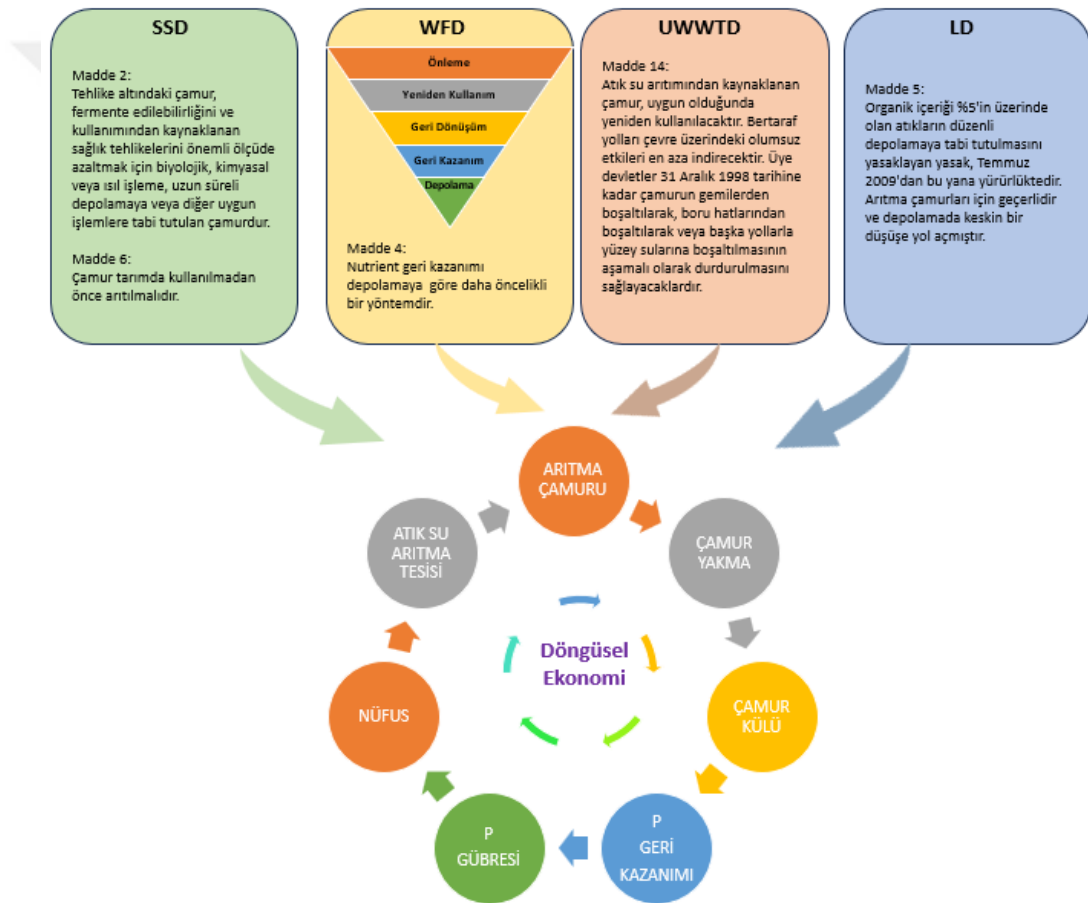
Arıtma Çamuru Direktifi (SSD),

Atık Çerçeve Direktifi (WFD),

Kentsel Atıksu Arıtma Direktifi (UWWTD),

Depolama Direktifi (LD).

Şekil 1.28'de bu direktiflerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.28 Arıtma çamuru yönetimine ilişkin yasal çerçeve ve döngüsel ekonomi Kavramı

Evrende kanalizasyon miktarları gıda atıklarından ve hayvan atıklarından çok daha fazladır. Tüm gelişmiş ülkelerde atıksuların büyük çoğunluğu ana kanalizasyon ağlarına bağlıdır ve P'nin yaklaşık %95'i, merkezi atıksu arıtma süreçlerinden kaynaklanan artıma çamurunda etkili bir şekilde yoğunlaşmaktadır.

Bununla birlikte, patojenler, ağır metaller ve ortaya çıkan diğer kirleticilerle ilgili endişeler nedeniyle arıtma çamurlarının araziye doğrudan uygulanması birçok ülke tarafından giderek daha fazla kısıtlanmaktadır (Krüger ve Adam, 2015; Zuloaga vd., 2012). Ayrıca, mikrobiyal hücrelerdeki P'nin büyük bir kısmı (%90) adenoazin trifosfat formundadır ve küçük bir kısmı (%10) Fe-P veya Al-P olarak çöktirmektedir (Ciešlik ve Konieczka, 2017; Tarayre vd., 2016). Artıma çamurlarının yakılması tüm P'yi inorganik bir forma dönüştürür; bu durum da P'nin konsantrasyonu ve/veya saflaştırılmış formlara geri kazanılması potansiyelini arttırmaktadır (Gorazda vd., 2017). Yakılan artıma çamuru külünden (ÇK) P'nin geri kazanımının, ekolojik ve ekonomik açıdan arıtma çamurundan doğrudan ekstraksiyona göre daha üstün olduğu kabul edilmiştir (Cieslik ve Konieczka, 2017). Geri kazanılan P gübresinin maliyeti (4 - 10 £/Kg P) gübreden (1,6 \$/Kg P) daha yüksek olmasına rağmen, eşdeğer nüfus başına yıllık maliyet, atık su bertarafının toplam maliyetinin %3'ünden azdır (Näattorp vd., 2019). Geri dönüştürülmüş ürünlerin saflık gereklilikleri azaltılırsa ve mevcut endüstriyel süreçlerle iş birliği yapılırsa bu maliyet daha düşük olabilir (Egle vd., 2016).

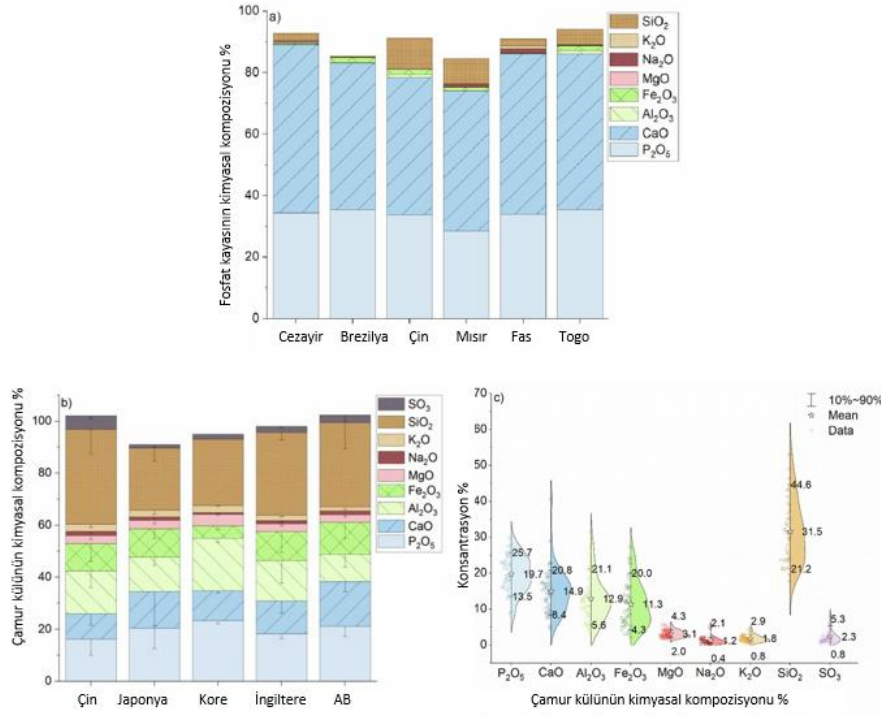
### **1.6 Artıma Çamuru Külü**

Küresel olarak, yılda 1,7 milyon tona kadar arıtma çamuru külü (P içeriği %9~%13,1 olan) üretilmektedir (Fang vd., 2020). Bu nedenle, arıtma çamuru küllerinin doğrudan çöpe atılması, değerli P kaynaklarının ağır israfına neden olurken aynı zamanda çevre için potansiyel bir risk oluşturacaktır. C ve N'nin çoğu arıtma çamurlarının yakılması sırasında kaybolurken, geri kalan arıtma çamuru külleri birçok amaç için kullanılabilir. Şu anda, dünya çapında üretilen arıtma çamuru küllerinin büyük çoğunluğu düzenli depolama sahalarına gönderilmektedir. Ancak artıma çamuru küllerinde bulunan önemli miktardaki P, çevresel etkileri azaltırken artan dünya nüfusunu desteklemek için tarımsal veya kentsel arazi uygulamalarında yeniden kullanılabilir. 2013 itibarıyla, Almanya'dan yapılan tahminler, yalnızca artıma çamuru küllerinden yılda 19.000-66.000 bin ton P'nin geri kazanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu tahminler ışığında Avrupa çapında artıma çamuru külleri ürünlerine ilişkin birçok büyük ölçekli deneyler başlatılmıştır (Wiechmann vd., 2013; Krüger ve Adam, 2015). Dünyanın her yerinde bilim adamları ve mühendisler, arıtma çamuru küllerinin güvenli ve etkili bir P kaynağı olarak kullanımını değerlendirmek için artıma çamuru küllerinin P

karakterizasyonu ve kullanılabilirliği, ağır metal konsantrasyonları ve davranışı ve bitki tepkisi üzerinde çalışmaktadırlar (Adam ve Krüger, 2014; Udaeta vd., 2017).

### **1.6.1 Arıtma Çamuru Külünün Kimyasal Kompozisyonu**

Atık akışından P'nin geri kazanım potansiyeli büyük ölçüde atığın kimyasal bileşimiyle yakından ilişkilidir. Atıkların P kaynağı olarak değeri ve faydaları esas olarak içerdikleri P konsantrasyonlarına bağlıdır. Ayrıca atıkların içerdikleri metallerin (özellikle P'ye bağlı olanlar) göreceli bolluğu, P türlerini ve P geri kazanım işlemlerinin karmaşıklığını belirlemektedir. Şekil 1.29 son çalışmalarda bildirilen artıma çamurundan elde edilen küllerin kimyasal bileşimlerini özetlemektedir. Karşılaştırma amacıyla, çeşitli ülkelerden çıkarılan fosfat kayalarının tipik bileşimleri de sunulmaktadır. Şekil 1.29 a'da (Weigang vd., 2013; Gorazda vd., 2017) gösterildiği gibi, fosfat kayası temel olarak P ( $P_2O_5$ ) ve kalsiyumdan (CaO) ve az miktarda diğer metallerden (örneğin Fe ve Si) oluşurken, arıtma çamuru külleri çok daha karmaşık bileşimlere sahiptir. Artıma çamurunun çeşitli bileşenleri ve farklı termal işlem teknikleri nedeniyle üretilen küllerin bileşimleri önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Şekil 1.29 b, farklı ülkelerde üretilen küllerin ana unsurlarını (ortalama değerler) göstermektedir (Liu vd., 2021). Fosfat kayasının tutarlı içeriğinden farklı olarak küllerindeki mineral konsantrasyonları farklı bölgelerde önemli ölçüde farklılık gösterir. Bu nedenle, çeşitli bileşimlere uyacak ve fosfat kayası için mevcut süreçleri doğrudan uygulayarak olası operasyonel sorunlardan (örneğin düşük verimlilik) kaçınacak şekilde bölgeye özgü P geri kazanım yöntemleri geliştirilmelidir. Çalışmaların çoğu arıtma çamuru külünün esas olarak Si ( $SiO_2$ , %21,2–44,6), P ( $P_2O_5$ , %13,5–25,7), Al ( $Al_2O_3$ , %5,6–21,1), Ca (CaO, %8,4–20,8), Fe ( $Fe_2O_3$ , %4,3–20) ve diğer bileşenlerden (MgO,  $Na_2O$  ve  $K_2O$  genellikle <%5) meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 1.29 c) (Liu vd., 2021).



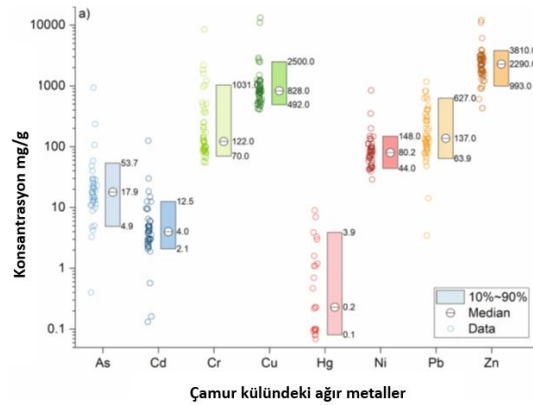
**Şekil 1.29** a) Farklı ülkelerden çıkarılan fosfat kayasının kimyasal kompozisyonu b) Farklı ülkelerdeki artıma çamuru küllerinin kimyasal kompozisyonu c) Çamur küllerinin kimyasal kompozisyonu

Çamur, gelişmiş P giderimi yapılan atıksu arıtma işleminden kaynaklanıyorsa, kullanılan çökeltme tuzları (alum, kireç veya  $\text{FeCl}_3$ ), küldeki Al, Ca veya Fe içeriğini artırmaktadır (Donatello ve Cheeseman, 2013; Bunce vd., 2018). Bu minerallerin içerikleri (örn. Al, Ca ve Fe), sonuçta çamurun yakılmasından elde edilen küldeki P türlerini belirlemekte ve dolayısıyla uygun P ekstraksiyon yöntemlerini etkilemektedir. Çamurdan elde edilen küllerdeki eser elementler (özellikle ağır metaller) çok çeşitlidir ve atıksu kaynaklarının endüstriyel faaliyetleriyle güçlü bir şekilde ilişkilidir.

**Tablo 1.13** Farklı ülkelerden çıkartılan fosfat kayalarının ağır metal konsantrasyonları (mg/g)

| Ülke      | As     | Cd      | Cr     | Cu     | Hg          | Ni    | Pb     | Zn      | U      |
|-----------|--------|---------|--------|--------|-------------|-------|--------|---------|--------|
| Çin       | 9–26   | 0–2.5   | 18–33  | –      | 0.005–0.211 | –     | 1.5–6  | –       | 23–31  |
| Fas       | 1.3–13 | 15–38   | 75–291 | 1–22   | 0.04–0.855  | 26    | 7–30.1 | 172–345 | 75–155 |
| Orta Doğu | 2.4–35 | 1.5–35  | 25–230 | 5–31   | 0.002–0.02  | 20–80 | 1–33   | 29–630  | 40–170 |
| Rusya     | 1–10   | 0.1–1.3 | 13–23  | 15–30  | 0.004–0.01  | 2–15  | 1.8–33 | 19–23   | 10–85  |
| ABD       | 7–14   | 6.1–92  | 60–637 | 9.6–23 | 0.05–0.233  | 17–37 | 4.6–17 | 204–403 | 65–180 |

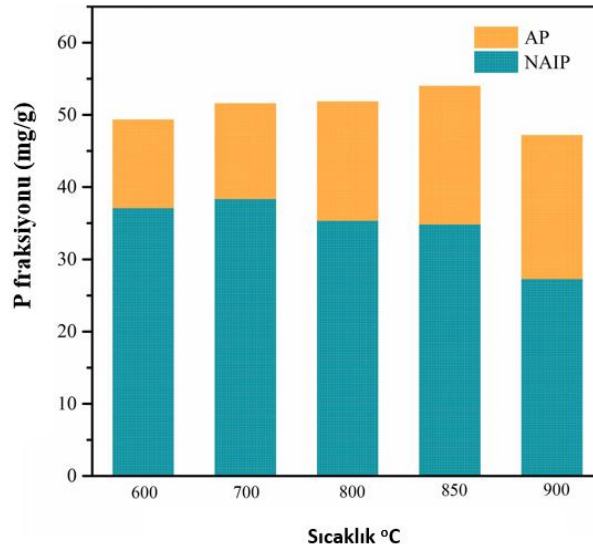
Şekil 1.30, arıtma çamuru küllerinde bulunan ağır metallerin konsantrasyon dağılımını göstermektedir. Test edilen numunelere göre kül, bol miktarda Cr (70–1.031 mg/kg), Cu (492–2.500 mg/kg), Ni (44–148 mg/kg) içermekteyken, Pb (64–627 mg/kg) ve Zn (993–3.810 mg/kg), As (5–54 mg/kg), Cd (2–13 mg/kg) ve Hg (0,1– 3,9 mg/kg) içerikleri fosfat kayasıyla karşılaştırılabilir düzeydedir (Tablo 1.13) (Liu vd., 2021). Bir yıllık izleme çalışması neticesinde çamurun yakılması sırasında çoğu ağır metalin (örneğin As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn) elektrostatik çökelticide uçucu kül olarak toplandığı, ancak Hg'nin %80'inin kaybolduğu bulunmuştur (Van de Velden vd., 2008). As, Cd, Hg ve Pb'nin yanma sırasında uçucu hale gelmesi beklenmesine rağmen, kolektörde sıcaklık düştüğünde kül yüzeylerinde yoğunlaşma eğilimindedirler (Donatello ve Cheeseman, 2013).



**Şekil 1.30** Arıtma çamuru küllerindeki ağır metallerin ortalama konsantrasyonları

### 1.6.2 Fosfor Türlerinin Dönüşümü

Standartlar, Ölçümler ve Test Protokolü, arıtma çamuru külü içerisindeki P türlerini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (González vd., 2005). Katılardaki P, inorganik P (IP) ve organik P (OP) olarak mevcut olabilir. HCl veya NaOH çözeltileri ile ekstrakte edilerek inorganik fosfor, sırasıyla apatit fosfat (AP) ve apatit olmayan inorganik fosfat (NAIP) olarak sınıflandırılabilir. Apatit olmayan inorganik fosfat esas olarak Al, Fe, Mg ve Mn oksitler ve hidroksitler formundayken, apatit fosfat esas olarak Ca'ya bağlıdır (Liang vd., 2019). Şekil 1.31'de Liang ve ark. çamur külündeki P'nin neredeyse tamamen IP'den oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bunun sebebi yakma sıcaklığı 600 °C'nin üzerine çıktığında artıma çamurundaki organik maddenin neredeyse tamamen ayrışmasıdır (Liang ve diğerleri, 2019). Böylece yakma sıcaklığının 600 °C'den 900 °C'ye artmasıyla NAIP'nin bir kısmı AP'ye dönüştürülürken toplam P (TP) neredeyse değişmeden kalmıştır ve NAIP'nin IP'ye oranı %71,9'dan %53,7'ye düşmüştür. Bu nedenle, daha yüksek bir sıcaklıkta yakıldığında, arıtma çamuru küllerindeki NAIP, AP'ye dönüştürülecektir ve bu tip küller alkali ekstraksiyonu için uygun değildir.

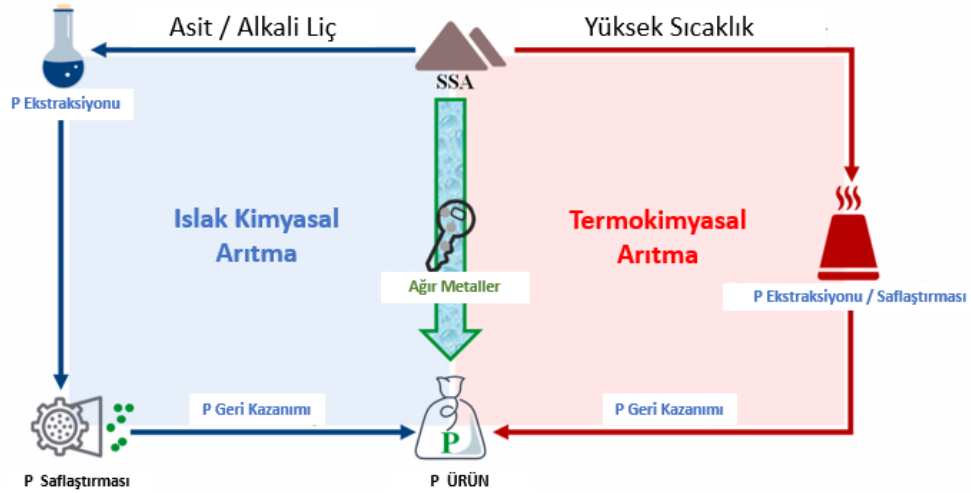


Şekil 1.31 Farklı yakma sıcaklıklarındaki P türleri

Önceki çalışmalar, arıtma çamuru küllerindeki P'nin serbest fosfat olarak değil, esas olarak  $\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$  ve  $\text{AlPO}_4$  gibi bağlanma fazı olarak bulunduğunu göstermiştir (Fang ve diğerleri, 2020; Franz, 2008).

### 1.6.3 Çamur Külünden Fosfor Geri Kazanımı

Arıtma çamuru külünden P geri kazanımının anahtarı, ağır metallerin uzaklaştırılmasında ve P minerallerinin faz dönüşümünde yatmaktadır (Fang vd., 2018). Ana adımlar, Şekil 1.32'de gösterildiği gibi üç aşamaya ayrılabilir. İlk olarak, çamur külünün orijinal P mineral fazı, P'yi çıkarmak (P ekstraksiyonu) için yok edilir. İkinci olarak, P'nin ağır metaller (P saflaştırması) gibi safsızlıklardan ayrılması gerekmektedir. Son olarak, geri kazanılan P'nin bitkilerde mevcut formlara (P ürünü) dönüştürülmesi gerekir. Bunlar arasında, P ekstraksiyonu, geri kazanımın verimliliği ile yakından ilgilidir ve P saflaştırması çamur külünden P geri kazanımının anahtarı olan P ürünlerinin kalitesini ve güvenliğini etkilemektedir (Li vd., 2021; Zin vd., 2020). Prensip olarak, arıtma çamuru külünden P geri kazanımı tekniklerine iki farklı yol hakimdir: ıslak kimyasal ve termokimyasal arıtma.



Şekil 1.32 Arıtma çamuru küllerinden P geri kazanım prosedürü

#### 1.6.3.1 Islak Kimyasal Metod

Etkili ekstraksiyon, ardından gelen P geri kazanımının verimliliğini büyük ölçüde etkilediğinden P'nin ekstraksiyonu çok önemlidir (Fang vd., 2021). Islak kimyasal yöntemler, yüksek P ekstraksiyonu verimliliği, operasyon basitliği ve

düşük masrafı nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Boniardi vd., 2021). Ancak çoğu durumda bu yöntem, arıtma çamuru küllerinden ağır metallerin birlikte liçlenmesiyle sonuçlanır ve bu da geri kazanılan P'nin mahsul gübresi olarak kullanımını sınırlamaktadır (Galey vd., 2022; Luyckx ve Caneghem, 2022). Dolayısıyla için yukarıda bahsedilen ekstraksiyon sıvısının genellikle kimyasal çökeltme, iyon değişimi veya adsorpsiyon gibi yöntemlerle saflaştırılması gerekmektedir.

P'yi arıtma çamuru külünden ekstrakte etmek için ıslak kimyasal çeşitli ekstraksiyon reaktifleri kullanılmaktadır. P ekstraksiyonu için kullanılan bu reaktifler asit, alkali ve bir dizi başka reaktif olabilir.

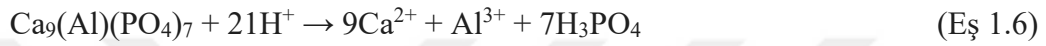
Asitler, arıtma çamuru küllerinden P ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2021; Wilfert vd., 2015). pH değeri <2 olduğunda, metal-P bağı P'yi serbest bırakmak üzere bölünmektedir. P ekstraksiyonu için kullanılan asitler, Tablo 1.14'de gösterildiği gibi temel olarak organik asitleri (örn. sitrik ve oksalik asitler) ve inorganik asitleri (örn.  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  ve  $H_3PO_4$ ) içerir. Maliyet açısından,  $H_2SO_4$  kullanılarak yapılan ekstraksiyon prosesi,  $H_3PO_4$  kullanılarak yapılan ekstraksiyona göre daha düşük maliyetlidir.

**Tablo 1.14** Farklı asitlerin optimum P ekstraksiyon verimleri

| Asit      | Konsantrasyon (mol/L) | L/S (mL/g) | Reaksiyon Süresi | Ekstraksiyon Verimi | Referans           |
|-----------|-----------------------|------------|------------------|---------------------|--------------------|
| $H_2SO_4$ | 1.0                   | 8          | 2                | 89                  | Cohen (2009)       |
| $H_2SO_4$ | 1.4                   | 2          | 10               | 99                  | Franz (2008)       |
| $H_2SO_4$ | 0.05                  | 150        | 4                | ≈100                | Biswas vd., (2009) |
| $H_2SO_4$ | 0.2                   | 20         | 2                | 88                  | Wang vd., (2018)   |
| $H_2SO_4$ | 0.5                   | 20         | 2                | 93                  | Luyckx vd., (2020) |
| $H_2SO_4$ | 0.25                  | 30         | 2                | 82.3                | (Liang vd., 2019)  |
| $HCl$     | 0.2                   | 50         | 2                | 98                  | Xu vd., (2011)     |
| $HCl$     | 0.8                   | 20         | 4                | 99.7                | Meng vd., (2019)   |
| $HCl$     | 0.3                   | 30         | 2                | 99                  | Luyckx vd., (2020) |
| $HNO_3$   | 0.3                   | 30         | 2                | 89                  | Luyckx vd., (2020) |
| $HNO_3$   | 0.5                   | 20         | 2                | ≈100                | Fang vd., (2018)   |

|                                              |      |    |   |      |                    |
|----------------------------------------------|------|----|---|------|--------------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> | 0.2  | 20 | 2 | 95   | Fang vd., (2018)   |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.5  | 50 | 2 | 95   | Luyckx vd., (2020) |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.25 | 30 | 2 | 92.8 | (Liang vd., 2019)  |
| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0.2  | 20 | 2 | 80   | Fang vd., (2018)   |

Arıtma çamuru külündeki P esas olarak kalsiyum fosfat (Ca-P), alüminyum fosfat (Al-P) ve demir fosfat (Fe-P) olarak bulunur. Asitler bu metal-P bağlarını kırarak P'yi serbest bırakmaktadır. İlgili reaksiyonlar Eşitlik 1.6, 1.7, 1.8 ve 1.9'da gösterilmektedir.

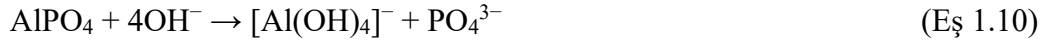


Yukarıdaki reaksiyonun stokiyometrisinden, H<sup>+</sup>/P'nin molar oranı 3,0 olduğunda teorik olarak artıma çamuru külündeki P'nin tamamen ekstrakte edilebildiği görülebilir. Ancak gerçek şu ki, Ca-bileşikleri, Mg-bileşikleri, Fe-bileşikleri ve Al-bileşikleri gibi arıtma çamuru külündeki diğer asitte çözünebilen bileşenlerin neden olduğu gerçek süreçte daha fazla H<sup>+</sup> gerekmektedir. Ancak önceki literatüre göre daha yüksek H<sup>+</sup> konsantrasyonu, mutlaka daha yüksek ekstraksiyon verimliliğine yol açmaz (Liang vd., 2019).

Artıma çamuru küllerinin farklı özelliklerinden dolayı optimal P ekstraksiyon koşulları da farklıdır. P ekstraksiyonu koşullarının optimize edilmesi, daha az ağır metal içeren P açısından zengin bir çözelti elde etmek için son derece önemlidir (Fang vd., 2018b; Galey vd., 2022)

Ağır metallerin asitle liçlenmesi de kaçınılmazdır. Fosforlu gübre üretiminde daha fazla kullanılabilmesi için P'nin ağır metallerden etkili bir şekilde ayrılması hayati önem taşımaktadır (Luyckx ve Caneghem, 2022). Bu nedenle, ağır metal liçini ele almak için P'nin artıma çamuru külünden alkali ekstraksiyonu

araştırılmıştır. Arıtma çamuru küllerinden P çıkarmak için alkali kullanılması temel olarak, arıtma çamuru küllerindeki amfoterik Al-P'nin  $\text{pH} \geq 12$  olduğunda çözülebileceği ve çoğu ağır metalin bu koşul altında çözünmediği (Eşitlik 1.10) düşüncesine dayanmaktadır.



Fosforun ekstraksiyon verimliliği esas olarak alkali konsantrasyonundan, sıvı-katı oranından ve ekstraksiyon süresinden etkilenmektedir. Ayrıca arıtma çamuru küllerindeki P'nin tüm formlarının alkali ekstraksiyona uygun olmadığı, yalnızca amorf Al-P'nin bu ekstraksiyon yöntemine uygun olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, amorf Al-P'nin alkali liç verimliliği de Ca ve Al içeriklerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Arıtma çamuru küllerindeki Ca içeriği düşük olduğunda P'nin arıtma çamuru küllerinden alkali ekstraksiyonunun daha verimli olduğu tespit edilmiştir (Petzet vd., 2012).

Asit ve alkalinin yanı sıra, arıtma çamuru küllerinden P'yi çıkarmak için başka reaktifler de kullanılabilir. Arıtma çamuru küllerinden P'yi çıkarmak için iki şelatlama maddesinin (etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve etilen diamin tetrametilen fosfonat (EDTMP)) kullanıldığı bildirilmiştir (Fang vd., 2018). Asitle karşılaştırıldığında, P'nin arıtma çamuru küllerinden ekstraksiyon verimliliği bu iki şelatlama maddesiyle daha düşüktür (0,05 mol/L EDTA: %40; 0,05 mol/L EDTMP: %25).

#### 1.6.3.2 Termokimyasal Metod

Termokimyasal prosesin özü, ağır metalleri ve P'nin gaz fazı ayırma (veya yoğunluk ayırma) cihazlarıyla ayrılmasını gerçekleştirmek amacıyla ağır metalleri ve bunların bileşiklerini gazlaştırmak veya sıvılaştırmak için yüksek sıcaklık (900-2000 °C) kullanmaktır (Galey vd., 2022; Luyckx ve Caneghem, 2022; Zhu vd., 2022). Bu nedenle termokimyasal yöntemler, sıcak ortamda P'yi eş zamanlı olarak ekstrakte edebilir ve saflaştırabilir. Ayrıca yüksek sıcaklık, arıtma çamuru küllerindeki orijinal mineral fazını yok ederek yeni bir mineral fazı oluşturarak P'nin biyoyararlanımını artırır (Krüger ve Adam, 2015).

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1 Artıma Çamuru Külü ve Fosfor Ekstraksiyonu

Yapılan tez çalışmasında fosforun elektrokimyasal geri kazanımı işleminde atıksu arıtma çamurlarının yakılması sonucu oluşan artıma çamuru külü (ÇK) kullanılmıştır. Yakılan arıtma çamuru külü Gaziantep Merkez Atıksu Arıtma Tesisi (GASKİ) Çamur Yakma ünitesinden temin edilmiştir. Fotoğraf 2.1’de çamur külü gösterilmektedir. Temin edilen kül numuneleri 105°C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere nemden etkilenmemeleri için desikatörde oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.



**Fotoğraf 2.1** Arıtma çamuru külü

Islak kimyasal yönteminin ÇK’den P ekstraksiyonunda diğer yöntemlere göre daha düşük enerji tüketimi, kurulumunun daha basit olması, maliyetinin düşük olması, büyük ölçekli uygulama için daha yüksek potansiyele sahip olması ve fosfat kayasından P’nin çıkarılması için şu anda kullanılan işleme benzer olması gibi bazı önemli avantajları vardır (Liang vd.,2019, Fang vd, 2021). Bu sebeple çalışmamızda arıtma çamuru külünden P ekstrakte ederken bir ıslak kimyasal yöntem olan asit liç işlemi kullanılmıştır. ÇK'den fosforu ekstrakte etmek için ilk adım tipik olarak asit liç işlemidir. Çalışmamızda sülfürik asit, hem alçıtaşının ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kontrollü çökeltilmesiyle çalışmamızın ilerleyen aşamalarında fosfatla birlikte çökmesi istenmeyen kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ) iyonlarını karışımlardan kolaylıkla uzaklaştırma yeteneği hem de önceki çalışmalara dayanarak ÇK'den P'nin geri kazanımı için düşük maliyet ve yüksek liç verimi gibi avantajlarından

dolayı asit liç işlemi için seçilmiştir (Franz, 2008; Biswas vd., 2009; Donatello vd., 2010; Xu vd., 2012; Ottosen vd., 2013; Fang vd., 2018; Wang vd., 2018).

## 2.2 Fosfor Ekstraksiyonunun Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

Yanıt Yüzey Yöntemi, karmaşık sistemleri modellemek, çeşitli faktörlerin eşzamanlı etkilerini değerlendirmek ve böylece istenen cevaplar için optimum koşulları araştırmak için istatistiksel tabanlı güçlü bir tekniktir (Salary vd., 2012; Cho ve Zoh, 2007). Yanıt Yüzey Yöntemi ayrıca bir sistemin herhangi bir yeni duruma tepkisini tahmin etmek için kullanılabilecek bir matematiksel model oluşturmaktadır. Yapılan çalışmada, arıtma çamuru külünden fosfor ekstraksiyonunun optimize edilmesi amacıyla Yanıt Yüzey Yöntemi kapsamında Box-Behnken Deney Tasarımı (BBT) uygulanmıştır. Deneysel planlamalar ve istatistiksel analizler, Minitab Statistical Software programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken Deney Tasarımı, her bir bağımsız değişkenin üç seviyede incelendiği bir yanıt yüzey yöntemidir. Bu seviyeler genellikle -1 (minimum), 0 (orta) ve +1 (maksimum) şeklinde kodlanır. Tasarım, merkez noktalar ve faktörler arası kombinasyonlara dayalı olarak oluşturulduğu için hem deney noktası sayısı hem de modeldeki polinom katsayı sayısı birlikte artış gösterir. Bu yapı, minimum sayıda deneyle ikinci dereceden (quadratic) bir model elde edilmesini sağlar ve bu yönüyle deneysel çalışmalarda verimlilik sunar.

Deneylerde bağımsız değişkenler olarak  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıvı/katı (S/K) oranı ele alınmıştır. Bu değişkenlerin uç değerleri (maksimum ve minimum değerler), literatürde yer alan  $H_2SO_4$  ile yapılan ve Tablo 2.1’de gösterilen liç çalışmalarına dayanarak belirlenmiş ve deneysel tasarım da kullanılmıştır.

**Tablo 2.1** Literatürdeki Optimum ekstraksiyon parametreleri

| Asit*     | Konsantrasyon (mol/L) | Liç Süresi | Sıvı / Katı Oranı (mL/g) | P Liç Verimi (%) | Ref.                |
|-----------|-----------------------|------------|--------------------------|------------------|---------------------|
| $H_2SO_4$ | 0,3                   | 1 sa       | 10                       | 90               | Takahashi vd., 2001 |
| $H_2SO_4$ | 0,05                  | 2 sa       | 150                      | 95               | Liang vd., 2019     |
| $H_2SO_4$ | 0,19                  | 2 sa       | 20                       | 72-91            | Donatello vd., 2010 |

|                                |      |       |     |       |                   |
|--------------------------------|------|-------|-----|-------|-------------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,05 | 4 sa  | 150 | ~ 100 | Biswas vd., 2009  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,19 | 2 sa  | 20  | ~ 100 | Ottosen vd., 2013 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,2  | 2 sa  | 20  | 94    | Fang vd., 2018    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,2  | 2 sa  | 20  | 88,3  | Wang vd., 2018    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,5  | 2 sa  | 10  | >70   | Li vd., 2018      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,4  | 10 dk | 2   | 66-99 | Franz, 2008       |

**\*Sadece H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yapılan liç verileri baz alınarak hazırlanmıştır.**

Çalışmanın bu aşamasında deneyler 3 tekrarlı olarak yürütülmüştür. Bağımsız değişken olarak seçilen değerlerin aralıkları Tablo 2.2’de ve deneysel tasarım Tablo 2.3’de verilmiştir. Minitab programı ile oluşturulan 45 koşullu deney seti doğrultusunda liç deneyleri yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar (fosfor ve diğer elementlerin liç verimleri) modele entegre edilmiştir. Daha sonra çoklu regresyon analizi ile model eşitlikleri oluşturulmuş, modelin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir. Uygun bulunan modeller için yanıt yüzey grafiklerinden ve etkileşim analizlerinden yararlanılarak optimum çalışma koşulları değerlendirilmiştir. Fosfor ve diğer elementlerin ekstraksiyon verimleri Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Fosfor ve diğer elementlerin yanıt değişkenleri ile deneysel faktörler arasındaki ilişkiler Eşitlik 2.2’de gösterilen ikinci dereceden regresyon denklemiyle ifade edilmiştir.

$$\text{Ekstraksiyon verimi (\%)} = \frac{C_n \times V_s}{C_0 \times m} \times \%100 \quad (\text{Eş. 2.1})$$

C<sub>n</sub>: Fosfor veya diğer elementlerin konsantrasyonu (mg/L)

C<sub>0</sub>: ÇK'deki fosfor veya diğer elementlerin içeriği (mg/kg)

V<sub>s</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacmi (L)

m: ÇK miktarı (kg)

**Tablo 2.2** Fosfor ekstraksiyonu için bağımsız değişkenler

|                       | Değerler |     |     |
|-----------------------|----------|-----|-----|
| Parametreler          | -1       | 0   | +1  |
| Konsantrasyon (mol/L) | 0,1      | 0,3 | 0,5 |
| Süre (saat)           | 1        | 2   | 3   |

|            |    |    |    |
|------------|----|----|----|
| S/K (mL/g) | 10 | 20 | 30 |
|------------|----|----|----|

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad (\text{Eş. 2.2})$$

Y: Yanıt değişkeni (Fosfor ve diğer elementlerin ekstraksiyon verimi)

$\beta_0$ : Sabit terim

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ : Doğrusal etki regresyon katsayıları

$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ : Kuadratik (karesel) etki regresyon katsayıları

$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ : İkili etkileşim katsayıları

$X_1, X_2, X_3$ : Kodlanmamış bağımsız değişkenler

$\varepsilon$ : Hata terimi

**Tablo 2.3** Fosfor ekstraksiyonu deneysel tasarımı

| Deney No | Konsantrasyon<br>(mol/L) | Süre<br>(saat) | S/K<br>(mL/g) |
|----------|--------------------------|----------------|---------------|
| 1        | 0,1                      | 1              | 20            |
| 2        | 0,5                      | 1              | 20            |
| 3        | 0,1                      | 3              | 20            |
| 4        | 0,5                      | 3              | 20            |
| 5        | 0,1                      | 2              | 10            |
| 6        | 0,5                      | 2              | 10            |
| 7        | 0,1                      | 2              | 30            |
| 8        | 0,5                      | 2              | 30            |
| 9        | 0,3                      | 1              | 10            |
| 10       | 0,3                      | 3              | 10            |
| 11       | 0,3                      | 1              | 30            |
| 12       | 0,3                      | 3              | 30            |
| 13       | 0,3                      | 2              | 20            |
| 14       | 0,3                      | 2              | 20            |
| 15       | 0,3                      | 2              | 20            |
| 16       | 0,1                      | 1              | 20            |
| 17       | 0,5                      | 1              | 20            |
| 18       | 0,1                      | 3              | 20            |
| 19       | 0,5                      | 3              | 20            |
| 20       | 0,1                      | 2              | 10            |
| 21       | 0,5                      | 2              | 10            |

|    |     |   |    |
|----|-----|---|----|
| 22 | 0,1 | 2 | 30 |
| 23 | 0,5 | 2 | 30 |
| 24 | 0,3 | 1 | 10 |
| 25 | 0,3 | 3 | 10 |
| 26 | 0,3 | 1 | 30 |
| 27 | 0,3 | 3 | 30 |
| 28 | 0,3 | 2 | 20 |
| 29 | 0,3 | 2 | 20 |
| 30 | 0,3 | 2 | 20 |
| 31 | 0,1 | 1 | 20 |
| 32 | 0,5 | 1 | 20 |
| 33 | 0,1 | 3 | 20 |
| 34 | 0,5 | 3 | 20 |
| 35 | 0,1 | 2 | 10 |
| 36 | 0,5 | 2 | 10 |
| 37 | 0,1 | 2 | 30 |
| 38 | 0,5 | 2 | 30 |
| 39 | 0,3 | 1 | 10 |
| 40 | 0,3 | 3 | 10 |
| 41 | 0,3 | 1 | 30 |
| 42 | 0,3 | 3 | 30 |
| 43 | 0,3 | 2 | 20 |
| 44 | 0,3 | 2 | 20 |
| 45 | 0,3 | 2 | 20 |

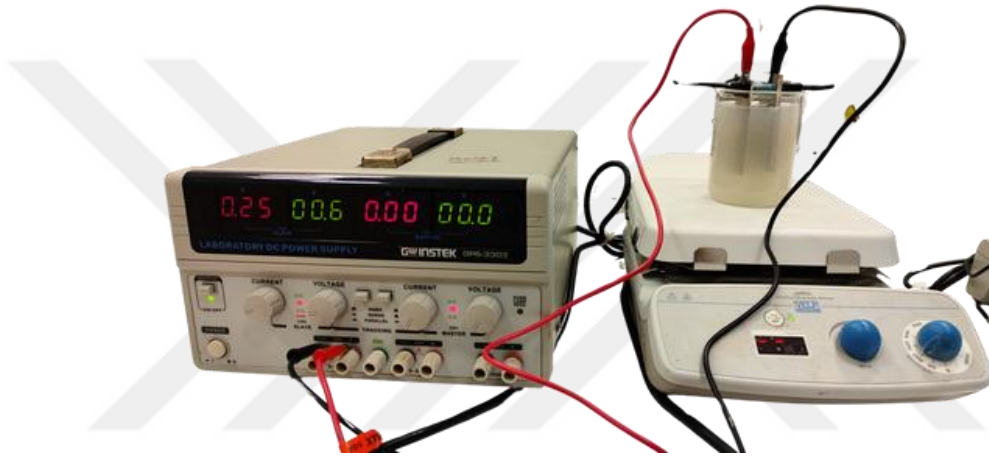
## 2.3 Elektrokimyasal Fosfor Geri Kazanımı

### 2.3.1 Reaktör Tasarımı

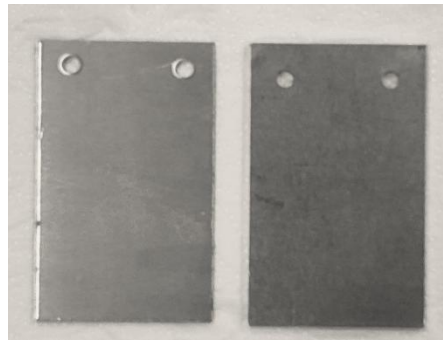
Yapılan çalışmada yakılan arıtma çamuru külünden asit liç işlemiyle elde edilen fosforca zengin sıvıdan elektrokimyasal yöntemle fosforun geri kazanım performansı araştırılmıştır. Reaktörde kullanılan fosforca zengin sıvı, fosfor ekstraksiyonunun Box-Behnken deneysel tasarımı (BBT) ile hesaplanan optimizasyon verileri ( $H_2SO_4$  konsantrasyonu: 0,35 mol/L, süre: 2 saat, S/K oranı: 30mL/g) esas alınarak asit liç işlemiyle hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal sistem; bir elektrokimyasal reaktör, pH metre, manyetik karıştırıcı ve DC güç kaynağı ile oluşturulmuştur (Fotoğraf 2.2). Elektrokimyasal reaktör 275 mL sıvı hacmine sahip olan bir beherden dizayn edilmiş olup, tüm deneyler kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörde AZ31B Mg alaşımı anot,

paslanmaz çelik plaka (316SS) ise katot olarak kullanılmıştır. Anot ve katot 5 x 10 x 0,2 cm boyutlarında hazırlandıktan sonra reaktöre olarak yerleştirilmiş olup aralarındaki mesafe ayarlanabilir şekilde ve aralarında mesafe 2 cm olacak şekilde dizayn edilmiştir. Anot ve Katot Fotoğraf 2.3’de gösterilmiştir. Reaktörde sabit akım durumu bir DC güç kaynağı (GW Instek GPS-3303) ile sağlanmıştır. Deneyler sırasında çözeltinin pH değişimini ölçmek için reaktörün ortasına bir pH metre (Adwa-AD8000) yerleştirilmiş ve 4500-H<sup>+</sup> B Elektrometrik Metodu esas alınarak anlık pH ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca deney süresince manyetik karıştırıcı (VELP Scientifica AREC) ile reaktördeki çözelti sürekli olarak karıştırılmıştır.



**Fotoğraf 2.2** Elektrokimyasal sistem



**Fotoğraf 2.3** Anot ve Katot

### 2.3.2 Kesikli Deneyler

Elektrokimyasal fosfor geri kazanımı süreç değişkenlerinin optimizasyonu için fosfor ekstraksiyonunda da olduğu gibi Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında yürütülmüş olup, akım yoğunluğu, başlangıç pH’ı ve reaksiyon süresi gibi bağımsız değişkenler fosfor geri kazanımı

için BTT yöntemiyle optimize edilmiştir. Fosfor geri kazanımı için elektrokimyasal çöktürme prosesinde belirlenen bağımsız değişkenlerin aralıkları Tablo 2.4'te, deneysel tasarım ise Tablo 2.5'te sunulmuştur. Bağımsız değişkenlerin aralıkları yapılan ön denemelere göre seçilmiştir. Minitab yazılımı kullanılarak oluşturulan 15 koşullu deney setine göre elektrokimyasal çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiş ve fosfor ile diğer elementlere ait geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Bu veriler modele entegre edilerek çoklu doğrusal regresyon analizi uygulanmış, oluşturulan modellerin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. İstatistiksel olarak anlamlı bulunan modeller için yanıt yüzey grafikleri ve etkileşim analizleri kullanılarak optimum işlem koşulları belirlenmiştir.

**Tablo 2.4** Elektrokimyasal çöktürme bağımsız değişkenleri

| Parametreler                       | Değerler |       |       |
|------------------------------------|----------|-------|-------|
|                                    | -1       | 0     | +1    |
| Akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> ) | 25,86    | 43,10 | 60,34 |
| Süre (dak)                         | 30       | 60    | 90    |
| pH                                 | 5        | 6     | 7     |

Bu çalışmada çöktürülmesi hedeflenen K-struvit, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonlarının eş molar (1:1:1) oranlarda bulunduğu koşullarda kristalleşerek çökelmektedir. Bu iyonların yeterli miktarda mevcut olması, K-struvit oluşumu için temel gerekliliktir.



Reaktörde gerekli olan P:K oranını sağlamak ve pH ayarlamak için potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. KOH özünde pH ayarlaması için kullanılmış olup aynı zamanda ortamda gerekli olan K<sup>+</sup> konsantrasyonunu arttırmıştır. pH ayarlaması için sodyum hidroksit (NaOH) yerine KOH tercih edilmesinin bir diğer sebebi de Na<sup>+</sup> iyonlarının K<sup>+</sup> iyonlarıyla rekabet edip K-struvit saflığını azaltacak olmasıdır. Ayrıca Eşitlik 2.4'de verilen katodik reaksiyon sonucunda OH<sup>-</sup> iyonlarının oluşması ile reaktörde pH artışı proses süresi boyunca

devam edecektir. K-struvit için gerekli olan  $Mg^{2+}$  ise Eşitlik 2.3’de gösterildiği gibi anodun çözünmesi ile elektrokimyasal olarak dozlanacaktır.

**Tablo 2.5** Elektrokimyasal çöktürme deneysel tasarımı

| Deney No | Akım Yoğunluğu ( $A/m^2$ ) | Süre (dk) | pH |
|----------|----------------------------|-----------|----|
| 1        | 25,86                      | 30        | 6  |
| 2        | 60,34                      | 30        | 6  |
| 3        | 25,86                      | 90        | 6  |
| 4        | 60,34                      | 90        | 6  |
| 5        | 25,86                      | 60        | 5  |
| 6        | 60,34                      | 60        | 5  |
| 7        | 25,86                      | 60        | 7  |
| 8        | 60,34                      | 60        | 7  |
| 9        | 43,10                      | 30        | 5  |
| 10       | 43,10                      | 90        | 5  |
| 11       | 43,10                      | 30        | 7  |
| 12       | 43,10                      | 90        | 7  |
| 13       | 43,10                      | 60        | 6  |
| 14       | 43,10                      | 60        | 6  |
| 15       | 43,10                      | 60        | 6  |

Yapılan çalışmada, kurban anot olarak kullanılan AZ31B alaşımından Mg’nin elektrokimyasal çözünme miktarı Faraday yasası temel alınarak teorik olarak hesaplanmıştır. Deneyler sırasında her bir koşul için uygulanan akım (I, A) ve süre (t, saniye) bilgileri kullanılarak, teorik olarak anottan çözünmesi beklenen magnezyum miktarı Eşitlik 2.5’e göre belirlenmiştir:

$$m_{Mg} = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (\text{Eş. 2.5})$$

$m_{Mg}$ : Teorik olarak çözünmesi beklenen Mg miktarı (g)

I: Uygulanan akım (A)

t: Reaksiyon süresi (saniye)

M: Magnezyumun molar kütlesi (24.305 g/mol)

z: Magnezyum için elektron sayısı ( $z = 2$ )

F: Faraday sabiti (96485 C/mol)

Hesaplanan teorik Mg çözünmesi, deneyde kullanılan çözelti hacmi (0.275 L) üzerinden mg/L birimine dönüştürülmüştür. Her deney setinde ayrıca, reaksiyon öncesi ve sonrası çözeltiden alınan örneklerde Mg konsantrasyonları İndüktif Eşleşmiş Plazma–Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) yöntemiyle belirlenmiştir. Böylece sistemdeki toplam teorik Mg miktarı (başlangıç konsantrasyonu + Faraday’a göre çözünmesi gereken Mg), ve finalde çözeltide ölçülen Mg konsantrasyonu kullanılarak, Mg çökelme verimi Eşitlik 2.6’da verilen denklemle hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Mg} = \frac{(C_0 + C_F) - C_s}{C_0 + C_F} \times 100 \quad (\text{Eş. 2.6})$$

$C_0$ : Reaksiyon öncesi çözeltide ölçülen Mg konsantrasyonu (mg/L)

$C_F$ : Faraday yasasına göre teorik olarak çözünmesi gereken Mg miktarı (mg/L)

$C_s$ : Reaksiyon sonrası çözeltide ölçülen Mg konsantrasyonu (mg/L)

Her bir kesikli deneyin ardından, anot ve katot yüzeylerinde biriken çökelekler mekanik olarak sıyrılarak toplanmış ve reaktörün tabanında biriken çökelek ile birleştirilerek uygun şekilde muhafaza edilmiştir. Çözeltide süspanse halde kalan çökelekler ise 0,45  $\mu\text{m}$  gözenek çapına sahip membran asetat filtre kullanılarak süzülme suretiyle ayrılmıştır. Tüm çökelek numuneleri, daha sonra oda sıcaklığında 48 saat boyunca kurutularak analiz için hazırlanmıştır.

Reaktörde fosforun geri kazanım oranları Eşitlik 2.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Geri kazanım oranı}_p (\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times \%100 \quad (\text{Eş. 2.7})$$

$C_o$ : P’nin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_t$ : P’nin t anındaki konsantrasyonu (mg/L)

Her bir deney koşulunda uygulanan akım (I, A), gerilim (V, Volt) ve süre (t, dakika) değerleri dikkate alınarak enerji tüketimi (E kWh) Eşitlik 2.8’ göre

hesaplanmıştır. Her deney seti için hem birim hacme düşen enerji yoğunluğu ( $E$  kWh/m<sup>3</sup>) (Eşitlik 2.9) ise reaktör hacmi ( $V_{\text{Reaktör}}$ ) sabit olarak 0,275 L (0,000275 m<sup>3</sup>) alınarak hesaplanmıştır.

$$E \text{ (kWh)} = \frac{I \cdot t \cdot V}{60.1000} \quad (\text{Eş. 2.8})$$

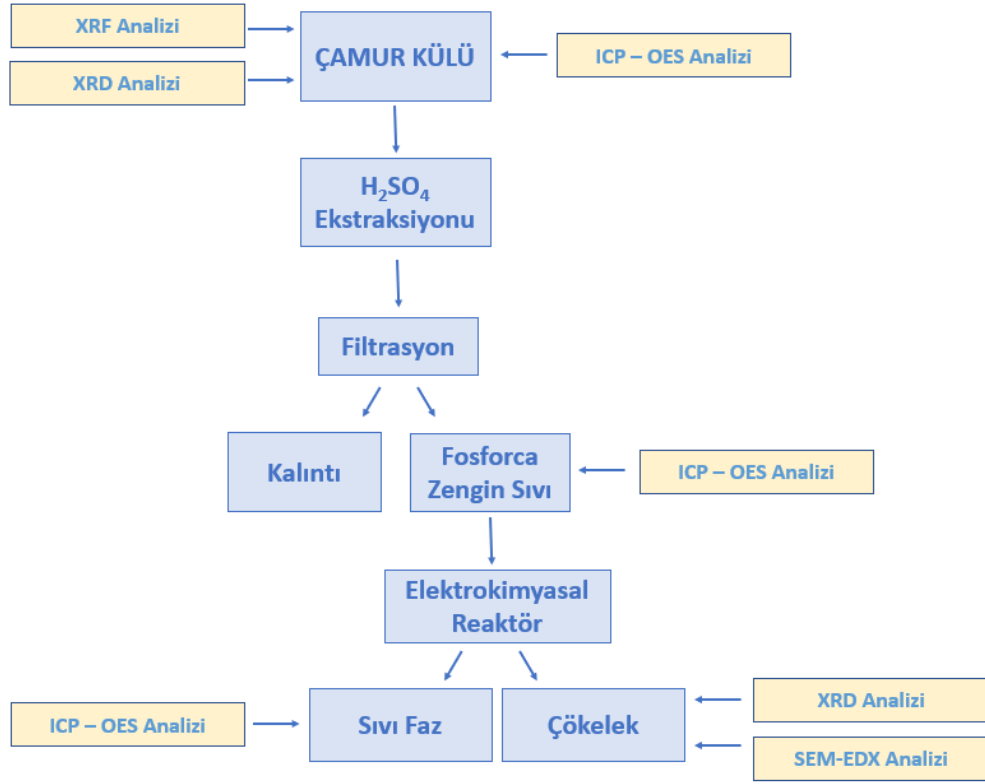
$$E \text{ (kWh/m}^3\text{)} = \frac{E}{V_{\text{Reaktör}}} \quad (\text{Eş. 2.9})$$

Reaktörde geri kazanılan fosfor başına düşen enerji tüketimi (kWh/kg P) ise; reaktörde bulunan başlangıç fosfor konsantrasyonu ( $C_0$ , kg/L) ve deney sonunda ölçülen final fosfor konsantrasyonu ( $C_s$ , kg/L) olmak üzere, Eşitlik 2.10'a göre hesaplanarak sistemin enerji verimliliği değerlendirilmiştir.

$$E \text{ (kWh/P)} = \frac{E}{(C_0 - C_s) \cdot V_{\text{Reaktör}}} \quad (\text{Eş. 2.10})$$

#### 2.4 Analitik Metod

ÇK'nin kimyasal kompozisyonu X-ışını Floresans spektrofotometresi (XRF) ve ICP- OES ile belirlenmiştir. Ayrıca ÇK ve çökeltinin kristal yapıları X-ışını Difraktometresi (XRD) ile tanımlanmıştır. Alan taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ile çökeltinin yüzey morfolojisi ve ana element içeriği ile elde edilmiştir. Sıvı numunelerdeki P ve diğer metal konsantrasyonları ICP-OES ile tayin edilmiştir. Şekil 2.1'de analitik metodun özetlenmiş hali bir diyagram ile gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Analitik metod diyagramı

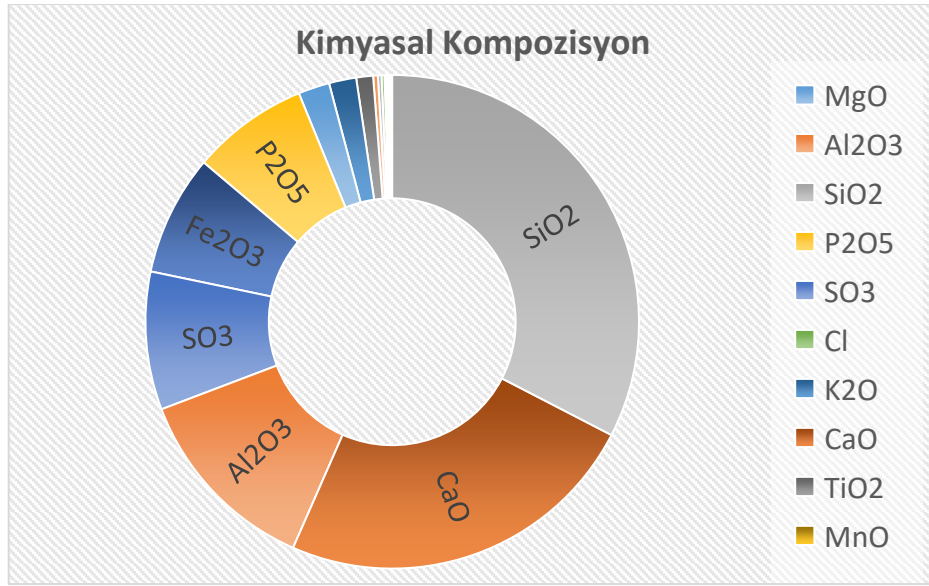
### 3. BULGULAR

#### 3.1 Çamur Külünün Karakterizasyonu

ÇK numunesinin kimyasal bileşimi, X-Işını Floresans (XRF) analizi ile belirlenmiş olup, temel oksit bileşenlerine ilişkin sonuçlar Tablo 3.1’de sunulmuştur. XRF analizine göre ÇK’nın fosfor içeriği,  $P_2O_5$  formunda %7,66 olarak hesaplanmış ve bu değer, söz konusu atığın fosfor geri kazanımı açısından potansiyel bir kaynak olduğunu göstermiştir. Ayrıca, çamur külünün %32,58  $SiO_2$ , %23,98  $CaO$  ve %12,65  $Al_2O_3$  içerdiği belirlenmiştir. Arıtma çamuru külünün genel kimyasal kompozisyonu Şekil 3.1’de grafiksel olarak sunulmuştur. Genel olarak, XRF analizi sonuçları çamur külünün kimyasal bileşiminin fosfor içeriği açısından zengin olmasının yanı sıra, proses tasarımı ve geri kazanım stratejilerinde dikkate alınması gereken çeşitli inorganik bileşenler de içerdiğini göstermektedir.

**Tablo 3.1** ÇK temel oksit bileşenleri

| XRF Analizi |           |
|-------------|-----------|
| Bileşik     | Değer (%) |
| MgO         | 2,055     |
| $Al_2O_3$   | 12,646    |
| $SiO_2$     | 32,587    |
| $P_2O_5$    | 7,657     |
| $SO_3$      | 9,041     |
| Cl          | 0,096     |
| $K_2O$      | 1,782     |
| $CaO$       | 23,988    |
| $TiO_2$     | 1,101     |
| MnO         | 0,088     |
| $Fe_2O_3$   | 7,894     |
| NiO         | 0,032     |
| CuO         | 0,07      |
| ZnO         | 0,308     |
| $Cr_2O_3$   | 0,234     |
| SrO         | 0,073     |
| $ZrO_2$     | 0,033     |
| PbO         | 0,196     |
| BaO         | 0,11      |



**Şekil 3.1** ÇK'nın kimyasal kompozisyonu

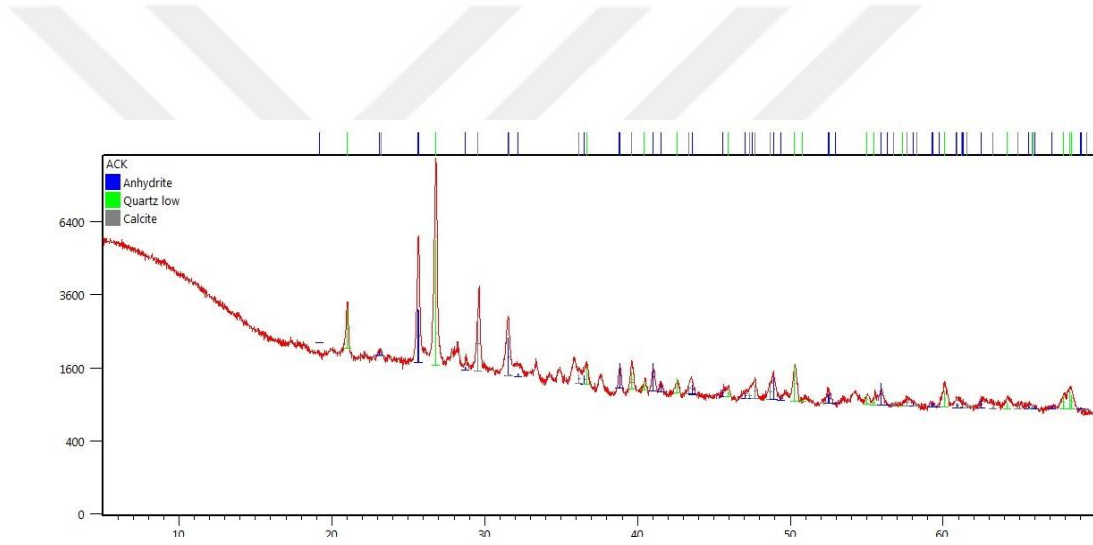
ÇK numunelerinin ana ve eser elementlerinin konsantrasyonları da ICP-OES ile ölçülmüş ve Tablo 3.2’de verilmiştir. ÇK’nın P içeriği 30777,8 mg/kg olarak tespit edilmiş olup, P geri kazanımı için umut verici bir atık olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca, K-struvit oluşumu açısından kritik öneme sahip olan magnezyum (11622,2 mg/kg) ve potasyum (22000 mg/kg) konsantrasyonlarının da kayda değer düzeyde olması, bu atığın sadece fosfor değil, aynı zamanda magnezyum ve potasyum geri kazanımı için de uygun bir kaynak olabileceğini ortaya koymaktadır.

**Tablo 3.2** ÇK'nın ana ve eser element konsantrasyonları

| Element        | Konsantrasyon (mg/kg) |
|----------------|-----------------------|
| Fosfor (P)     | 30777,8               |
| Kalsiyum (Ca)  | 215555,6              |
| Magnezyum (Mg) | 11622,2               |
| Alüminyum (Al) | 47500,0               |
| Potasyum (K)   | 22000,0               |
| Demir (Fe)     | 36222,2               |
| Mangan (Mn)    | 1137,8                |
| Silisyum (Si)  | 288333,3              |
| Titanyum (Ti)  | 7100,0                |
| Arsenik (As)   | 34,93                 |
| Nikel (Ni)     | 147,37                |
| Kalay (Sn)     | 21,39                 |
| Vanadyum (V)   | 156,92                |

|              |         |
|--------------|---------|
| Kobalt (Co)  | 31,99   |
| Sodyum (Na)  | 6111,1  |
| Krom (Cr)    | 738,84  |
| Bakır (Cu)   | 384,97  |
| Kurşun (Pb)  | 1146,01 |
| Antimon (Sb) | 15,38   |
| Çinko (Zn)   | 1453,33 |
| Baryum (Ba)  | 464,4   |

Arıtma çamuru küllerinin kristal yapıları X-Işını Difraktometresi (XRD) ile tanımlanmıştır. XRD görüntüsü Şekil 3.2’de gösterilmiş olup, ÇK genel olarak anhidrit, düşük quartz ve kalsitten oluşmaktadır.



Şekil 3.2 ÇK XRD grafiği

### 3.2 Çamur Külünden Fosfor Ekstraksiyonu ve BBT İstatistiksel Analiz

Yapılan çalışmada;  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, süre ve S/K (Sıvı/Katı) oranı gibi bağımsız değişkenlerin çamur külünden fosfor ekstraksiyon verimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla Box-Behnken deney tasarımı uygulanmış ve toplam 45 deney koşulu oluşturulmuştur. Bu deneylere karşılık gelen fosfor ekstraksiyon verimleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.3’de sunulmuştur.

**Tablo 3.3** Fosfor ekstraksiyon verimleri

| Deney No | Konsantrasyon | Süre | S/K | P Ekstraksiyon Verimi (%) |
|----------|---------------|------|-----|---------------------------|
| 1        | 0,1           | 1    | 20  | 21,37                     |
| 2        | 0,5           | 1    | 20  | 86,93                     |
| 3        | 0,1           | 3    | 20  | 18,61                     |
| 4        | 0,5           | 3    | 20  | 91,95                     |
| 5        | 0,1           | 2    | 10  | 1,10                      |
| 6        | 0,5           | 2    | 10  | 83,54                     |
| 7        | 0,1           | 2    | 30  | 75,85                     |
| 8        | 0,5           | 2    | 30  | 87,15                     |
| 9        | 0,3           | 1    | 10  | 73,21                     |
| 10       | 0,3           | 3    | 10  | 73,40                     |
| 11       | 0,3           | 1    | 30  | 89,42                     |
| 12       | 0,3           | 3    | 30  | 94,56                     |
| 13       | 0,3           | 2    | 20  | 91,95                     |
| 14       | 0,3           | 2    | 20  | 80,08                     |
| 15       | 0,3           | 2    | 20  | 83,26                     |
| 16       | 0,1           | 1    | 20  | 22,53                     |
| 17       | 0,5           | 1    | 20  | 83,21                     |
| 18       | 0,1           | 3    | 20  | 19,65                     |
| 19       | 0,5           | 3    | 20  | 81,98                     |
| 20       | 0,1           | 2    | 10  | 2,02                      |
| 21       | 0,5           | 2    | 10  | 86,12                     |
| 22       | 0,1           | 2    | 30  | 75,70                     |
| 23       | 0,5           | 2    | 30  | 87,19                     |
| 24       | 0,3           | 1    | 10  | 71,91                     |
| 25       | 0,3           | 3    | 10  | 70,09                     |
| 26       | 0,3           | 1    | 30  | 93,54                     |
| 27       | 0,3           | 3    | 30  | 91,77                     |
| 28       | 0,3           | 2    | 20  | 87,64                     |
| 29       | 0,3           | 2    | 20  | 85,75                     |
| 30       | 0,3           | 2    | 20  | 85,33                     |
| 31       | 0,1           | 1    | 20  | 20,80                     |
| 32       | 0,5           | 1    | 20  | 77,91                     |
| 33       | 0,1           | 3    | 20  | 19,11                     |
| 34       | 0,5           | 3    | 20  | 87,33                     |
| 35       | 0,1           | 2    | 10  | 3,17                      |
| 36       | 0,5           | 2    | 10  | 88,71                     |
| 37       | 0,1           | 2    | 30  | 75,58                     |
| 38       | 0,5           | 2    | 30  | 78,26                     |
| 39       | 0,3           | 1    | 10  | 72,55                     |
| 40       | 0,3           | 3    | 10  | 71,74                     |
| 41       | 0,3           | 1    | 30  | 91,47                     |
| 42       | 0,3           | 3    | 30  | 93,16                     |
| 43       | 0,3           | 2    | 20  | 85,66                     |
| 44       | 0,3           | 2    | 20  | 82,00                     |
| 45       | 0,3           | 2    | 20  | 89,33                     |

Ayrıca, oluşturulan yüzey yanıt modeline ait regresyon katsayıları Tablo 3.4’de verilmiş olup, her bir bağımsız değişkenin etkisi bu tablo aracılığıyla değerlendirilmiştir. Tablo 3.4’de verilen regresyon katsayıları incelendiğinde, fosfor ekstraksiyon verimini etkileyen en önemli değişkenin  $H_2SO_4$  konsantrasyonu

olduğu görülmektedir. Konsantrasyon değişkeni, pozitif katsayısı (+27,70) ve oldukça yüksek t-değeri (23,59) ile fosfor ekstraksiyonunu istatistiksel olarak anlamlı düzeyde artırmaktadır ( $p < 0,001$ ). Ancak konsantrasyonun ikinci dereceden terimi negatif katsayıya sahip olup (-26,63), bu terimin de yüksek t-değeri (-15,41) ve anlamlı p-değeri ( $p < 0,001$ ) ile desteklenmesi, bu etkinin belirli bir seviyeden sonra azalarak tersine dönebileceğini ortaya koymaktadır. Bu durum, optimum konsantrasyon seviyesinin varlığını ve aşırı yüksek konsantrasyonların verimi olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. Sıvı/katı oranı da benzer şekilde anlamlı ve pozitif bir katsayıya sahiptir (+14,00;  $t = 11,93$ ;  $p < 0,001$ ), yani sıvı/katı oranının arttırılması fosfor ekstraksiyonunu artırmaktadır.

Buna karşın, süre değişkeni tek başına istatistiksel olarak anlamlı bir etki göstermemektedir (katsayı = +0,35;  $t = 0,30$ ;  $p = 0,765$ ), ancak ikinci dereceden etkisinin anlamlı bulunması (katsayı = -6,42;  $t = -3,72$ ;  $p = 0,001$ ), uzun süreli liç işlemlerinde verimde bir azalma olabileceğine işaret etmektedir. Değişkenler arasındaki ikili etkileşimlerden yalnızca konsantrasyon ile sıvı/katı oranı arasındaki etkileşim anlamlı bulunmuş (katsayı = -18,88;  $t = -11,37$ ;  $p < 0,001$ ) ve negatif yönlü etki göstermiştir. Bu bulgu, her iki değişkenin birlikte yüksek seviyelerde bulunmasının verimi düşürebileceğini göstermektedir. Diğer etkileşim terimleri (konsantrasyon  $\times$  süre ve süre  $\times$  sıvı/katı) ise istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.

Modeldeki tüm VIF değerlerinin 1'e yakın olması, çoklu doğrusal bağlantının olmadığını ve değişkenlerin birbirinden bağımsız olarak değerlendirilebildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, fosfor ekstraksiyonu üzerine en güçlü etkilerin konsantrasyon, sıvı/katı oranı ve bu iki değişkenin etkileşiminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Katsayılarla dayalı olarak fosfor ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 4.1'de verilmiştir. Bu model, kodlanmamış bağımsız değişkenlerin (konsantrasyon, süre ve sıvı/katı oranı) hem doğrusal etkilerini hem de kuadratik ve ikili etkileşim etkilerini içermektedir.

**Tablo 3.4** Fosfor ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli  
regresyon katsayıları

| Terim                       | Katsayı | SH   | T-Değeri | P-Değeri | VIF  |
|-----------------------------|---------|------|----------|----------|------|
| Sabit terim                 | 85,67   | 1,92 | 44,68    | 0,000    |      |
| Konsantrasyon               | 27,70   | 1,17 | 23,59    | 0,000    | 1,00 |
| Süre                        | 0,35    | 1,17 | 0,30     | 0,765    | 1,00 |
| S/K                         | 14,00   | 1,17 | 11,93    | 0,000    | 1,00 |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon | -26,63  | 1,73 | -15,41   | 0,000    | 1,01 |
| Süre*Süre                   | -6,42   | 1,73 | -3,72    | 0,001    | 1,01 |
| S/K*S/K                     | 2,99    | 1,73 | 1,73     | 0,092    | 1,01 |
| Konsantrasyon*Süre          | 1,71    | 1,66 | 1,03     | 0,310    | 1,00 |
| Konsantrasyon*S/K           | -18,88  | 1,66 | -11,37   | 0,000    | 1,00 |
| Süre*S/K                    | 0,62    | 1,66 | 0,38     | 0,709    | 1,00 |

SH: Standart hata, T-değeri: Değişkenin modele katkısının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer

P-değeri: Anlamlılık düzeyi, VIF: Varyans şişirme faktörü

$$\% P = -107,3 + 709,6X_1 + 22,24X_2 + 2,911X_3 - 665,7X_1^2 - 6,42X_2^2 + 0,0299X_3^2 + 8,56X_1 \cdot X_2 - 9,442X_1 \cdot X_3 + 0,062X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.1})$$

X1: Sülfürik asit konsantrasyonu (mol/L)

X2: Reaksiyon süresi (dakika)

X3: Katı/sıvı oranı (g/mL)

Modelin istatistiksel geçerliliği ve anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiş, Tablo 3.5’de listelenmiştir. Oluşturulan modelin Tablo 3.5’de verilen varyans analizine (ANOVA) göre, modelin genel olarak fosfor ekstraksiyonu üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir ( $F = 120,35$ ;  $p < 0,001$ ). Toplam 9 terim içeren modelin açıklayıcı gücü oldukça yüksek olup, hataya bağlı varyans son derece düşüktür ( $DKO_{hata} = 33,1$ ). Doğrusal terimler incelendiğinde, özellikle konsantrasyon değişkeninin son derece yüksek bir F-değerine sahip olduğu ( $F = 556,64$ ;  $p < 0,001$ ) ve modelin açıklanmasında temel belirleyici olduğu anlaşılmaktadır. Sıvı/katı oranı da anlamlı katkı sağlamış ( $F = 142,27$ ;  $p < 0,001$ ), ancak süre değişkeni tek başına istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ( $F = 0,09$ ;  $p = 0,765$ ). Kuadratik içinde en baskın etki, konsantrasyonun ikinci dereceden ifadesine aittir ( $F = 237,40$ ;  $p < 0,001$ ) ve bu sonuç, konsantrasyonun yalnızca doğrusal değil, aynı zamanda kuadratik bir ilişkiyle fosfor ekstraksiyonunu etkilediğini göstermektedir. Süre ve sıvı/katı oranına ait ikinci dereceden terimlerden yalnızca süreye ait kuadratik terim istatistiksel olarak anlamlı

bulunmuştur ( $F = 13,82$ ;  $p = 0,001$ ). Sıvı/katı oranının kuadratik etkisi ise anlamlılık sınırının üzerinde kalarak istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmemiştir ( $F = 3,00$ ;  $p = 0,092$ ). İkili etkileşimler arasında yalnızca konsantrasyon ile sıvı/katı oranı arasındaki etkileşim anlamlı çıkmış ( $F = 129,36$ ;  $p < 0,001$ ); bu durum, iki değişkenin birlikte belirli seviyelerin üzerine çıkması durumunda fosfor veriminde olumsuz bir etki yaratabileceğini düşündürmektedir. Diğer etkileşimler (konsantrasyon  $\times$  süre ve süre  $\times$  sıvı/katı) model üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etki oluşturmamıştır.

Modelin uyum kalitesini değerlendirmek üzere hesaplanan determinasyon katsayısı ( $R^2 = 0,9687$ ) ve düzeltilmiş determinasyon katsayısı ( $\text{Adj-}R^2 = 0,9606$ ), oluşturulan modelin fosfor ekstraksiyon verisindeki toplam varyansın %96'sından fazlasını başarılı bir şekilde açıkladığını göstermektedir.  $R^2$ 'nin bu kadar yüksek olması, modelin deneysel verilere çok iyi uyduğunu; düzeltilmiş  $R^2$ 'nin benzer şekilde yüksek kalması ise modele gereksiz terimlerin eklenmediğini ve aşırı uyum riskinin düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum, modelin hem açıklayıcılık hem de geçerlilik açısından güçlü bir yapıya sahip olduğunu ve deneysel tasarımın oldukça başarılı bir şekilde kurgulandığını ortaya koymaktadır.

**Tablo 3.5** Fosfor ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                       | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                        | 9  | 35831,1 | 3981,2  | 120,35   | 0,000    |
| Doğrusal                     | 3  | 23123,9 | 7708,0  | 233,00   | 0,000    |
| Konsantrasyon                | 1  | 18414,4 | 18414,4 | 556,64   | 0,000    |
| Süre                         | 1  | 3,0     | 3,0     | 0,09     | 0,765    |
| S/K                          | 1  | 4706,5  | 4706,5  | 142,27   | 0,000    |
| Kuadratik                    | 3  | 8388,0  | 2796,0  | 84,52    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon  | 1  | 7853,6  | 7853,6  | 237,40   | 0,000    |
| Süre*Süre                    | 1  | 457,2   | 457,2   | 13,82    | 0,001    |
| S/K*S/K                      | 1  | 99,2    | 99,2    | 3,00     | 0,092    |
| İkili Etkileşim              | 3  | 4319,2  | 1439,7  | 43,52    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre           | 1  | 35,2    | 35,2    | 1,06     | 0,310    |
| Konsantrasyon*S/K            | 1  | 4279,3  | 4279,3  | 129,36   | 0,000    |
| Süre*S/K                     | 1  | 4,7     | 4,7     | 0,14     | 0,709    |
| Hata                         | 35 | 1157,9  | 33,1    |          |          |
| Model Uyumsuzluğu            | 3  | 870,3   | 290,1   | 32,29    | 0,000    |
| Saf Hata                     | 32 | 287,5   | 9,0     |          |          |
| Toplam                       | 44 | 36989,0 |         |          |          |
| $R^2$ : 0,9687               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – $R^2$ : 0,9606 |    |         |         |          |          |

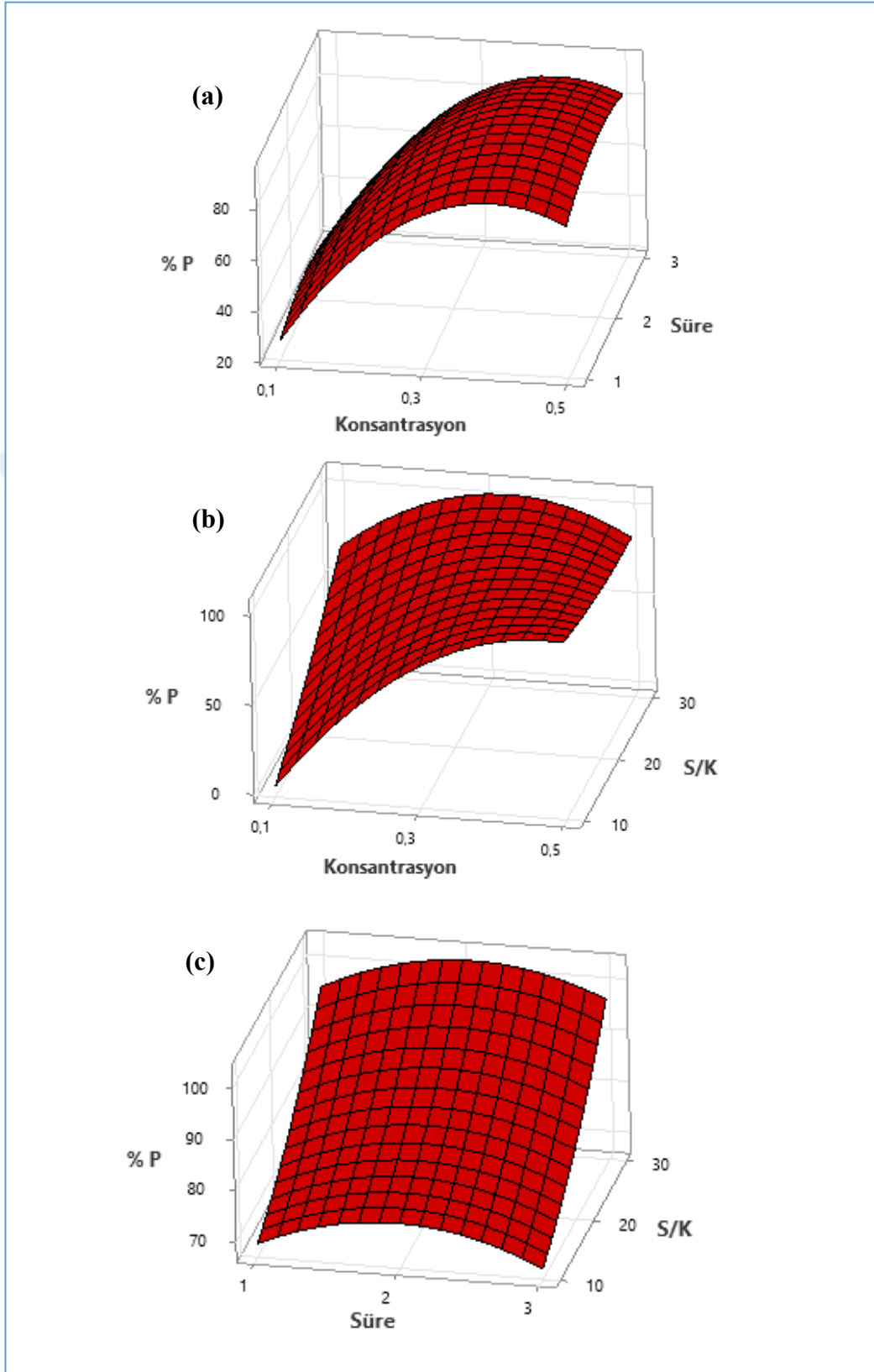
SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Şekil 3.3'te sunulan üç boyutlu yüzey grafiklerinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıvı/katı oranı (S/K) değişkenlerinin fosfor ekstraksiyon verimi (%P) üzerindeki ikili etkileşimleri görselleştirilmiştir.

Şekil 3.3(a)'da,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile süre arasındaki etkileşim değerlendirilmiştir. Konsantrasyonun artışıyla fosfor ekstraksiyon verimi başlangıçta belirgin şekilde yükselmekte, ancak orta–yüksek seviyelere ulaşıldığında verimde hafif bir azalma görülmektedir. Bu durum, konsantrasyon değişkeninin ikinci dereceden teriminin istatistiksel olarak anlamlı ve negatif etkili olmasıyla doğrudan uyumludur. Süre değişkeni ise bu yüzeyde daha sınırlı bir rol oynamakta; doğrusal etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmamakla birlikte, ikinci dereceden etkisi nedeniyle orta süre düzeylerinde verimin maksimuma ulaştığı, düşük ve yüksek süre uç noktalarında ise verimin azaldığı gözlemlenmektedir.

Şekil 3.3(b),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve S/K oranının birlikte fosfor ekstraksiyonuna etkisini göstermektedir. Konsantrasyonun artışıyla verim güçlü bir şekilde yükselirken, S/K oranının artışı da özellikle düşük seviyeden orta seviyelere geçerken pozitif bir katkı sağlamaktadır. Ancak S/K oranı daha yüksek değerlere ulaştığında verim üzerindeki artış hızı azalmaya başlamış ve yüzeyin eğimi daha yatay bir hal almıştır. Bu gözlem, S/K oranının kare teriminin modelde istatistiksel olarak anlamlılık sınırına yakın ( $p \approx 0,09$ ) çıkmasıyla örtüşmekte olup, değişkenin kuadratik etkisinin potansiyel olarak anlamlı olabileceğini göstermektedir.

Şekil 3.3(c)'de ise S/K oranı ve süre arasındaki etkileşim incelenmiştir. Yüzey genel olarak eğimli bir yapıya sahip olup, S/K oranının artışıyla birlikte fosfor ekstraksiyon veriminin düzenli bir şekilde yükseldiği görülmektedir. Süre eksenini boyunca ise belirgin bir parabolik yapı mevcuttur; verimin orta süre değerlerinde en yüksek seviyeye ulaştığı, düşük ve yüksek uçlardaysa azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum, süre değişkeninin ikinci dereceden etkisinin modelde anlamlı bulunmasıyla doğrudan ilişkilidir. Maksimum verim, bu yüzeyde yüksek S/K oranı ile orta düzeyde süre kombinasyonlarında ortaya çıkmaktadır.



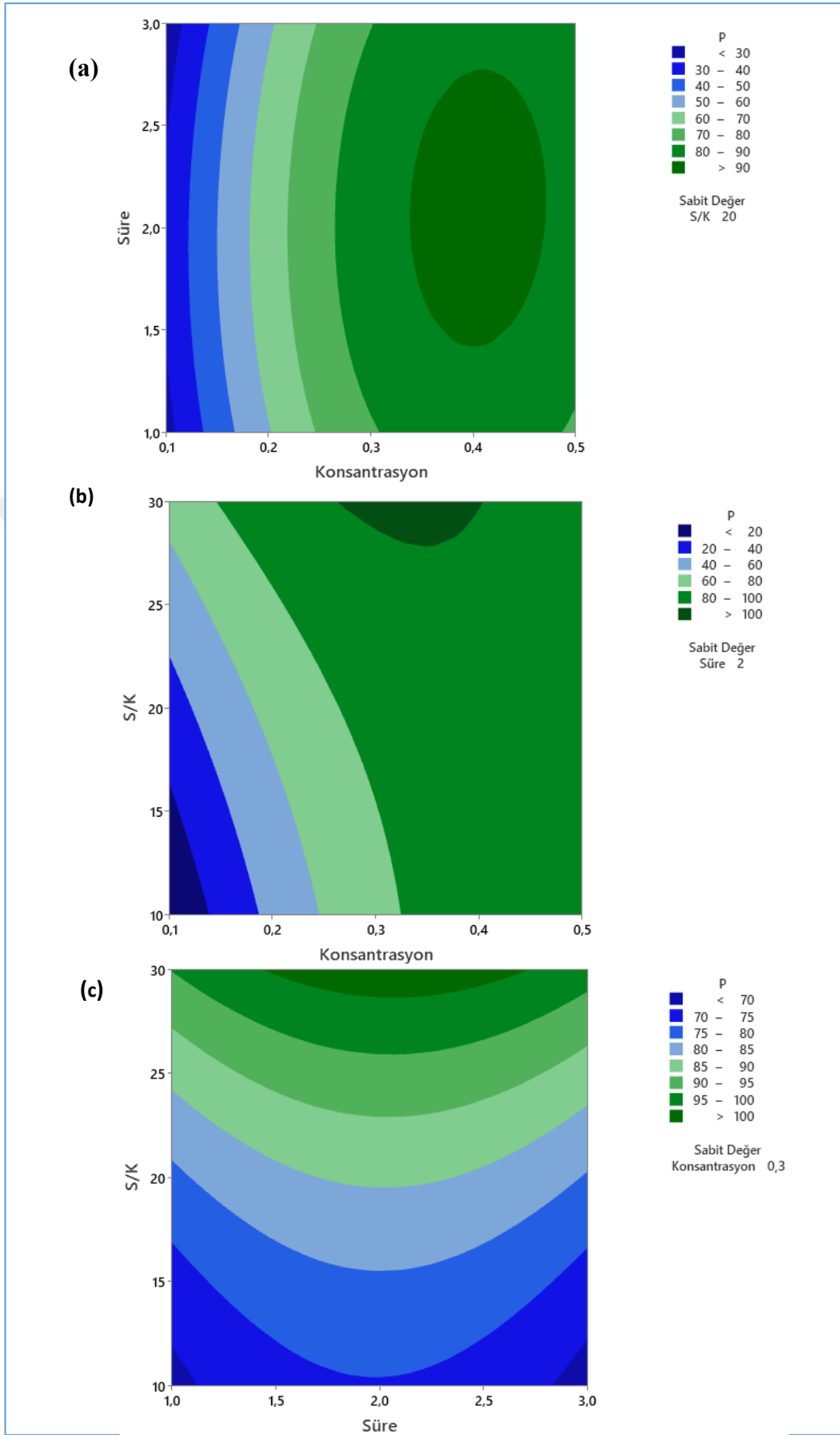
Şekil 3.3 Fosfor ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.4'te sunulan kontur grafiklerinde, fosfor ekstraksiyon verimi (%P) üzerinde bağımsız değişken çiftlerinin etkisi iki boyutlu düzlemde incelenmiştir.

Şekil 3.4(a)'da  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve süre değişkenleri birlikte değerlendirilmiş olup, verimin yaklaşık 0,35–0,45 mol/L  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve 1,3–2,8 saat aralığındaki süre değerlerinde %90'ın üzerine çıktığı görülmektedir. Hem süre hem de düşük konsantrasyon bölgelerinde ise verim %30'un altına kadar inmektedir.

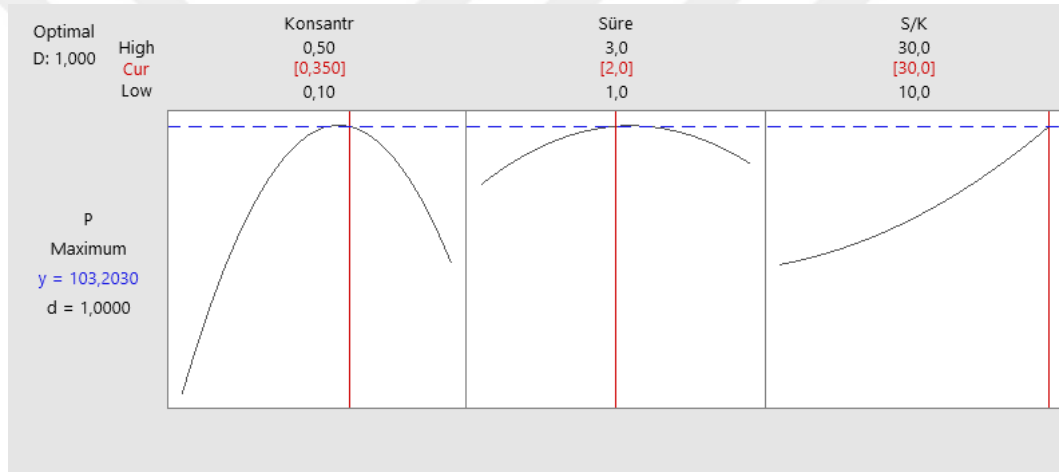
Şekil 3.4(b),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve S/K oranının etkisini göstermekte olup, en yüksek verim değerlerinin 0,30–0,40 mol/L  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve S/K oranının 28–30 aralığında olduğu bölgede yoğunlaştığı görülmektedir. Bu koşullarda ekstraksiyon verimi %100'e çıkarken, düşük konsantrasyon ve düşük S/K oranlarında verim %20'nin altına kadar düşmektedir.

Şekil 3.4(c)'de ise süre ve S/K oranı birlikte değerlendirilmiştir. En yüksek verim değerleri 1,5–2,5 saat süre ve S/K oranının 28–30 aralığında olduğu bölgede yoğunlaşmakta olup, bu bölgede fosfor ekstraksiyonu %100'e ulaşmaktadır. Süre ve S/K oranlarının düşmesi ise verimi %70'e kadar düşürmektedir.



**Şekil 3.4** Fosfor ekstraksiyonu için kontur grafikleri

Şekil 3.5'te gösterilen yanıt optimizasyonu grafiğine göre, fosfor ekstraksiyon veriminin maksimize edildiği koşullar belirlenmiştir. Buna göre, yaklaşık 0,35 mol/L sülfürik asit konsantrasyonu, 2 saat reaksiyon süresi ve 30 mL/g sıvı/katı oranı ile fosfor verimi 103,20 seviyesine ulaşmaktadır. Grafikte her bir değişken için optimum seviyeler kırmızı çizgilerle belirtilmiş olup, bu noktalar yanıt eğrisinin yüksek verim değerlerine karşılık geldiğini göstermektedir. Bu koşullarda modelin arzu edirlilik fonksiyonu değeri 1 olarak hesaplanmış ve sistemin maksimum verimle çalıştığı doğrulanmıştır. Bir sonraki proses olan fosforun elektrokimyasal çöktürülmesi işleminde kullanılacak olan fosforca zengin ekstraksiyon sıvısı, buradaki optimizasyon verileri esas alınarak asit liç işlemiyle hazırlanmıştır.



**Şekil 3.5** Fosfor ekstraksiyonu için oluşturulan yanıt yüzey modeline ilişkin optimal sonuç grafiği

### 3.3 Çamur Külünden Diğer Elementlerin Ekstraksiyonu ve BBT İstatistiksel Analizi

Asit liçi sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, fosfor ek olarak çamur külünde bulunan diğer elementlerin (K, Mg, Fe, Al, Na, Mn, Ca, Si, As, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn) ekstraksiyon davranışları da değerlendirilmiştir. Bu kapsamda her bir element için varyans analizleri (ANOVA), ikinci dereceden regresyon denklemleri ve üç boyutlu yüzey grafiklerine yer verilmiştir.

Tablo 3.6'da verilen varyans analizine göre, model genel olarak istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Potasyum ekstraksiyonuna etki eden bağımsız değişkenlerden  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı, doğrusal

düzeyde anlamlı katkılar sağlamıştır ( $p < 0,001$ ), ancak süre değişkeni istatistiksel olarak anlamlı değildir ( $p = 0,725$ ). Kuadratik terimler içerisinde konsantrasyonun karesi ve S/K oranının karesi anlamlı bulunmuş ( $p < 0,05$ ), sürenin karesi ise anlamlı değildir. Etkileşim terimleri açısından yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p < 0,001$ ); diğer ikili etkileşimler anlamlılık göstermemiştir ( $p > 0,05$ ). Modelin açıklayıcılığı oldukça yüksektir; belirlenen regresyon modeli toplam varyansın %93,92'sini açıklamakta olup, düzeltilmiş  $R^2$  değeri de %92,36 ile modelin güvenilirliğini desteklemektedir.

**Tablo 3.6** Potasyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                       | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                        | 9  | 2494,06 | 277,12  | 60,11    | 0,000    |
| Doğrusal                     | 3  | 1978,70 | 659,57  | 143,08   | 0,000    |
| Konsantrasyon                | 1  | 337,70  | 337,70  | 73,25    | 0,000    |
| Süre                         | 1  | 0,58    | 0,58    | 0,13     | 0,725    |
| S/K                          | 1  | 1640,42 | 1640,42 | 355,85   | 0,000    |
| Kuadratik                    | 3  | 194,00  | 64,67   | 14,03    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon  | 1  | 123,14  | 123,14  | 26,71    | 0,000    |
| Süre*Süre                    | 1  | 5,80    | 5,80    | 1,26     | 0,270    |
| S/K*S/K                      | 1  | 50,32   | 50,32   | 10,91    | 0,002    |
| İkili Etkileşim              | 3  | 321,35  | 107,12  | 23,24    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre           | 1  | 0,96    | 0,96    | 0,21     | 0,651    |
| Konsantrasyon*S/K            | 1  | 319,33  | 319,33  | 69,27    | 0,000    |
| Süre*S/K                     | 1  | 1,06    | 1,06    | 0,23     | 0,634    |
| Hata                         | 35 | 161,35  | 4,61    |          |          |
| Model Uyumsuzluğu            | 3  | 103,37  | 34,46   | 19,02    | 0,000    |
| Saf Hata                     | 32 | 57,98   | 1,81    |          |          |
| Toplam                       | 44 | 2655,40 |         |          |          |
| $R^2$ : 0,9392               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – $R^2$ : 0,9236 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

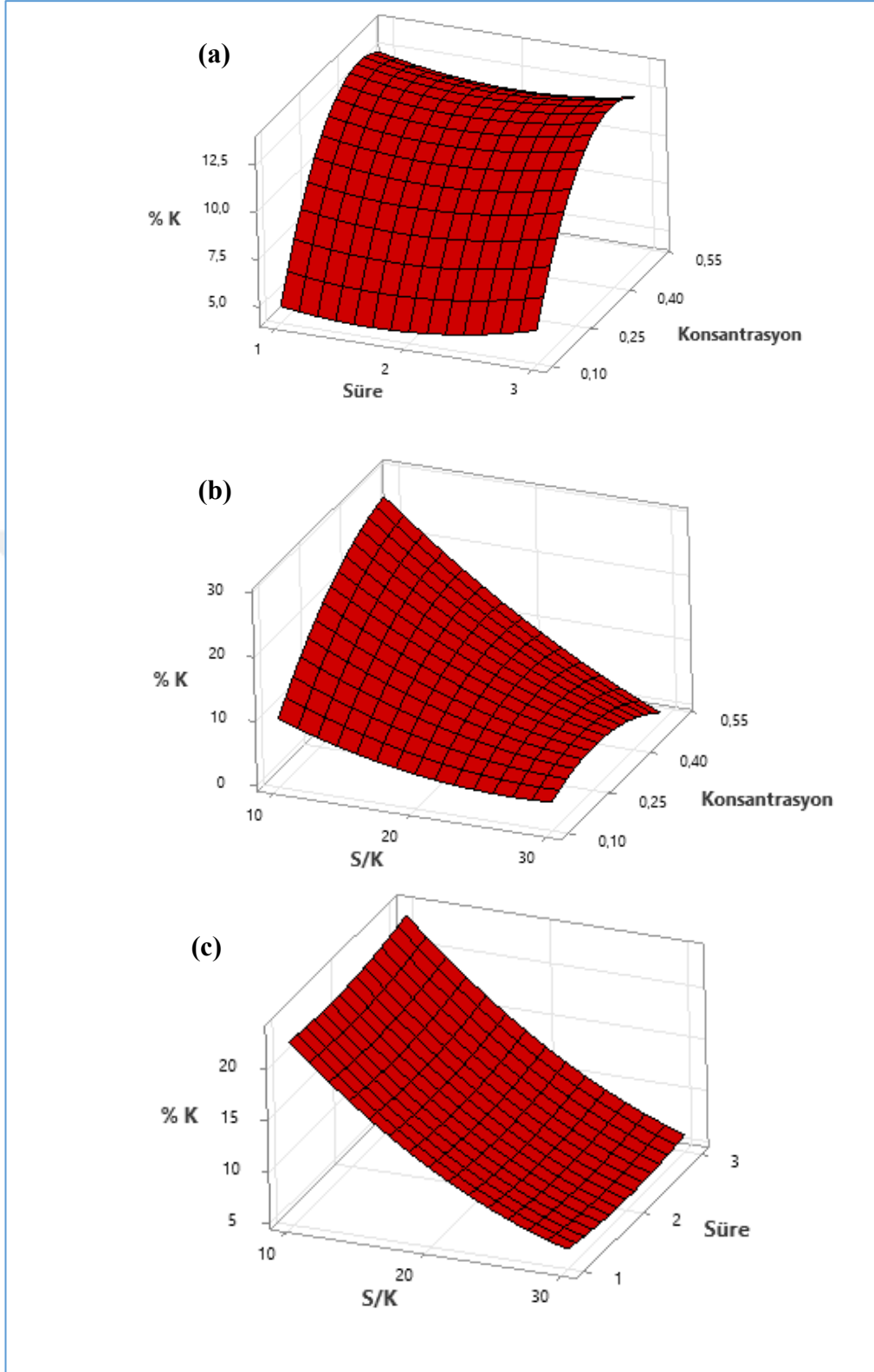
Katsayılarla dayalı olarak potasyum ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.2'de verilmiştir. Bu model, kodlanmamış bağımsız değişkenler olan  $X_1$  ( $H_2SO_4$  konsantrasyonu),  $X_2$  (süre) ve  $X_3$  (sıvı/katı oranı) değişkenlerinin potasyum ekstraksiyon verimi üzerindeki doğrusal, ikinci dereceden ve ikili etkileşim etkilerini bir arada değerlendirmektedir. Denklemden yüksek pozitif katsayı  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna ait olup, potasyum ekstraksiyonunun özellikle bu parametre ile güçlü şekilde arttığı görülmektedir. Öte yandan, S/K oranının negatif katsayısı dikkat çekicidir ve fosforun aksine bu değişken potasyum verimini düşürücü yönde etki göstermektedir. Ayrıca,

konsantrasyon–S/K etkileşimi de belirgin şekilde negatiftir; bu da bu iki değişkenin birlikte yüksek seviyelerde bulunmasının verimi azaltabileceğine işaret etmektedir. Model, potasyum ekstraksiyon eğilimlerini genel hatlarıyla açıklamakta ve önemli etki kaynaklarını ortaya koymaktadır.

$$\% K = 8,65 + 123,2 \cdot X_1 - 1,72 \cdot X_2 - 0,846 \cdot X_3 - 83,4 \cdot X_1^2 + 0,723 \cdot X_2^2 + 0,02131 \cdot X_3^2 - 1,42 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,579 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,0297 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.2})$$

Şekil 3.6’da verilen üç boyutlu yüzey grafiklerinde, ÇK’dan potasyum ekstraksiyon veriminin (%K) bağımsız değişkenlere göre değişimi görselleştirilmiştir. Şekil 3.6(a)’da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile süre birlikte değerlendirilmiş; potasyum veriminin konsantrasyon arttıkça yükseldiği, sürenin ise sınırlı bir etki gösterdiği görülmektedir. Şekil 3.6(b)’de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve S/K oranı arasındaki ilişki sunulmuş olup, düşük konsantrasyon ve yüksek S/K oranı kombinasyonlarının potasyum verimini belirgin şekilde düşürdüğü izlenmiştir. Şekil 3.6(c)’de ise süre ve S/K oranı birlikte değerlendirilmiş; S/K oranı azaldıkça ve süre arttıkça verimin bir miktar yükseldiği gözlemlenmiştir. Üç grafik birlikte değerlendirildiğinde, potasyum ekstraksiyonunun en yüksek olduğu bölgenin yaklaşık %25 civarında bir maksimum verimle sınırlı kaldığı anlaşılmaktadır.

Tablo 3.7’de verilen varyans analizine göre, model genel olarak istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Bağımsız değişkenlerden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı, magnezyum ekstraksiyonu üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkilere sahiptir ( $p < 0,001$ ); buna karşılık süre değişkeni anlamlı bulunmamıştır ( $p = 0,702$ ). Kuadratik terimler içerisinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun karesi ve S/K oranının karesi istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p < 0,001$ ), sürenin karesi ise anlamlı değildir ( $p = 0,344$ ). Etkileşim terimlerinden yalnızca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile S/K oranı arasındaki etkileşim anlamlı çıkmış ( $p < 0,001$ ); diğer ikili etkileşimler anlamlılık göstermemiştir. Modelin açıklayıcılığı yüksektir; toplam varyansın %92,87’si model tarafından açıklanmakta olup, düzeltilmiş R<sup>2</sup> değeri %91,04 ile modelin güvenilirliğini desteklemektedir.



Şekil 3.6 Potasyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

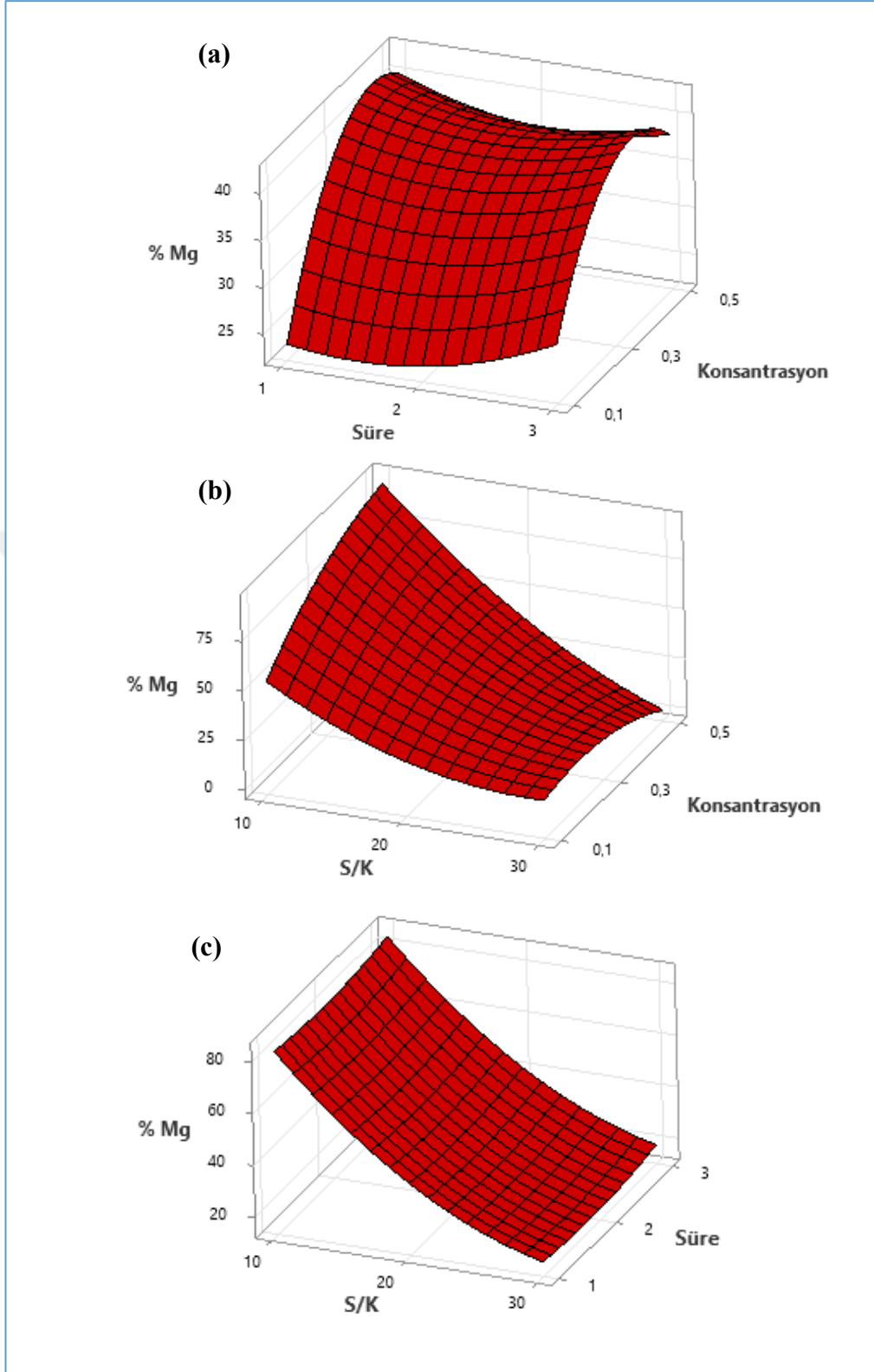
**Tablo 3.7** Magnezyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 30676,7 | 3408,5  | 50,68    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 26366,9 | 8789,0  | 130,67   | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 1073,7  | 1073,7  | 15,96    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 10,0    | 10,0    | 0,15     | 0,702    |
| S/K                                   | 1  | 25283,2 | 25283,2 | 375,90   | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 2081,3  | 693,8   | 10,31    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 683,3   | 683,3   | 10,16    | 0,003    |
| Süre*Süre                             | 1  | 61,9    | 61,9    | 0,92     | 0,344    |
| S/K*S/K                               | 1  | 1193,7  | 1193,7  | 17,75    | 0,000    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 2228,5  | 742,8   | 11,04    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 31,5    | 31,5    | 0,47     | 0,498    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 2196,6  | 2196,6  | 32,66    | 0,000    |
| Süre*S/K                              | 1  | 0,4     | 0,4     | 0,01     | 0,939    |
| Hata                                  | 35 | 2354,1  | 67,3    |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 1308,9  | 436,3   | 13,36    | 0,000    |
| Saf Hata                              | 32 | 1045,3  | 32,7    |          |          |
| Toplam                                | 44 | 33030,8 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,9287               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,9104 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Katsayılaraya dayalı olarak magnezyum ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.3'te verilmiştir. Bu model, kodlanmamış bağımsız değişkenler olan  $X_1$  ( $H_2SO_4$  konsantrasyonu),  $X_2$  (süre) ve  $X_3$  (sıvı/katı oranı) değişkenlerinin magnezyum ekstraksiyon verimi üzerindeki doğrusal, ikinci dereceden ve ikili etkileşim etkilerini bir arada değerlendirmektedir. Denklemden en yüksek pozitif katsayı  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna ait olup, magnezyum ekstraksiyonunun özellikle bu parametre ile anlamlı şekilde arttığı görülmektedir. Buna karşılık, sıvı/katı oranı negatif katsayısıyla dikkat çekmekte ve bu değişkenin artışının magnezyum verimini düşürücü yönde etkilediği anlaşılmaktadır. Ayrıca, konsantrasyon–S/K etkileşimi de negatif bir etki göstermekte ve bu iki parametrenin birlikte yüksek seviyelerde bulunmasının ekstraksiyon verimini olumsuz etkileyebileceğine işaret etmektedir.

$$\% \text{ Mg} = 80,2 + 302,8 \cdot X_1 - 6,7 \cdot X_2 - 5,41 \cdot X_3 - 196,4 \cdot X_1^2 + 2,36 \cdot X_2^2 + 0,1038 \cdot X_3^2 - 8,1 \cdot X_1 \cdot X_2 - 6,76 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,018 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.3})$$



**Şekil 3.7** Magnezyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.7’de verilen üç boyutlu yüzey grafiklerinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, süre ve sıvı/katı oranının magnezyum ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileşimli

etkileri görselleştirilmiştir. Şekil 3.7(a)'da  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sürenin etkisi incelendiğinde, konsantrasyon arttıkça magnezyum veriminde belirgin bir yükseliş gözlemlenmekte, ancak bu artış üst seviyelerde daha yatay bir eğimle devam etmektedir. Süre değişkeninin ise tek başına sınırlı bir etkisi olduğu, eğrinin genel yapısından anlaşılmaktadır. Bu yüzeyde elde edilen maksimum verim yaklaşık %45 civarındadır.

Şekil 3.7(b)  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve S/K oranının birlikte etkisini göstermektedir. Konsantrasyon artışı verimi pozitif yönde etkilerken, S/K oranındaki artışla birlikte magnezyum ekstraksiyonunun belirgin şekilde düştüğü görülmektedir. Özellikle yüksek S/K seviyelerinde, konsantrasyon etkisi de sınırlı kalmakta ve yüzey eğimi zayıflamaktadır. Bu yüzeyde maksimum verim %75–80 aralığında yoğunlaşmaktadır.

Şekil 3.7(c) ise süre ve S/K oranının etkileşimini ortaya koymaktadır. Burada da S/K oranı arttıkça verimin keskin biçimde düştüğü açıkça görülmektedir. Süre parametresinin artışı ise düşük S/K oranlarında verimi hafif artırsa da yüksek S/K değerlerinde bu etkinin neredeyse ortadan kalktığı gözlenmektedir. Bu grafik üzerinde de maksimum verimin %80 civarına ulaştığı görülmektedir.

Tablo 3.8'de verilen varyans analizine göre, model genel olarak istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler incelendiğinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı değişkenlerinin kalsiyum ekstraksiyonu üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiler gösterdiği görülmektedir ( $p < 0,001$ ); buna karşılık süre değişkeni anlamlı bulunmamıştır ( $p = 0,771$ ). Kuadratik terimler içerisinde yalnızca konsantrasyonun karesi anlamlı çıkarken ( $p < 0,001$ ), süre ve S/K oranının ikinci dereceden etkileri istatistiksel olarak anlamlı değildir ( $p > 0,05$ ). Etkileşim terimleri arasında ise yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim anlamlı bulunmuştur ( $p = 0,002$ ). Modelin açıklayıcılığı yüksektir; toplam varyansın %90,99'u model tarafından açıklanmakta olup, düzeltilmiş  $R^2$  değeri %88,68 ile modelin güçlü bir uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır.

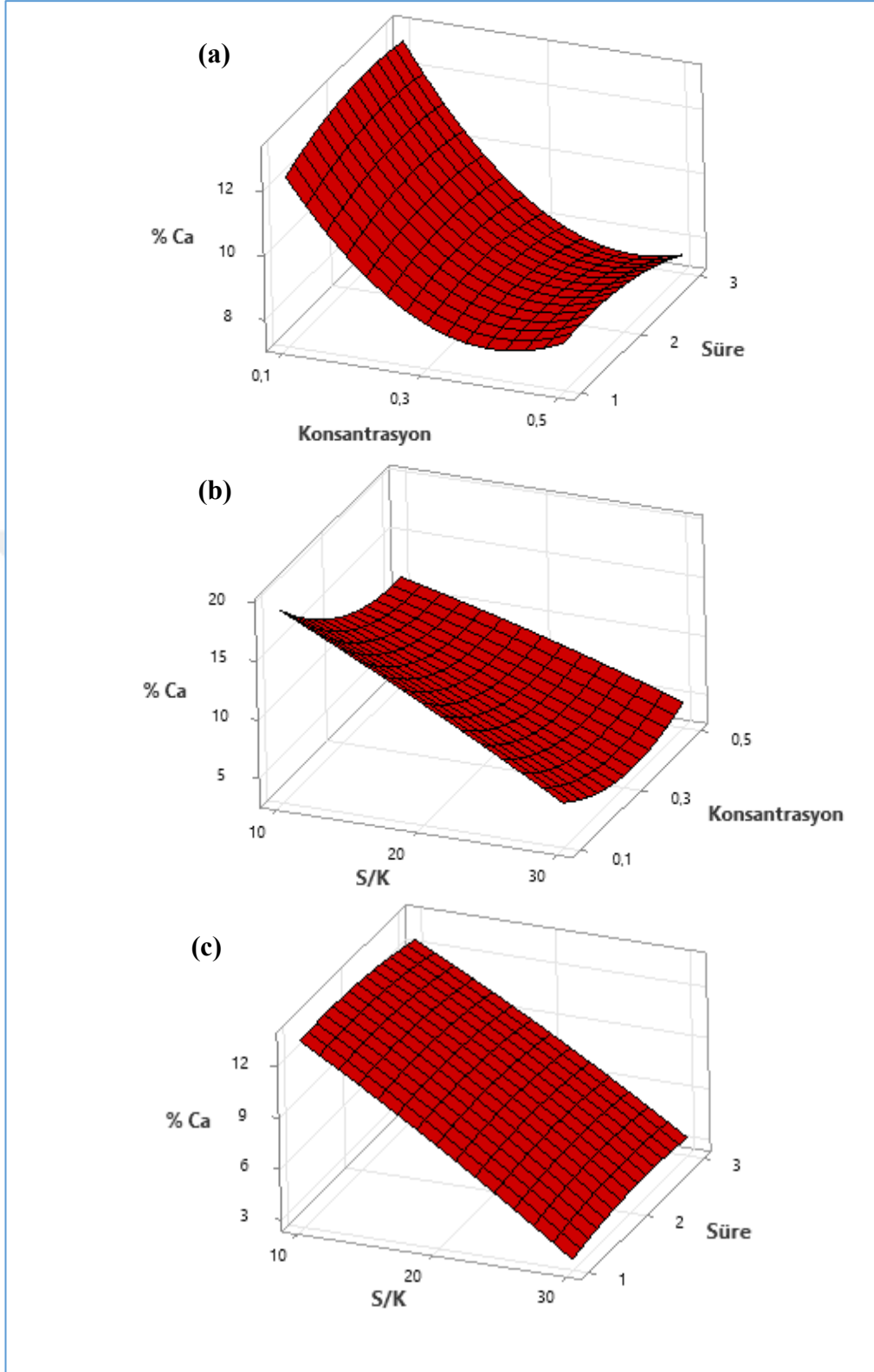
**Tablo 3.8** Kalsiyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 772,324 | 85,814  | 39,29    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 693,998 | 231,333 | 105,92   | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 124,215 | 124,215 | 56,88    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 0,187   | 0,187   | 0,09     | 0,771    |
| S/K                                   | 1  | 569,595 | 569,595 | 260,81   | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 50,356  | 16,785  | 7,69     | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 45,012  | 45,012  | 20,61    | 0,000    |
| Süre*Süre                             | 1  | 1,750   | 1,750   | 0,80     | 0,377    |
| S/K*S/K                               | 1  | 1,002   | 1,002   | 0,46     | 0,503    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 27,971  | 9,324   | 4,27     | 0,011    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 1,658   | 1,658   | 0,76     | 0,390    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 25,172  | 25,172  | 11,53    | 0,002    |
| Süre*S/K                              | 1  | 1,141   | 1,141   | 0,52     | 0,475    |
| Hata                                  | 35 | 76,439  | 2,184   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 17,878  | 5,959   | 3,26     | 0,034    |
| Saf Hata                              | 32 | 58,562  | 1,830   |          |          |
| Toplam                                | 44 | 848,764 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,9099               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,8868 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Katsayılarla dayalı olarak kalsiyum ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.4'te verilmiştir. Bu model, kodlanmamış bağımsız değişkenler olan  $X_1$  ( $H_2SO_4$  konsantrasyonu),  $X_2$  (süre) ve  $X_3$  (sıvı/katı oranı) değişkenlerinin kalsiyum ekstraksiyon verimi üzerindeki doğrusal, ikinci dereceden ve ikili etkileşim etkilerini kapsamaktadır. Denklemden,  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun doğrusal katsayısı negatif yönlü ve büyüklük açısından belirgindir; bu durum, konsantrasyon arttıkça kalsiyum ekstraksiyon veriminde bir azalma eğilimi olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, sürenin pozitif etkisi sınırlı düzeyde kalmış, sıvı/katı oranının etkisi ise zayıf ve negatif yönde olmuştur. Konsantrasyonun ikinci dereceden pozitif katsayısı dikkat çekici olup, düşük konsantrasyon seviyelerindeki düşüş eğiliminin belirli bir noktadan sonra tersine dönebileceğine işaret etmektedir.

$$\% \text{ Ca} = 28,26 - 52,38 \cdot X_1 + 1,44 \cdot X_2 - 0,646 \cdot X_3 + 50,4 \cdot X_1^2 - 0,397 \cdot X_2^2 - 0,00301 \cdot X_3^2 - 1,86 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,724 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,0308 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.4})$$



**Şekil 3.8** Kalsiyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.8’de verilen üç boyutlu yüzey grafiklerinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, süre ve sıvı/katı oranının kalsiyum ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileşimli

etkileri görselleştirilmiştir. Şekil 3.8(a)'da  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sürenin etkisi birlikte değerlendirildiğinde, özellikle düşük konsantrasyon düzeylerinde ekstraksiyon veriminin yüksek olduğu; konsantrasyon arttıkça verimin belirgin şekilde düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durum, negatif doğrusal konsantrasyon katsayısıyla uyumludur. Süre değişkeninin ise bu yüzeyde kayda değer bir etkisi bulunmamaktadır.

Şekil 3.8(b), konsantrasyon ve sıvı/katı oranının ortak etkisini göstermektedir. Konsantrasyon arttıkça kalsiyum verimi düşerken, düşük konsantrasyon ve düşük S/K oranı kombinasyonlarında daha yüksek verim değerleri elde edilmiştir. S/K oranının artışıyla yüzeyde belirgin bir eğim oluşmakta ve verim giderek azalmaktadır.

Şekil 3.8(c)'de süre ve sıvı/katı oranının etkisi birlikte ele alınmıştır. Sürenin artışı verimde sınırlı bir yükselmeye yol açsa da S/K oranı arttıkça kalsiyum ekstraksiyon veriminde genel bir azalma eğilimi görülmektedir. Üç grafik birlikte değerlendirildiğinde, maksimum kalsiyum veriminin düşük konsantrasyon ve düşük S/K oranı koşullarında, yaklaşık %15–20 seviyelerinde elde edildiği anlaşılmaktadır.

Tablo 3.9'da sunulan varyans analizine göre, kurulan modelin genel olarak istatistiksel açıdan anlamlı olduğu görülmektedir ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler arasında, özellikle  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sıvı/katı oranı, demir ekstraksiyon verimini anlamlı düzeyde etkilemektedir ( $p < 0,001$ ), buna karşın süre değişkeni modele anlamlı bir katkı sunmamıştır ( $p = 0,264$ ). Kuadratik etkiler incelendiğinde, yalnızca konsantrasyonun ikinci dereceden terimi istatistiksel olarak anlamlı çıkmış ( $p = 0,001$ ), bu da konsantrasyonun doğrusal olmayan etkisinin önemli olabileceğini göstermektedir. Süre ve S/K oranı ikinci dereceden terimleri ise anlamlılık sınırının üzerinde kalmıştır. Etkileşim terimleri içerisinde öne çıkan etki, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki güçlü etkileşimdir ( $p < 0,001$ ); bu, iki değişkenin birlikte değerlendirilmesinin model açısından kritik olduğunu göstermektedir. Modelin genel uyumu yüksektir; açıklanan toplam varyans %88,42, düzeltilmiş  $R^2$  ise %85,44 olup, modelin güvenilirliğini desteklemektedir.

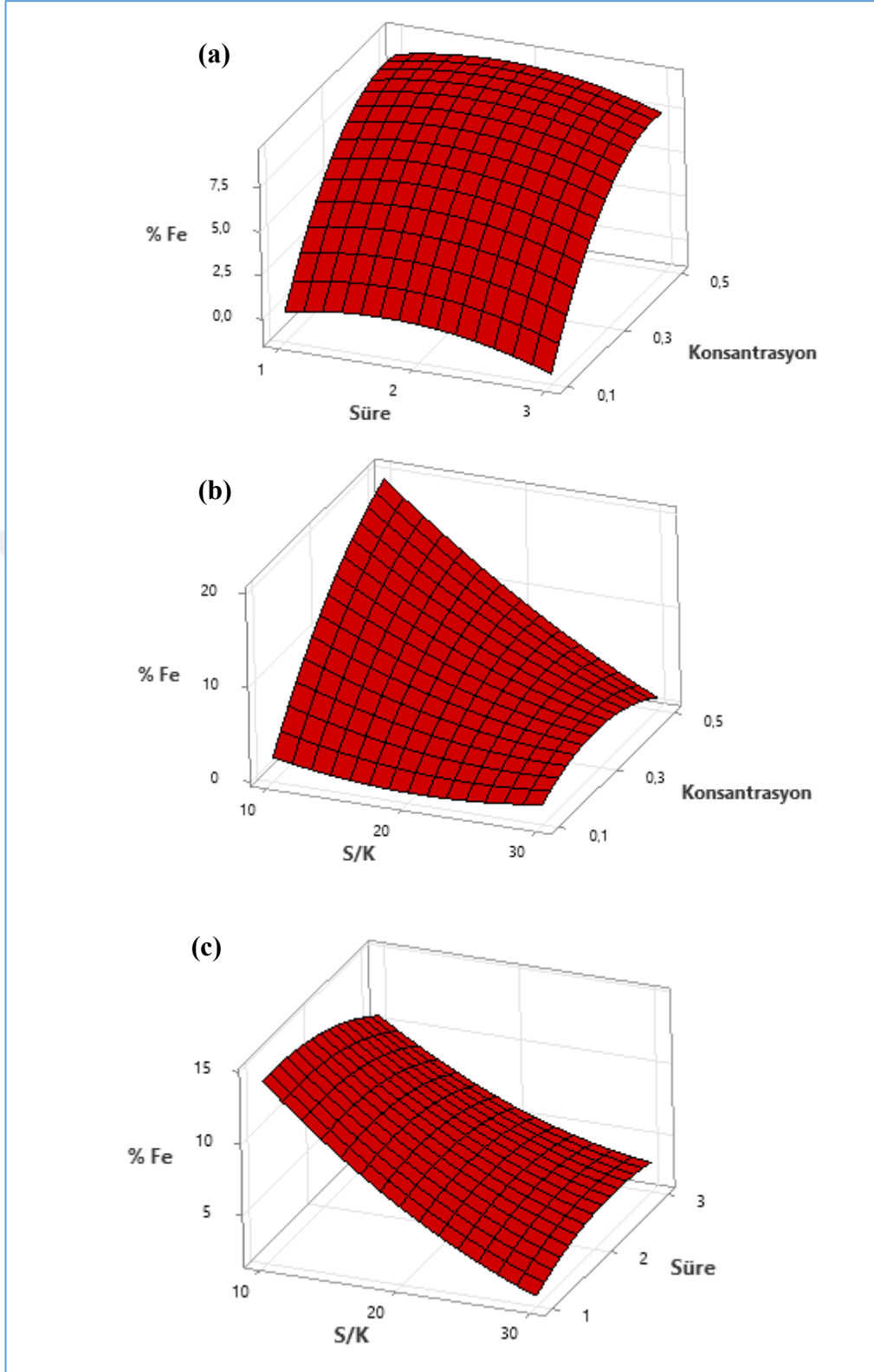
**Tablo 3.9** Demir ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 1341,76 | 149,084 | 29,70    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 973,16  | 324,385 | 64,62    | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 414,00  | 414,004 | 82,47    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 6,48    | 6,479   | 1,29     | 0,264    |
| S/K                                   | 1  | 552,67  | 552,672 | 110,09   | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 102,88  | 34,295  | 6,83     | 0,001    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 69,49   | 69,493  | 13,84    | 0,001    |
| Süre*Süre                             | 1  | 12,03   | 12,032  | 2,40     | 0,131    |
| S/K*S/K                               | 1  | 17,34   | 17,338  | 3,45     | 0,072    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 265,72  | 88,572  | 17,64    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 0,04    | 0,035   | 0,01     | 0,934    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 249,07  | 249,067 | 49,61    | 0,000    |
| Süre*S/K                              | 1  | 16,61   | 16,615  | 3,31     | 0,077    |
| Hata                                  | 35 | 175,71  | 5,020   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 33,25   | 11,083  | 2,49     | 0,078    |
| Saf Hata                              | 32 | 142,46  | 4,452   |          |          |
| Toplam                                | 44 | 1517,46 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,9099               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,8868 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Katsayılarla dayalı olarak demir ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.5'te verilmiştir. Modelde yer alan kodlanmamış bağımsız değişkenler olan  $X_1$  ( $H_2SO_4$  konsantrasyonu),  $X_2$  (süre) ve  $X_3$  (sıvı/katı oranı); demir verimi üzerindeki doğrusal, kuadratik ve etkileşimli etkileri birlikte değerlendirme imkânı sunmaktadır. Denklemden, en yüksek pozitif katsayı konsantrasyona aittir ve bu değişken demir ekstraksiyonunda belirleyici bir artış sağlamaktadır. Süre değişkeninin etkisi daha sınırlı olmakla birlikte pozitif yöndedir. Sıvı/katı oranı ise negatif katsayısı ile verimi düşürücü yönde etki etmektedir. Konsantrasyonun ikinci dereceden terimi negatif ve anlamlı bir katsayıya sahip olup, bu değişkenin etkisinin belirli bir seviyeden sonra azaldığını ya da tersine döndüğünü göstermektedir. Ayrıca, konsantrasyon ile sıvı/katı oranı arasındaki etkileşim güçlü şekilde negatif olup, bu iki değişkenin birlikte yüksek değerlerde bulunması durumunda ekstraksiyon veriminin düşebileceğine işaret etmektedir.

$$Fe = -1,85 + 103,4 \cdot X_1 + 1,21 \cdot X_2 - 0,532 \cdot X_3 - 62,6 \cdot X_1^2 - 1,042 \cdot X_2^2 - 0,01251 \cdot X_3^2 + 0,27 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,278 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,1177 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.5})$$



**Şekil 3.9** Demir ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.9’da sunulan üç boyutlu yüzey grafiklerinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, süre ve sıvı/katı oranının demir ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileşimli etkileri

görselleştirilmiştir. Şekil 3.9(a)'da  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sürenin birlikte etkisi incelendiğinde, özellikle konsantrasyon artışının demir ekstraksiyonu üzerinde belirgin bir artış sağladığı, sürenin ise bu etkiye kıyasla daha sınırlı bir katkı sunduğu görülmektedir. Yüzey eğiminin yüksek konsantrasyon seviyelerinde yataylaşması, doygunluk eğilimini işaret etmektedir.

Şekil 3.9(b),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sıvı/katı oranının ortak etkisini yansıtmaktadır. Konsantrasyon arttıkça verim yükselmekte, buna karşın S/K oranındaki artış demir ekstraksiyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle düşük S/K değerleri ile yüksek konsantrasyonun bir araya gelmesi, verimin maksimum seviyelere ulaşmasında kritik rol oynamaktadır.

Şekil 3.9(c)'de süre ile S/K oranının etkileşimi değerlendirildiğinde, sürenin etkisinin nispeten sınırlı kaldığı, ancak artan S/K oranının verimde belirgin bir düşüşe yol açtığı anlaşılmaktadır. Bu grafikte elde edilen maksimum verim değerleri diğer yüzeylere kıyasla daha yüksektir ve yaklaşık %20 düzeyine ulaşmaktadır.

Tablo 3.10'da verilen varyans analizine göre, model genel olarak istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Doğrusal etkiler değerlendirildiğinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı, alüminyum ekstraksiyon verimi üzerinde güçlü ve istatistiksel olarak anlamlı katkılar sağlamaktadır ( $p < 0,001$ ); buna karşılık süre değişkeninin etkisi anlamlılık taşımamaktadır ( $p = 0,929$ ). Kuadratik terimler içerisinde, konsantrasyonun ve S/K oranının ikinci dereceden etkileri anlamlı bulunmuş ( $p < 0,001$  ve  $p = 0,004$ ), buna karşın sürenin etkisi anlamlı değildir ( $p = 0,954$ ). İkili etkileşim terimlerine bakıldığında, yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim anlamlı çıkmış ( $p < 0,001$ ); diğer iki etkileşim (konsantrasyon  $\times$  süre, süre  $\times$  S/K) anlamlılık göstermemiştir. Modelin genel açıklayıcılığı yüksektir; toplam varyansın %88,32'si açıklanmakta olup, düzeltilmiş  $R^2$  değeri %85,32 ile modelin güvenilirliğini desteklemektedir.

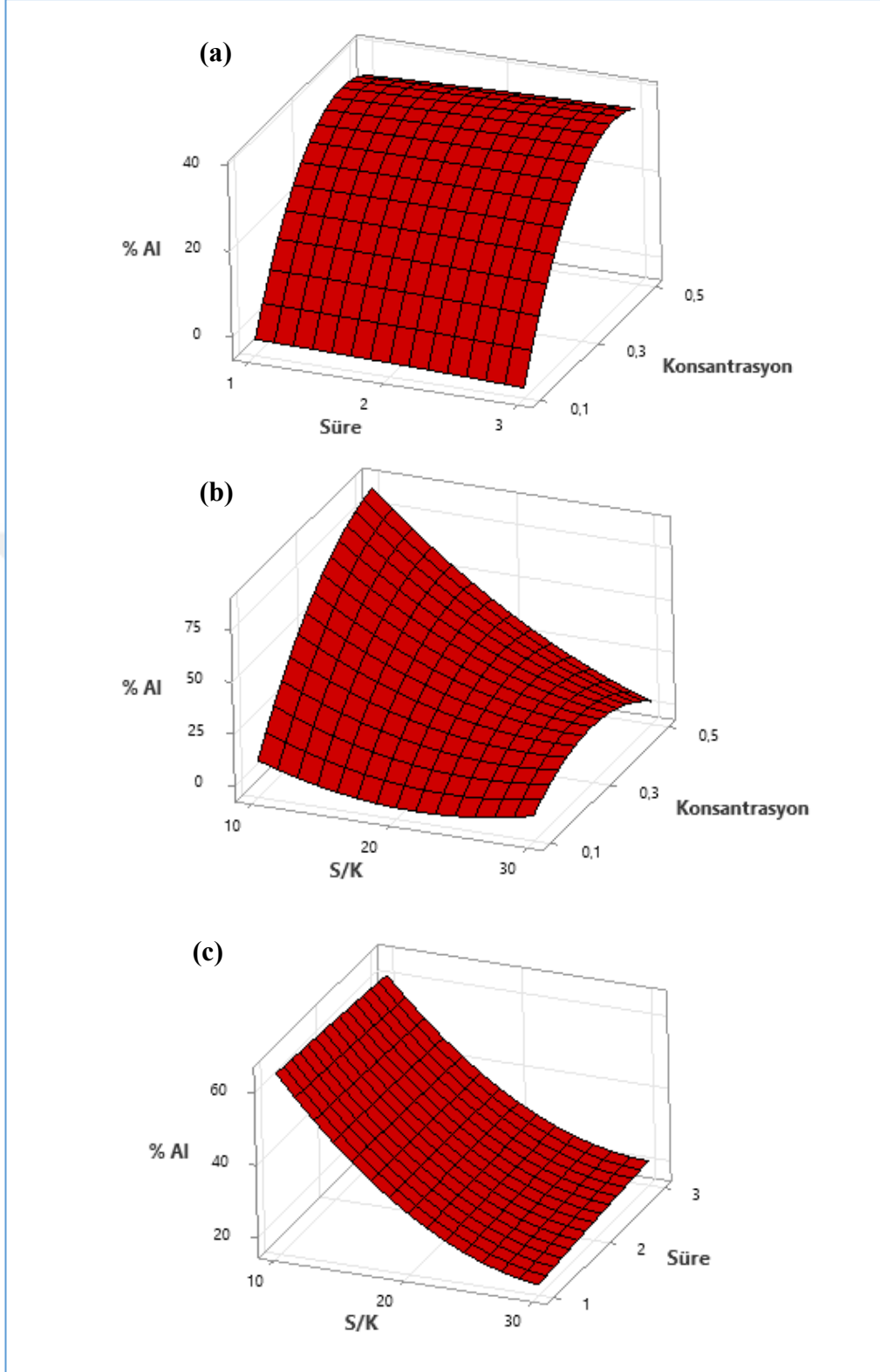
**Tablo 3.10** Alüminyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 27711,4 | 3079,0  | 29,40    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 19537,5 | 6512,5  | 62,19    | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 8124,3  | 8124,3  | 77,59    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 0,8     | 0,8     | 0,01     | 0,929    |
| S/K                                   | 1  | 11412,3 | 11412,3 | 108,99   | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 3833,1  | 1277,7  | 12,20    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 2561,9  | 2561,9  | 24,47    | 0,000    |
| Süre*Süre                             | 1  | 0,3     | 0,3     | 0,00     | 0,954    |
| S/K*S/K                               | 1  | 1001,5  | 1001,5  | 9,56     | 0,004    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 4340,8  | 1446,9  | 13,82    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 9,2     | 9,2     | 0,09     | 0,769    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 4294,5  | 4294,5  | 41,01    | 0,000    |
| Süre*S/K                              | 1  | 37,2    | 37,2    | 0,35     | 0,555    |
| Hata                                  | 35 | 3665,0  | 104,7   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 1492,2  | 497,4   | 7,33     | 0,001    |
| Saf Hata                              | 32 | 2172,8  | 67,9    |          |          |
| Toplam                                | 44 | 31376,4 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,8832               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,8532 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Katsayılarla dayalı olarak alüminyum ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.6'da verilmiştir. Model, kodlanmamış bağımsız değişkenler olan  $X_1$  ( $H_2SO_4$  konsantrasyonu),  $X_2$  (süre) ve  $X_3$  (sıvı/katı oranı) üzerinden alüminyum veriminin davranışını çok yönlü olarak değerlendirmektedir. Denklemden, açık ara en yüksek pozitif katsayının  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna ait olması, bu değişkenin alüminyum çözünmesi üzerindeki baskın etkisini ortaya koymaktadır. Buna karşın, hem süre hem de S/K oranı negatif doğrusal katsayılarıyla ekstraksiyon verimini sınırlandırıcı yönde etki etmektedir. Konsantrasyonun ikinci dereceden terimi negatif olup, yüksek konsantrasyon düzeylerinde doygunluk veya verimde azalma eğiliminin görülebileceğini göstermektedir. Etkileşim terimleri açısından bakıldığında, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki negatif etkileşim, bu iki değişkenin birlikte yüksek değerlere ulaşması durumunda verimin düşebileceğine işaret etmektedir.

$$\% Al = 3,2 + 500,5 \cdot X_1 - 3,9 \cdot X_2 - 3,50 \cdot X_3 - 380,2 \cdot X_1^2 - 0,18 \cdot X_2^2 + 0,0951 \cdot X_3^2 + 4,4 \cdot X_1 \cdot X_2 - 9,46 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,176 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.6})$$



**Şekil 3.10** Alüminyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.10'da sunulan üç boyutlu yüzey grafiklerinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, süre ve sıvı/katı (S/K) oranı değişkenlerinin alüminyum ekstraksiyonu üzerindeki

karşılıklı etkileri görselleştirilmiştir. Şekil 3.10(a),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve süre parametrelerinin birlikte etkisini göstermektedir. Bu yüzeyde özellikle konsantrasyonun artışıyla birlikte alüminyum ekstraksiyon veriminin anlamlı bir biçimde yükseldiği, ancak bu artışın yüksek konsantrasyon düzeylerinde doygunluk eğilimine girdiği gözlemlenmektedir. Süre değişkeni ise eğim açısından daha az etkili olup, yüzey boyunca belirgin bir yönelim sergilememektedir. Bu durum, sürenin tek başına anlamlı katkı sunmadığını gösteren varyans analizi bulgularıyla da örtüşmektedir.

Şekil 3.10(b)'de yer alan  $H_2SO_4$  konsantrasyonu–S/K etkileşim yüzeyi, alüminyum ekstraksiyon veriminin yüksek konsantrasyon ve düşük S/K oranı kombinasyonlarında maksimum değerlere ulaştığını göstermektedir. S/K oranındaki artış, özellikle düşük konsantrasyon seviyelerinde ekstraksiyon verimini belirgin biçimde azaltmakta olup, bu durum negatif yönlü bir eğimle yüzeye yansımaktadır. Eğriliğin belirgin olduğu bu yüzey, konsantrasyon ve S/K oranı arasında anlamlı bir etkileşim bulunduğunu işaret etmektedir.

Şekil 3.10(c)'de ise süre ile S/K oranının birlikte etkisi değerlendirilmiştir. Grafik genel olarak S/K oranındaki artışın alüminyum verimini düşürücü yönde etkilediğini göstermekte, sürenin ise bu düşüşü anlamlı ölçüde değiştirmediği izlenimini vermektedir. Üç grafik birlikte ele alındığında, alüminyum ekstraksiyonunun özellikle yüksek  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve düşük sıvı/katı oranı koşullarında en yüksek değerlere ulaşabildiği anlaşılmaktadır. Maksimum verim seviyeleri grafiğe bağlı olarak yaklaşık %70–80 aralığında yoğunlaşmaktadır.

Tablo 3.11'de sunulan varyans analizine göre, modelin genel olarak istatistiksel açıdan anlamlı olduğu görülmektedir ( $p < 0,001$ ). Doğrusal etkiler içerisinde konsantrasyon ve sıvı/katı oranı, sodyum ekstraksiyonunu anlamlı düzeyde etkilerken ( $p < 0,001$ ), süre değişkeni anlamlı bir katkı göstermemiştir ( $p = 0,522$ ). Kuadratik terimlerin tümü istatistiksel olarak anlamlı bulunmuş olup, özellikle S/K oranı ve konsantrasyonun ikinci dereceden etkileri oldukça belirgindir ( $p < 0,001$ ). Etkileşim terimlerinden yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki ilişki anlamlı çıkmıştır ( $p = 0,004$ ). Model, varyansın yaklaşık %81,5'ini açıklamakta olup, düzeltilmiş  $R^2$  değeri %76,72 ile sınırlı fakat kabul edilebilir bir uyum göstermektedir.

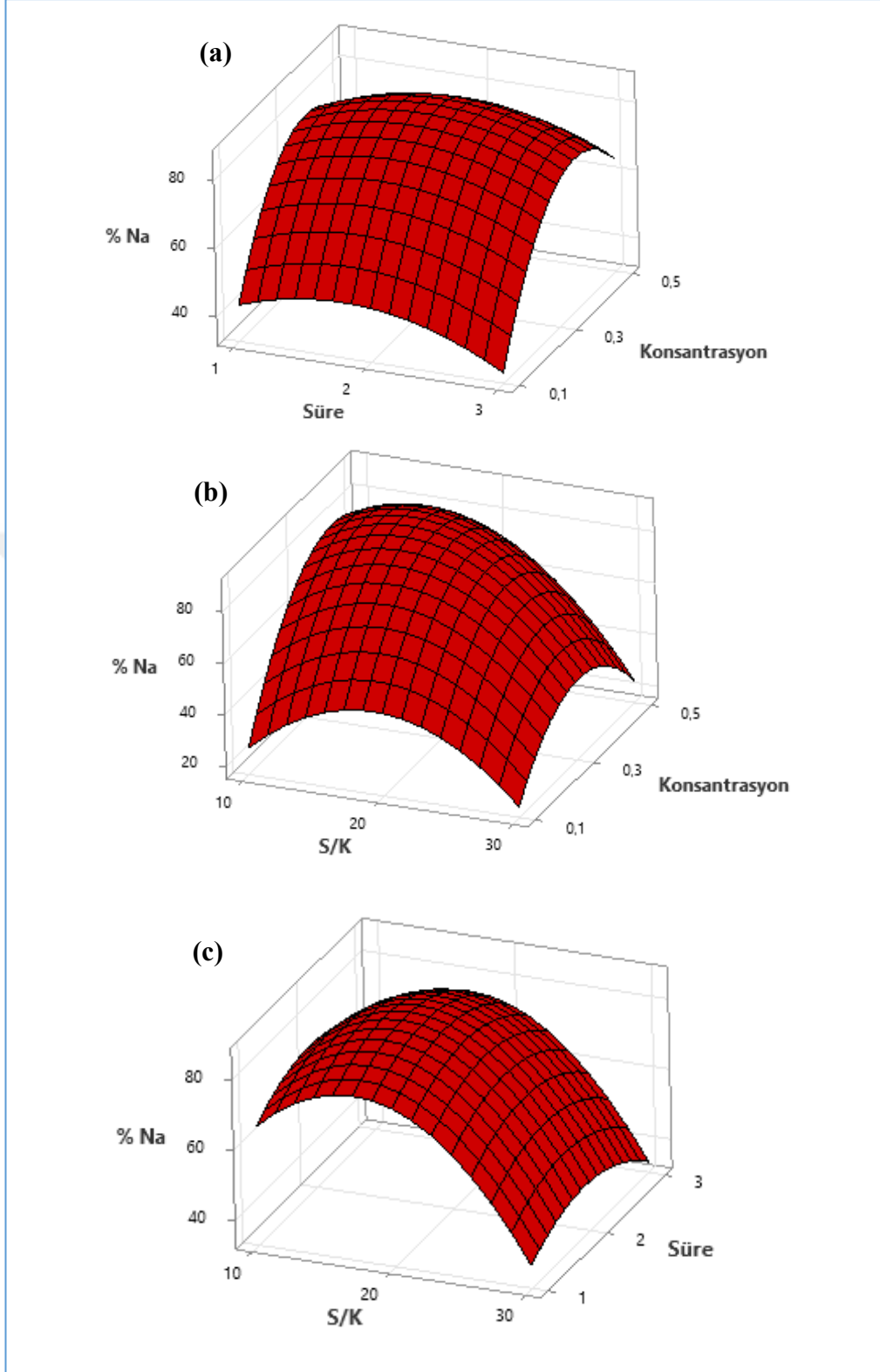
**Tablo 3.11** Sodyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 22595,3 | 2510,59 | 17,12    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 8589,3  | 2863,08 | 19,52    | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 3961,4  | 3961,45 | 27,01    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 61,3    | 61,33   | 0,42     | 0,522    |
| S/K                                   | 1  | 4566,5  | 4566,47 | 31,13    | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 12579,4 | 4193,14 | 28,59    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 6356,3  | 6356,31 | 43,33    | 0,000    |
| Süre*Süre                             | 1  | 898,7   | 898,72  | 6,13     | 0,018    |
| S/K*S/K                               | 1  | 6822,1  | 6822,06 | 46,51    | 0,000    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 1426,6  | 475,55  | 3,24     | 0,034    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 61,4    | 61,38   | 0,42     | 0,522    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 1365,1  | 1365,06 | 9,31     | 0,004    |
| Süre*S/K                              | 1  | 0,2     | 0,20    | 0,00     | 0,971    |
| Hata                                  | 35 | 5133,8  | 146,68  |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 1151,0  | 383,66  | 3,08     | 0,041    |
| Saf Hata                              | 32 | 3982,9  | 124,46  |          |          |
| Toplam                                | 44 | 27729,2 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,8149               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,7672 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Sodyum ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.7’de sunulmuştur. Kodlanmamış değişkenler olan  $X_1$  ( $H_2SO_4$  konsantrasyonu),  $X_2$  (süre) ve  $X_3$  (sıvı/katı oranı) üzerinden kurulan modelde, en yüksek pozitif etki  $H_2SO_4$  konsantrasyonu katsayısında gözlenmiş ve sodyum ekstraksiyon veriminin bu parametre ile doğrudan arttığı belirlenmiştir. Süre ve S/K oranı da doğrusal olarak pozitif etkiler göstermekte, ancak bu etkiler daha sınırlı kalmaktadır. Konsantrasyonun ikinci dereceden teriminin yüksek negatif katsayısı, bu parametrede bir eşik değer sonrası verimin azaldığını göstermektedir. Ayrıca, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki negatif etkileşim dikkat çekmekte olup, bu iki değişkenin birlikte yüksek seviyelerde bulunmasının verimi olumsuz yönde etkilediği anlaşılmaktadır.

$$\% Na = -119,2 + 507,6 \cdot X_1 + 31,3 \cdot X_2 + 10,17 \cdot X_3 - 598,9 \cdot X_1^2 - 9,01 \cdot X_2^2 - 0,2482 \cdot X_3^2 + 11,3 \cdot X_1 \cdot X_2 - 5,33 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,013 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.7})$$



**Şekil 3.11** Sodyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.11'de,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, süre ve sıvı/katı oranı parametrelerinin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki ikili etkileşimlerini gösteren üç boyutlu yüzey grafiklerine yer verilmiştir.

Şekil 3.11(a),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve süre parametrelerinin sodyum ekstraksiyonuna etkisini göstermektedir. Konsantrasyonun artışı verimde belirgin bir yükselişe yol açmakta, ancak yüksek düzeylerde bu artışın yavaşladığı ve yüzeyin yataylaştığı görülmektedir. Sürenin etkisi görece daha zayıf olsa da verimin hem düşük hem de yüksek sürelerde azaldığı; orta düzey sürelerde ise yükseldiği dikkat çekmektedir. Bu yapı, her iki değişkenin de kuadratik etkisinin grafik üzerinde görsel olarak yansımalarıdır.

Şekil 3.11(b),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sıvı/katı (S/K) oranının ortak etkisini göstermektedir. Grafik yüzeyinde, her iki değişkenin orta düzeylerde bulunduğu bölgelerde verimin en yüksek değerlere ulaştığı gözlemlenmektedir. S/K oranındaki artış, özellikle düşük konsantrasyon düzeylerinde verimi düşürücü yönde etkili olmakta, ancak bu etki yüksek konsantrasyonlarda kısmen dengelenmektedir. Buradaki yüzey şekli, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki anlamlı etkileşim terimini ve her iki parametrenin ikinci dereceden katkılarını doğrular niteliktedir.

Şekil 3.11(c), süre ile S/K oranı değişkenlerinin etkileşimini göstermektedir. Her iki değişkenin de uç değerlerinde verim düşerken, orta düzeylerde verimin belirgin şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Bu, klasik bir tepe noktası etkisi yaratmakta ve hem süre hem de S/K oranının kuadratik etkisinin modelde istatistiksel olarak anlamlı bulunmasıyla tutarlılık göstermektedir.

Üç grafik birlikte değerlendirildiğinde, sodyum ekstraksiyon veriminin her üç değişkenin orta seviyelerinde yükseldiği ve uç değerlerde azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu durum, modelde konsantrasyon<sup>2</sup> ( $p < 0.001$ ), süre<sup>2</sup> ( $p = 0.018$ ) ve S/K<sup>2</sup> ( $p < 0.001$ ) terimlerinin anlamlı bulunmasıyla açıklanabilir. Maksimum verim ise grafiklere göre yaklaşık %80–85 düzeyinde yoğunlaşmaktadır.

Tablo 3.12’de sunulan varyans analizine göre modelin genel olarak anlamlı olduğu görülmektedir ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler arasında  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve özellikle S/K oranı değişkeni silisyum ekstraksiyonu üzerinde güçlü ve anlamlı etkiler göstermektedir ( $p < 0,001$ ), buna karşın süre değişkeni anlamlı bulunmamıştır ( $p = 0,394$ ). Kuadratik terimlerin tamamı istatistiksel olarak anlamlı çıkmış olup ( $p \leq 0,05$ ), özellikle S/K oranının ikinci dereceden etkisi ( $p < 0,001$ ) oldukça baskındır. Etkileşim terimlerinden ise yalnızca konsantrasyon  $\times$  S/K

ilişkisi anlamlı bulunmuş ( $p < 0,001$ ), bu iki değişkenin birlikte etkili olduğu koşullarda verimin değiştiğini ortaya koymuştur. Modelin açıklayıcılığı yüksektir;  $R^2$  değeri %87,53, düzeltilmiş  $R^2$  ise %84,32 olup, deneysel verilerle güçlü bir uyum sergilemektedir.

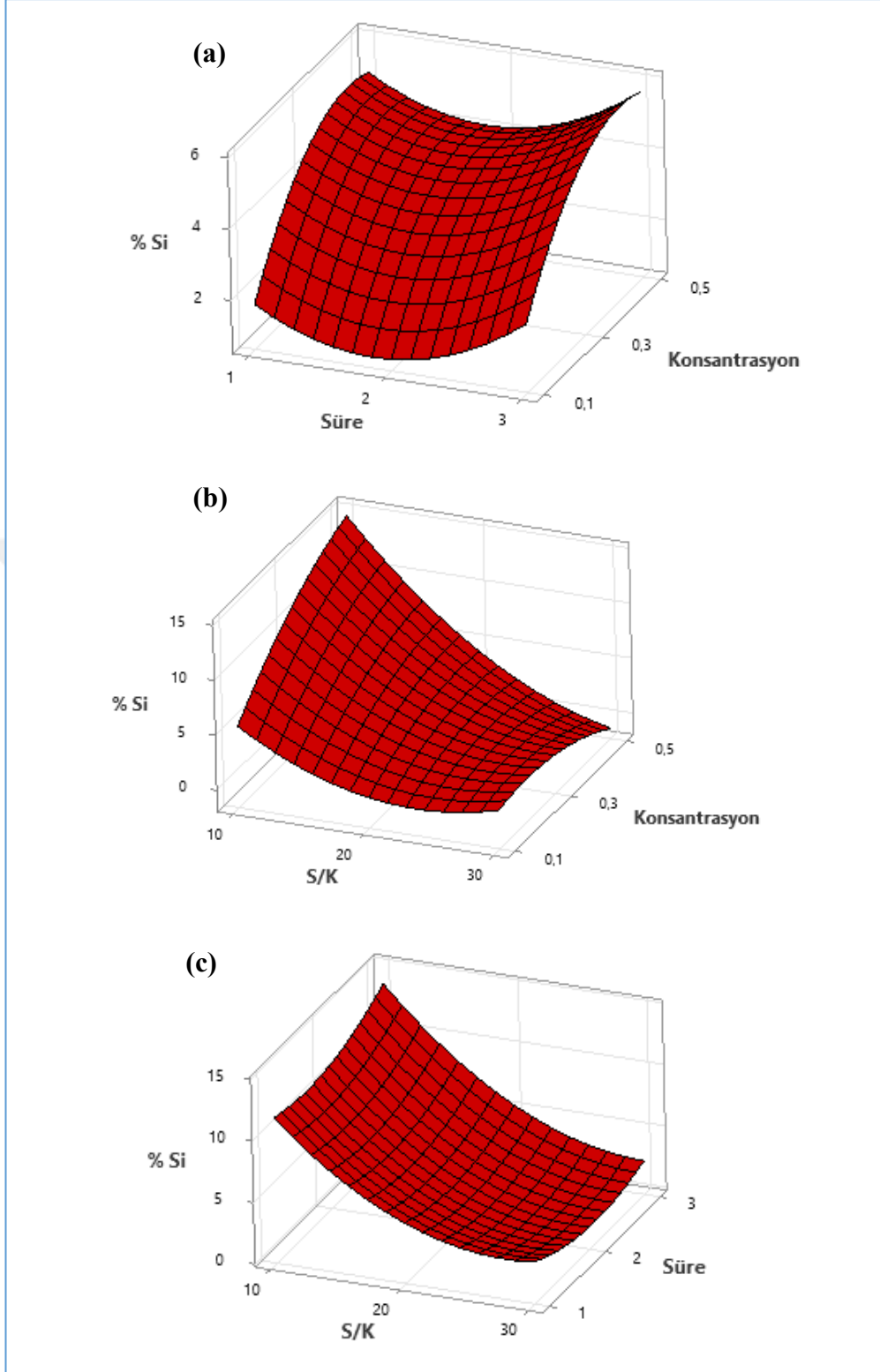
**Tablo 3.12** Silisyum ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                       | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                        | 9  | 861,757 | 95,751  | 27,30    | 0,000    |
| Doğrusal                     | 3  | 634,183 | 211,394 | 60,27    | 0,000    |
| Konsantrasyon                | 1  | 63,831  | 63,831  | 18,20    | 0,000    |
| Süre                         | 1  | 2,607   | 2,607   | 0,74     | 0,394    |
| S/K                          | 1  | 567,746 | 567,746 | 161,87   | 0,000    |
| Kuadratik                    | 3  | 119,082 | 39,694  | 11,32    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon  | 1  | 17,968  | 17,968  | 5,12     | 0,030    |
| Süre*Süre                    | 1  | 17,835  | 17,835  | 5,08     | 0,030    |
| S/K*S/K                      | 1  | 79,394  | 79,394  | 22,64    | 0,000    |
| İkili Etkileşim              | 3  | 108,491 | 36,164  | 10,31    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre           | 1  | 0,000   | 0,000   | 0,00     | 0,996    |
| Konsantrasyon*S/K            | 1  | 103,077 | 103,077 | 29,39    | 0,000    |
| Süre*S/K                     | 1  | 5,414   | 5,414   | 1,54     | 0,222    |
| Hata                         | 35 | 122,760 | 3,507   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu            | 3  | 77,484  | 25,828  | 18,25    | 0,000    |
| Saf Hata                     | 32 | 45,276  | 1,415   |          |          |
| Toplam                       | 44 | 984,517 |         |          |          |
| $R^2$ : 0,8753               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – $R^2$ : 0,8432 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Silisyum ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.8'de verilmiştir. Modelde en yüksek pozitif katsayı  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna aittir. Süre ve sıvı/katı oranı negatif doğrusal katsayılarıyla verimi sınırlandırıcı yönde etki göstermektedir. Konsantrasyonun ikinci dereceden teriminin negatif olması, yüksek seviyelerde verimin azalma eğilimi gösterebileceğini işaret ederken; süre ve S/K oranının ikinci dereceden terimleri pozitif etkilerle modelde yer almaktadır. Ayrıca, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki negatif etkileşim dikkat çekicidir ve bu iki değişkenin birlikte yüksek seviyelerde bulunmasının verimi olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir.

$$\% Si = 11,79 + 56,6 \cdot X_1 - 3,40 \cdot X_2 - 0,983 \cdot X_3 - 31,8 \cdot X_1^2 + 1,269 \cdot X_2^2 + 0,02677 \cdot X_3^2 - 0,01 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,465 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,0672 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.8})$$



**Şekil 3.12** Silisyum ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.12'de, silisyum ekstraksiyon veriminin deneysel koşullara bağlı olarak nasıl değiştiği üç boyutlu yüzey grafiklerinde görselleştirilmiştir. Şekil 3.12(a)'da

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile süre parametrelerinin birlikte etkisi gösterilmektedir. Konsantrasyon arttıkça Si ekstraksiyon verimi artış göstermekte, süre değişkeni ise orta değerlerden uç değerlere gidildikçe verimi daha da yükseltmektedir.

Şekil 3.12(b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile sıvı/katı oranı değişkenlerinin ortak etkisini yansıtmaktadır. En yüksek Si ekstraksiyon verimi, düşük S/K oranları ile yüksek konsantrasyon değerlerinin birlikte bulunduğu bölgelerde gözlemlenmiştir. S/K oranı arttıkça verimde azalma eğilimi gözlenmektedir.

Şekil 3.12(c) ise süre ve S/K oranının birlikte etkisini ortaya koymaktadır. Burada da açıkça görüldüğü üzere, düşük sıvı/katı oranlarında ekstraksiyon verimi daha yüksek gerçekleşmiş; süre değişkeninin etkisi ise kısıtlı düzeyde kalmıştır. Özellikle S/K oranının 10–15 aralığında kaldığı bölgelerde maksimum Si verimi elde edilmiştir.

Tablo 3.13'te verilen varyans analizine göre mangan ekstraksiyonuna ilişkin model istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Doğrusal etkiler arasında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı ekstraksiyon verimi üzerinde güçlü ve anlamlı etkiler göstermektedir ( $p < 0,001$ ), buna karşılık süre değişkeni model açısından anlamlı değildir ( $p = 0,336$ ). Kuadratik terimlerden yalnızca konsantrasyonun ikinci dereceden etkisi istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p = 0,003$ ), diğer iki kuadratik terim anlamlılık eşiğinin üzerinde kalmıştır. Etkileşim terimlerinden ise yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki ilişki anlamlı çıkmıştır ( $p < 0,001$ ), bu da iki parametrenin birlikte verim üzerinde kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Modelin açıklayıcılığı orta-yüksek düzeydedir;  $R^2 = 0,7917$  ve düzeltilmiş  $R^2 = 0,7382$  olup, modelin verileri anlamlı ölçüde temsil ettiğini göstermektedir.

Mangan ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.9'da sunulmuştur. Denkleminde yer alan katsayılar göre, en belirgin pozitif etki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonuna ait olup, bu değişken mangan çözünürlüğünü artıran başlıca parametre olarak öne çıkmaktadır. Süre negatif doğrusal etkisiyle verimi sınırlayıcı yönde rol oynarken, sıvı/katı oranı zayıf bir pozitif etki göstermektedir. Konsantrasyonun ikinci dereceden teriminin negatif olması, yüksek seviyelerde doygunluk veya azalma eğilimine işaret etmektedir. Ayrıca, konsantrasyon ile sıvı/katı oranı arasındaki etkileşim belirgin şekilde negatiftir; bu da iki değişkenin

birlikte yüksek değerlere ulaşması durumunda verimin düşebileceğini göstermektedir.

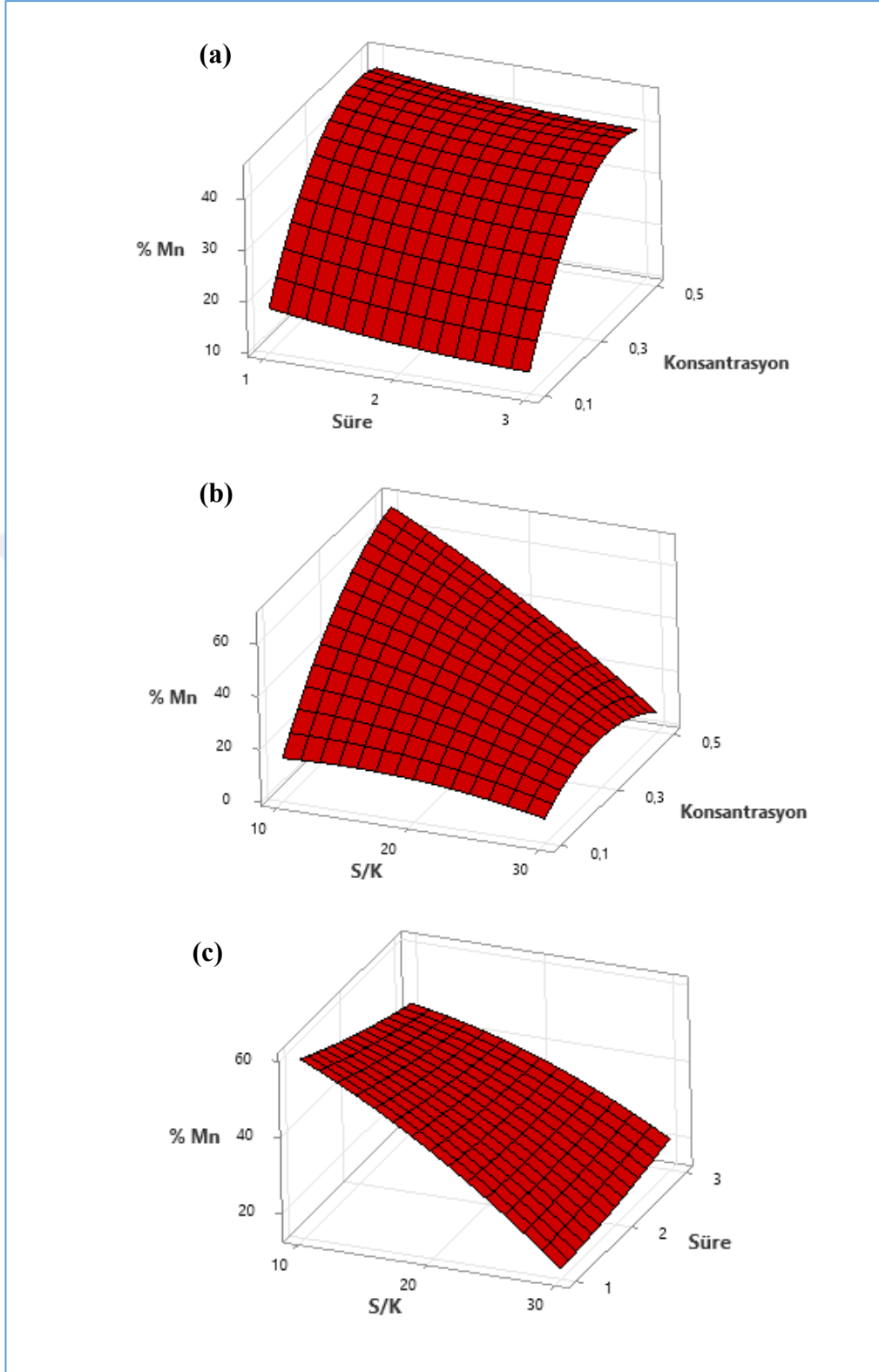
$$\% \text{ Mn} = 3,1 + 351,6 \cdot X_1 - 15,3 \cdot X_2 + 0,72 \cdot X_3 - 252,9 \cdot X_1^2 + 0,83 \cdot X_2^2 - 0,0342 \cdot X_3^2 + 0,5 \cdot X_1 \cdot X_2 - 6,84 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,488 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.9})$$

**Tablo 3.13** Mangan ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 14981,6 | 1664,62 | 14,78    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 11198,6 | 3732,87 | 33,15    | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 3920,9  | 3920,90 | 34,82    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 107,2   | 107,19  | 0,95     | 0,336    |
| S/K                                   | 1  | 7170,5  | 7170,51 | 63,68    | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 1247,9  | 415,96  | 3,69     | 0,021    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 1133,9  | 1133,94 | 10,07    | 0,003    |
| Süre*Süre                             | 1  | 7,6     | 7,61    | 0,07     | 0,796    |
| S/K*S/K                               | 1  | 129,6   | 129,64  | 1,15     | 0,291    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 2535,1  | 845,02  | 7,50     | 0,001    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 0,1     | 0,11    | 0,00     | 0,975    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 2249,0  | 2248,99 | 19,97    | 0,000    |
| Süre*S/K                              | 1  | 286,0   | 285,97  | 2,54     | 0,120    |
| Hata                                  | 35 | 3940,8  | 112,59  |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 648,1   | 216,03  | 2,10     | 0,120    |
| Saf Hata                              | 32 | 3292,7  | 102,90  |          |          |
| Toplam                                | 44 | 18922,4 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,7917               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,7382 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Şekil 3.13'de, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, süre ve sıvı/katı oranı parametrelerinin mangan ekstraksiyonu üzerindeki ikili etkileşimlerini gösteren üç boyutlu yüzey grafiklerine yer verilmiştir. Şekil 3.13(a)'da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile sürenin birlikte etkisi değerlendirilmiştir. Grafik yüzeyine bakıldığında, konsantrasyonun artışı mangan ekstraksiyon verimini belirgin şekilde artırmakta, özellikle düşük ve orta süre değerlerinde bu artış daha keskin görünmektedir. Süre parametresi ise genel olarak daha yatay bir etki profili çizmekte ve yüksek süre değerlerinde verimde gözle görülür bir değişim yaratmamaktadır. Konsantrasyonun yüksek seviyelerinde yüzeyin yataylaşması, sistemin doygunluğa ulaşma eğilimini göstermektedir.



**Şekil 3.13** Mangane ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.13(b),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sıvı/katı (S/K) oranının ortak etkisini göstermektedir. Konsantrasyonun artışı tek başına verimde güçlü bir yükseliş

sağlarken, S/K oranındaki artış bu yükselişi kısmen sınırlamaktadır. Özellikle düşük S/K oranlarında yüksek konsantrasyonla elde edilen yüksek verim seviyeleri dikkat çekicidir. Yüzeydeki eğimin azalması, yüksek değerlerin bir araya geldiği bölgelerde doygunluğun başladığını işaret etmektedir.

Şekil 3.13(c)'de süre ve S/K oranı arasındaki etkileşim sunulmaktadır. Süre değişkeni genel olarak düşük etki gösterirken, artan S/K oranı verimde belirgin bir azalışa yol açmaktadır. Yüzey grafiği oldukça eğimli bir yapı sergilemekte, bu da S/K oranının mangan ekstraksiyonu üzerinde baskın bir sınırlayıcı faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle düşük S/K oranlarında tutulan süre düzeyine bağlı olmaksızın verim yüksek kalmakta; buna karşın S/K oranı arttıkça ekstraksiyon performansında istikrarlı bir düşüş gözlenmektedir.

**Tablo 3.14** Arsenik ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 34142,8 | 3793,6  | 39,03    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 32219,8 | 10739,9 | 110,50   | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 1568,9  | 1568,9  | 16,14    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 137,6   | 137,6   | 1,42     | 0,242    |
| S/K                                   | 1  | 30513,3 | 30513,3 | 313,93   | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 1466,9  | 489,0   | 5,03     | 0,005    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 1083,8  | 1083,8  | 11,15    | 0,002    |
| Süre*Süre                             | 1  | 105,2   | 105,2   | 1,08     | 0,305    |
| S/K*S/K                               | 1  | 218,9   | 218,9   | 2,25     | 0,142    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 456,1   | 152,0   | 1,56     | 0,215    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 93,7    | 93,7    | 0,96     | 0,333    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 352,3   | 352,3   | 3,62     | 0,065    |
| Süre*S/K                              | 1  | 10,0    | 10,0    | 0,10     | 0,750    |
| Hata                                  | 35 | 3401,9  | 97,2    |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 136,4   | 45,5    | 0,45     | 0,722    |
| Saf Hata                              | 32 | 3265,5  | 102,0   |          |          |
| Toplam                                | 44 | 37544,8 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,9094               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,8861 |    |         |         |          |          |

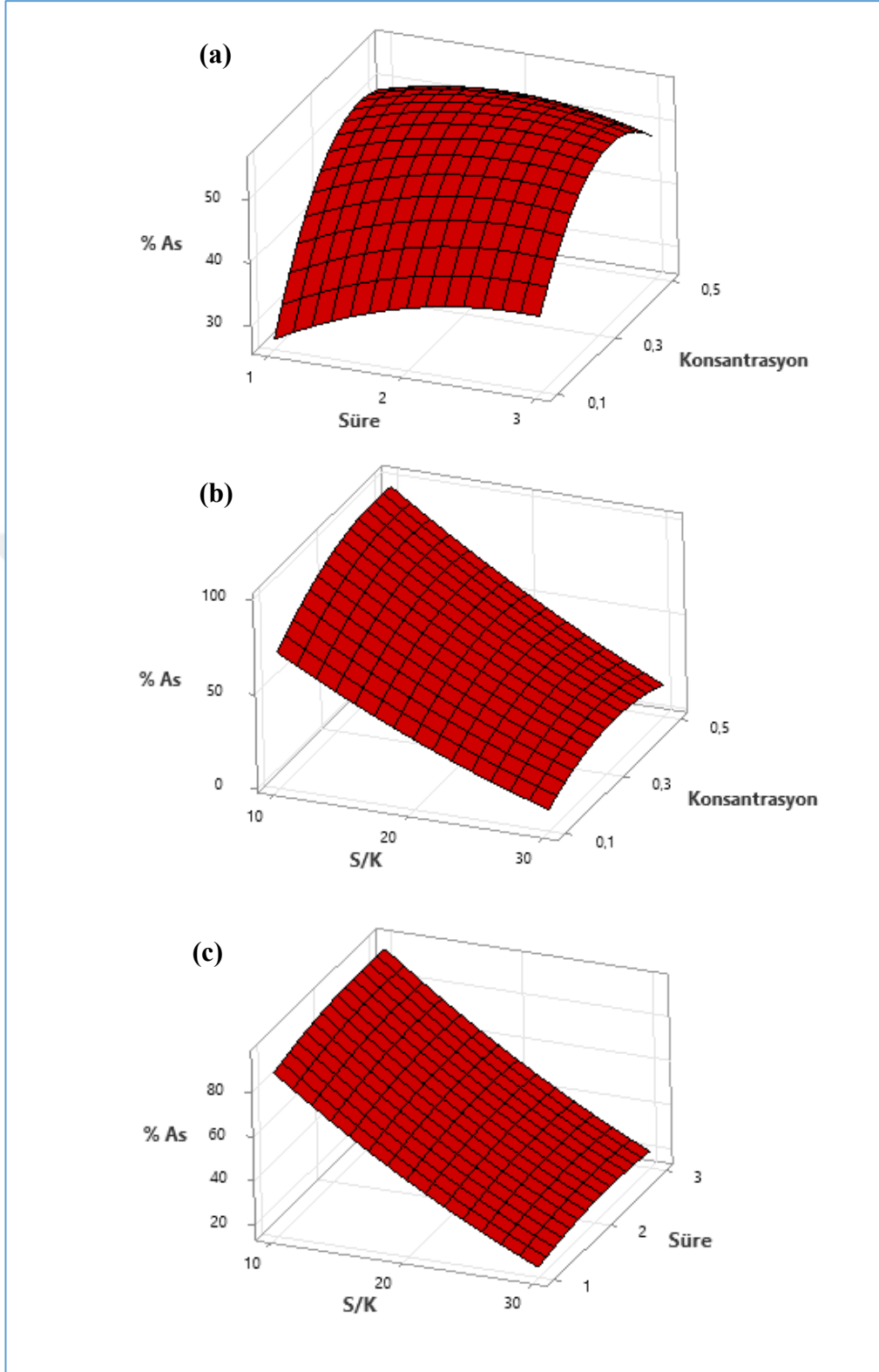
SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Tablo 3.14’te sunulan varyans analizine göre arsenik ekstraksiyonuna ilişkin modelin istatistiksel olarak oldukça anlamlı olduğu görülmektedir ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler arasında sıvı/katı oranı ve konsantrasyon değişkeni anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ); buna karşın süre parametresi model açısından anlamlılık eşiğini geçememiştir ( $p = 0,242$ ). Kuadratik terimlerden yalnızca konsantrasyonun ikinci dereceden etkisi anlamlıdır ( $p = 0,002$ ); süre ve S/K oranının kuadratik terimleri istatistiksel olarak anlamlı değildir. Etkileşim terimlerinin tamamı modelde anlamlılık göstermemektedir ( $p > 0,05$ ), ancak konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim sınır değere yakın bir düzeyde kalmıştır ( $p = 0,065$ ), dolayısıyla bu ikili etkileşim zayıf düzeyde bir etki yaratıyor olabilir. Modelin genel açıklayıcılığı oldukça yüksektir;  $R^2$  değeri %90,94, düzeltilmiş  $R^2$  ise %88,61 olup, model deneysel verilerin büyük bir kısmını başarıyla temsil etmektedir.

Arsenik ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.10’da sunulmuştur. Denkleme göre, en yüksek pozitif etki  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna ait olup, bu değişken arsenik ekstraksiyonunu artıran başlıca faktör olarak öne çıkmaktadır. Süre parametresi de pozitif bir etki göstermekte ancak etkisi konsantrasyona kıyasla daha sınırlıdır. Sıvı/katı oranı ise negatif doğrusal katsayısı ile arsenik ekstraksiyonunu azaltıcı yönde bir rol üstlenmektedir. Modeldeki kuadratik terimler incelendiğinde, özellikle  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun ikinci dereceden terimi yüksek düzeyde negatif bir katsayıya sahiptir; bu durum konsantrasyonun belirli bir eşiğin üzerine çıkması durumunda verimin azalma eğilimine girebileceğini göstermektedir.

Süre ve S/K oranına ait ikinci dereceden terimler ise oldukça küçük katsayılarla sahiptir ve modelde düşük etkili olarak yer almaktadır. İkili etkileşimler açısından değerlendirildiğinde; konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim anlamlı bir negatif katsayı ile modelde yer almakta, bu da iki parametrenin aynı anda yüksek seviyelerde bulunmasının verimi azaltabileceğini göstermektedir.

$$\begin{aligned} \% As = & 62,8 + 270,9 \cdot X_1 + 20,7 \cdot X_2 - 4,35 \cdot X_3 - 247,3 \cdot X_1^2 - 3,08 \cdot X_2^2 \\ & + 0,0445 \cdot X_3^2 - 14,0 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,71 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,091 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (\text{Eş. 3.10})$$



**Şekil 3.14** Arsenik ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.14'te, arsenik ekstraksiyon veriminin farklı işlem parametreleri altındaki değişimi üç boyutlu yüzey grafiklerinde görselleştirilmiştir.

Şekil 3.14(a),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sürenin birlikte etkisini göstermektedir. Konsantrasyonun artışı arsenik ekstraksiyon verimini belirli bir noktaya kadar artırmakta, ancak daha yüksek düzeylerde verim azalmaya başlamaktadır. Bu durum, konsantrasyonun ikinci dereceden etkisini yansıtmaktadır. Süre parametresi ise genel olarak sınırlı bir etki göstermekte olup, özellikle düşük ve orta süre değerlerinde verim nispeten daha yüksektir. Süre uzadıkça verimde kayda değer bir iyileşme gözlenmemektedir.

Şekil 3.14(b)'de  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sıvı/katı (S/K) oranının ortak etkisi sunulmaktadır. Konsantrasyonun artışı, düşük S/K oranlarında yüksek arsenik ekstraksiyon verimleri sağlamaktadır. Ancak S/K oranı arttıkça bu etkinin zayıfladığı ve verimin düştüğü gözlemlenmektedir. Özellikle yüksek konsantrasyon ve yüksek S/K oranının birlikte bulunduğu bölgelerde verimin arttığı görülmektedir.

Şekil 3.14(c), süre ile S/K oranının etkileşimini ortaya koymaktadır. Süre parametresi genel olarak düşük etkilidir; ekstraksiyon verimi esas olarak S/K oranındaki değişimden etkilenmektedir. Artan S/K oranı, süre değerinden bağımsız olarak verimde istikrarlı bir azalmaya yol açmaktadır. Bu yapı, S/K oranının arsenik ekstraksiyonu üzerindeki baskın sınırlayıcı etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 3.15'te sunulan varyans analizine göre krom ekstraksiyonuna ilişkin modelin genel olarak istatistiksel açıdan oldukça anlamlı olduğu görülmektedir ( $p < 0,001$ ). Doğrusal etkiler içerisinde  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve özellikle sıvı/katı (S/K) oranı değişkeni krom ekstraksiyon verimi üzerinde yüksek düzeyde anlamlı ve baskın etkiler göstermektedir (her ikisi için  $p < 0,001$ ); buna karşın süre parametresi modelde istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ( $p = 0,585$ ). Kuadratik terimlerden konsantrasyonun ( $p < 0,001$ ) ve S/K oranının ( $p < 0,001$ ) ikinci dereceden etkileri istatistiksel olarak anlamlı çıkarken, sürenin kuadratik etkisi model açısından anlamlı değildir ( $p = 0,833$ ). Etkileşim terimleri incelendiğinde; konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki ilişki oldukça yüksek düzeyde anlamlıdır ( $p < 0,001$ ) ve bu iki parametrenin birlikte değişiminin verim üzerinde güçlü bir etki yarattığı anlaşılmaktadır. Diğer iki etkileşim ise modelde anlamlılık göstermemektedir. Modelin genel olarak açıklayıcılığı yüksektir;  $R^2$

değeri %94,48, düzeltilmiş  $R^2$  ise %93,06 olup, model deneysel verileri büyük oranda temsil etmektedir.

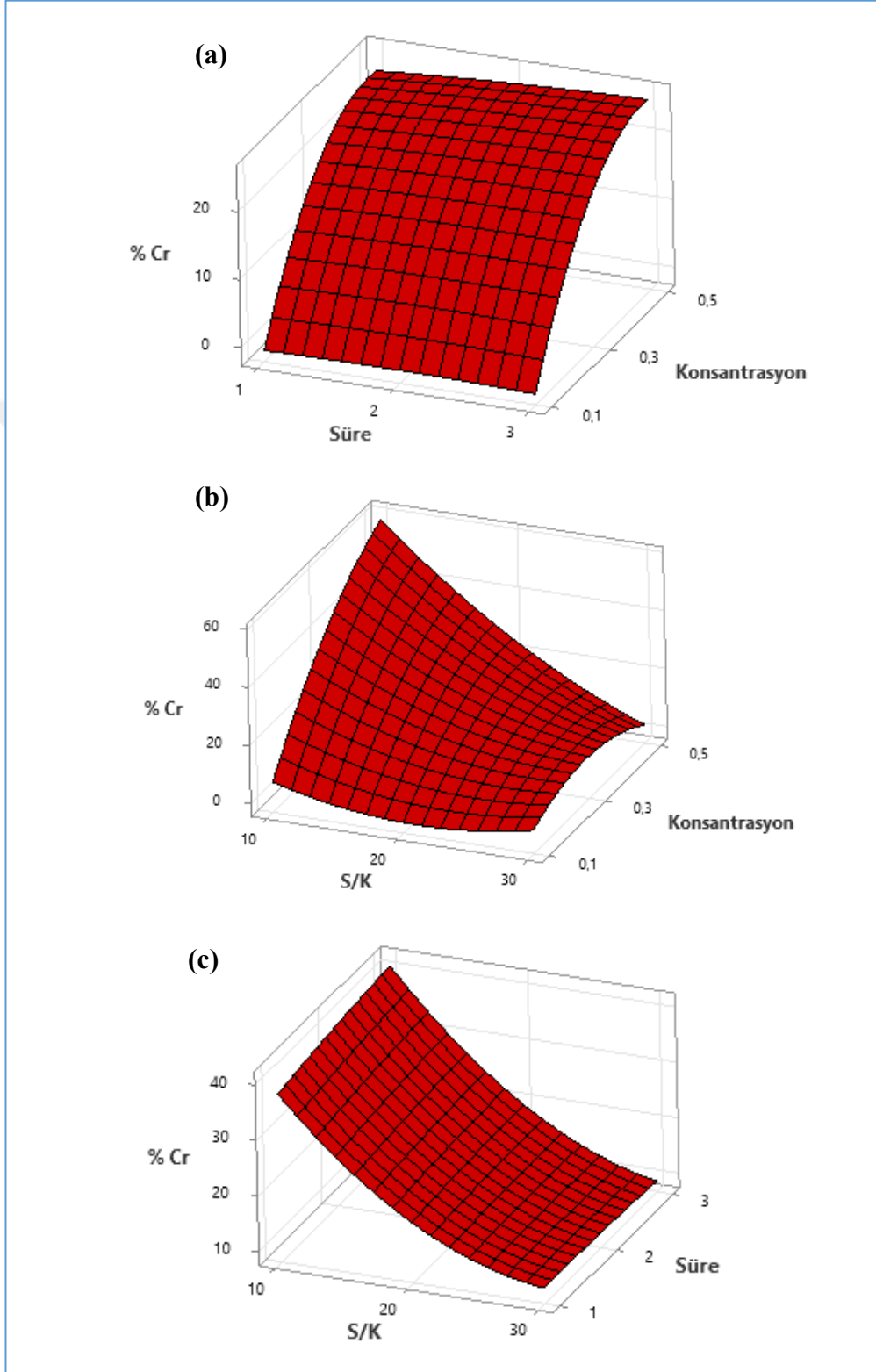
**Tablo 3.15** Krom ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                       | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                        | 9  | 12179,3 | 1353,26 | 66,53    | 0,000    |
| Doğrusal                     | 3  | 8979,1  | 2993,05 | 147,15   | 0,000    |
| Konsantrasyon                | 1  | 3805,9  | 3805,86 | 187,11   | 0,000    |
| Süre                         | 1  | 6,2     | 6,19    | 0,30     | 0,585    |
| S/K                          | 1  | 5167,1  | 5167,10 | 254,03   | 0,000    |
| Kuadratik                    | 3  | 1005,5  | 335,18  | 16,48    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon  | 1  | 576,0   | 576,01  | 28,32    | 0,000    |
| Süre*Süre                    | 1  | 0,9     | 0,92    | 0,05     | 0,833    |
| S/K*S/K                      | 1  | 353,8   | 353,78  | 17,39    | 0,000    |
| İkili Etkileşim              | 3  | 2194,6  | 731,54  | 35,96    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre           | 1  | 3,6     | 3,62    | 0,18     | 0,676    |
| Konsantrasyon*S/K            | 1  | 2179,7  | 2179,72 | 107,16   | 0,000    |
| Süre*S/K                     | 1  | 11,3    | 11,28   | 0,55     | 0,461    |
| Hata                         | 35 | 711,9   | 20,34   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu            | 3  | 450,3   | 150,09  | 18,36    | 0,000    |
| Saf Hata                     | 32 | 261,7   | 8,18    |          |          |
| Toplam                       | 44 | 12891,2 |         |          |          |
| $R^2$ : 0,9448               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – $R^2$ : 0,9306 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Krom ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.11’de verilmiştir. Denkleme göre, en yüksek pozitif etki  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna ait olup, bu değişken krom ekstraksiyonunu artıran temel parametre olarak öne çıkmaktadır. Süre parametresi de pozitif katsayıya sahip olmakla birlikte etkisi oldukça sınırlıdır. Sıvı/katı oranı ise negatif doğrusal katsayısı ile ekstraksiyon verimini sınırlayıcı yönde bir etki göstermektedir. Kuadratik terimler incelendiğinde, konsantrasyonun ikinci dereceden katsayısı belirgin şekilde negatiftir. Bu durum, yüksek konsantrasyon düzeylerinde verimin azalma eğilimine girebileceğini göstermektedir. S/K oranının ikinci dereceden katsayısı ise pozitif olmakla birlikte oldukça küçük bir değere sahiptir. Süreye ait kuadratik katsayı da çok düşük düzeyde ve anlamsız etkidir. İkili etkileşimlerden en belirginini, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkidir; bu etkileşim negatif katsayısıyla dikkat çekmektedir ve bu iki değişkenin birlikte yüksek seviyelerde bulunması halinde verimde düşüşe neden olabileceğini göstermektedir.

$$\begin{aligned} \% Cr = & -8,9 + 300,4 \cdot X_1 + 2,77 \cdot X_2 - 1,512 \cdot X_3 - 180,3 \cdot X_1^2 - 0,29 \cdot X_2^2 \\ & + 0,0565 \cdot X_3^2 + 2,75 \cdot X_1 \cdot X_2 - 6,739 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,097 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (\text{Eş. 3.11})$$



**Şekil 3.15** Krom ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.15'te, krom ekstraksiyon veriminin deneysel parametrelere bağlı olarak gösterdiği değişim üç boyutlu yüzey grafiklerinde görselleştirilmiştir.

Şekil 3.15(a),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sürenin birlikte etkisini göstermektedir. Grafik yüzeyine göre, konsantrasyon artışı krom ekstraksiyon verimini anlamlı şekilde yükseltmekte; bu artış özellikle düşük ve orta düzey süre koşullarında daha belirgindir. Ancak konsantrasyon çok yüksek seviyelere ulaştığında verimdeki artışın yavaşladığı ve yüzeyin yataylaştığı görülmektedir. Süre parametresi ise genel olarak düşük etkili kalmakta, özellikle uzun sürelerde ekstraksiyon veriminde anlamlı bir değişim yaratmamaktadır. Bu yapı, konsantrasyon değişkeninin baskın etkisini açık biçimde ortaya koymaktadır.

Şekil 3.15(b),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sıvı/katı (S/K) oranı arasındaki etkileşimi sunmaktadır. Konsantrasyonun artışı krom ekstraksiyonunu güçlü şekilde artırmakta; buna karşın S/K oranındaki artış verim üzerinde negatif bir etki göstermektedir. Özellikle düşük S/K oranlarında yüksek konsantrasyonla birlikte verim maksimuma ulaşmakta, ancak bu iki parametrenin birlikte yüksek seviyelerde bulunması halinde verimde düşüş eğilimi gözlemlenmektedir. Bu durum, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim teriminin negatifliğini destekler niteliktedir.

Şekil 3.15(c), süre ile S/K oranının birlikte etkisini göstermektedir. Süre parametresinin etkisi sınırlı kalırken, artan S/K oranı verimde belirgin bir azalmaya neden olmaktadır. Özellikle düşük S/K oranlarında süre değişimine bağlı kalmaksızın yüksek verim elde edilirken, yüksek S/K oranlarında süre artsa bile verimde belirgin bir iyileşme sağlanamamaktadır. Bu yapı, S/K oranının krom ekstraksiyonu üzerindeki belirleyici sınırlayıcı etkisini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.16'da sunulan varyans analizine göre bakır ekstraksiyonuna ilişkin model istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler arasında  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sıvı/katı (S/K) oranı yüksek düzeyde anlamlı etkiler göstermektedir (her ikisi için  $p < 0,001$ ); buna karşın süre değişkeni model açısından istatistiksel olarak anlamlı değildir ( $p = 0,374$ ). Konsantrasyon, modelde en baskın pozitif etkiyi oluşturan parametre olarak öne çıkmaktadır. Kuadratik terimler değerlendirildiğinde; konsantrasyonun ikinci dereceden etkisi yüksek düzeyde anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Ayrıca hem sürenin ( $p = 0,041$ ) hem de

S/K oranının ( $p < 0,001$ ) ikinci dereceden terimleri anlamlı çıkmıştır; bu da verim üzerindeki kuadratik etkilerin modelde güçlü biçimde temsil edildiğini göstermektedir. İkili etkileşim terimleri arasında yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki ilişki istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p = 0,002$ ). Diğer etkileşimler modelde anlamlılık göstermemektedir. Modelin genel açıklayıcılığı yüksektir;  $R^2 = \%87,10$  ve düzeltilmiş  $R^2 = \%83,78$  olarak hesaplanmıştır.

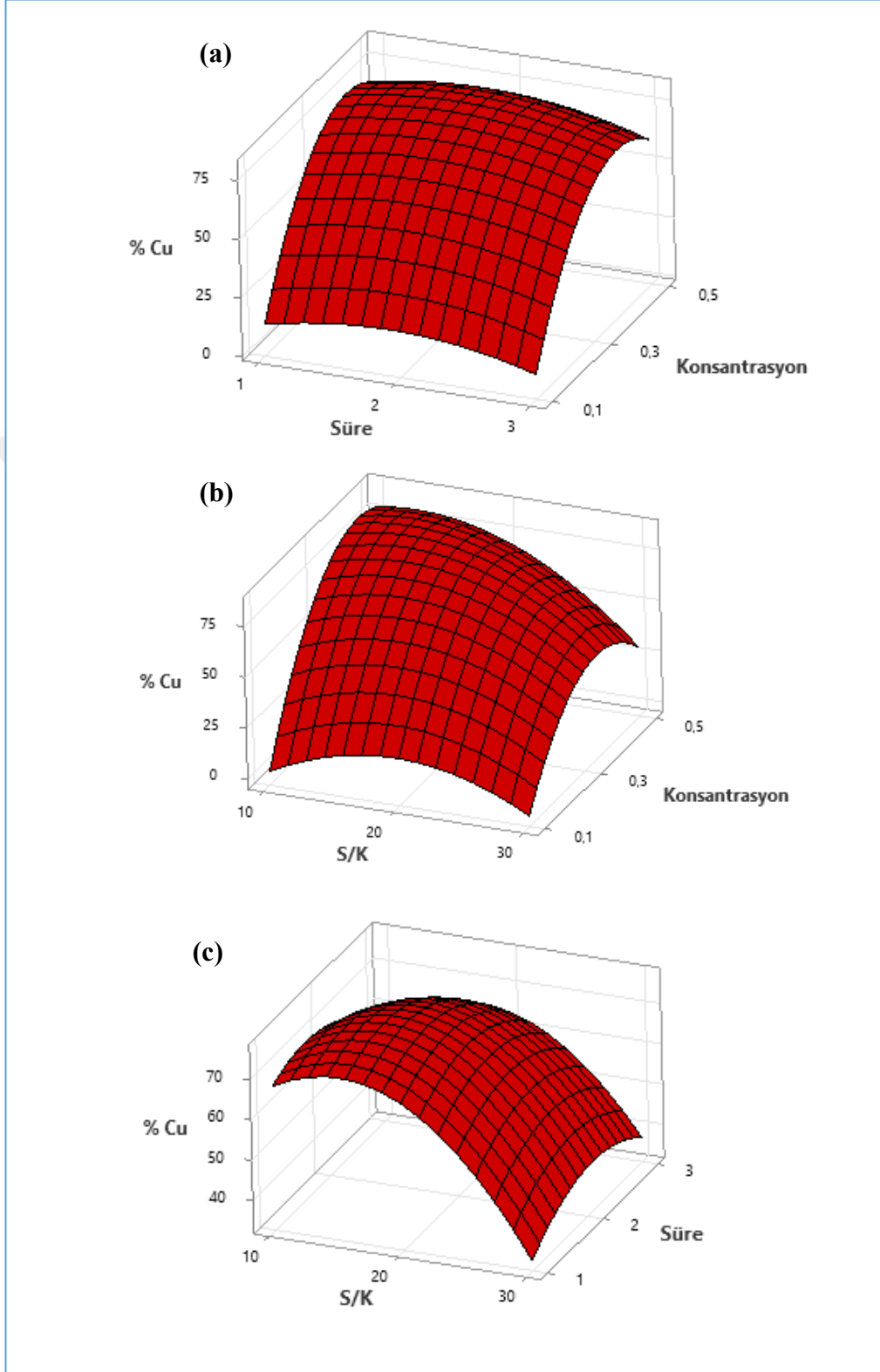
**Tablo 3.16** Bakır ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                       | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                        | 9  | 34411,0 | 3823,4  | 26,25    | 0,000    |
| Doğrusal                     | 3  | 20352,6 | 6784,2  | 46,58    | 0,000    |
| Konsantrasyon                | 1  | 16412,8 | 16412,8 | 112,68   | 0,000    |
| Süre                         | 1  | 118,3   | 118,3   | 0,81     | 0,374    |
| S/K                          | 1  | 3821,5  | 3821,5  | 26,24    | 0,000    |
| Kuadratik                    | 3  | 12200,9 | 4067,0  | 27,92    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon  | 1  | 9452,7  | 9452,7  | 64,90    | 0,000    |
| Süre*Süre                    | 1  | 654,7   | 654,7   | 4,49     | 0,041    |
| S/K*S/K                      | 1  | 3326,8  | 3326,8  | 22,84    | 0,000    |
| İkili Etkileşim              | 3  | 1857,5  | 619,2   | 4,25     | 0,012    |
| Konsantrasyon*Süre           | 1  | 6,8     | 6,8     | 0,05     | 0,831    |
| Konsantrasyon*S/K            | 1  | 1663,2  | 1663,2  | 11,42    | 0,002    |
| Süre*S/K                     | 1  | 187,5   | 187,5   | 1,29     | 0,264    |
| Hata                         | 35 | 5098,0  | 145,7   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu            | 3  | 4330,3  | 1443,4  | 60,17    | 0,000    |
| Saf Hata                     | 32 | 767,7   | 24,0    |          |          |
| Toplam                       | 44 | 39509,0 |         |          |          |
| $R^2$ : 0,8710               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – $R^2$ : 0,8378 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Bakır ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.12’de verilmiştir. Modele göre, ekstraksiyon verimi üzerinde en güçlü pozitif etkiye sahip değişken  $H_2SO_4$  konsantrasyonudur. Konsantrasyonu takiben, sürenin ve sıvı/katı (S/K) oranının da pozitif doğrusal etkileri gözlemlenmektedir; ancak bu iki değişkenin etkisi konsantrasyona göre daha sınırlıdır. Kuadratik terimler incelendiğinde, özellikle konsantrasyonun ikinci dereceden terimi dikkat çekici şekilde negatiftir. Süre ve S/K oranına ait ikinci dereceden terimler de negatif olup, verim üzerindeki eğrisel sınırlayıcı etkilerini ifade etmektedir. İkili etkileşimler açısından bakıldığında; konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim negatif yöndedir ve bu iki değişkenin birlikte yüksek değerlere ulaşması durumunda verimi olumsuz yönde etkileyebileceğini ortaya koymaktadır.

$$\% \text{ Cu} = -123,5 + 694,2 \cdot X_1 + 21,8 \cdot X_2 + 6,65 \cdot X_3 - 730,3 \cdot X_1^2 - 7,69 \cdot X_2^2 - 0,1733 \cdot X_3^2 - 3,8 \cdot X_1 \cdot X_2 - 5,89 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,395 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.12})$$



**Şekil 3.16** Bakır ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.16'da bakır ekstraksiyon veriminin işlem parametrelerine bağlı olarak değişimi üç boyutlu yüzey grafiklerinde görselleştirilmiştir. Şekil 3.16(a)'da  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sürenin birlikte etkisi değerlendirilmektedir. Konsantrasyonun artışı bakır ekstraksiyon veriminde belirgin bir artış sağlamaktadır. Ancak konsantrasyon belirli bir seviyeyi aştığında yüzeyin yataylaştığı ve verim artışının azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum, konsantrasyonun ikinci dereceden etkisinin modelde önemli bir rol oynadığını ve sistemin yüksek seviyelerde doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Süre parametresi ise göreceli olarak düşük etkili kalmakta, özellikle uzun sürelerde verimde anlamlı bir artış sağlanamamaktadır.

Şekil 3.16(b)  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile S/K oranı arasındaki etkileşimi göstermektedir. Konsantrasyonun artışı, düşük S/K oranlarında yüksek bakır verimleri elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak S/K oranının artmasıyla birlikte verimde belirgin bir azalma gözlenmekte ve bu etki, yüksek konsantrasyon seviyelerinde dahi sürmektedir. Bu yapı, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki negatif etkileşim teriminin modelde anlamlı bulunmasıyla da tutarlıdır.

Şekil 3.16(c), süre ile S/K oranının birlikte etkisini ortaya koymaktadır. Bu grafikte ekstraksiyon veriminin esas olarak S/K oranı tarafından belirlendiği görülmektedir. S/K oranındaki artış verimi istikrarlı şekilde azaltmakta; buna karşılık sürenin etkisi hem düşük hem de yüksek seviyelerde sınırlı kalmaktadır.

Tablo 3.17'de sunulan varyans analizine göre nikel ekstraksiyonuna ilişkin model genel olarak istatistiksel açıdan oldukça anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler incelendiğinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ( $p < 0,001$ ) ve sıvı/katı (S/K) oranı ( $p < 0,001$ ) nikel ekstraksiyon verimi üzerinde güçlü ve anlamlı etkiler göstermektedir. Buna karşın süre parametresi modelde istatistiksel olarak anlamlı değildir ( $p = 0,379$ ). Kuadratik terimlerden konsantrasyonun ( $p = 0,007$ ) ve S/K oranının ( $p < 0,001$ ) ikinci dereceden etkisi anlamlıdır. Süreye ait kuadratik etki ise anlamsız düzeyde kalmıştır ( $p = 0,744$ ). Etkileşim terimleri arasında yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki ilişki istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ( $p < 0,001$ ); bu iki parametrenin birlikte değişimi, verimi ciddi şekilde etkilemektedir. Diğer etkileşimler modelde anlamlı bulunmamıştır. Modelin açıklayıcılığı oldukça yüksektir;  $R^2 = \%91,94$  ve düzeltilmiş  $R^2 = \%89,87$  olarak hesaplanmıştır.

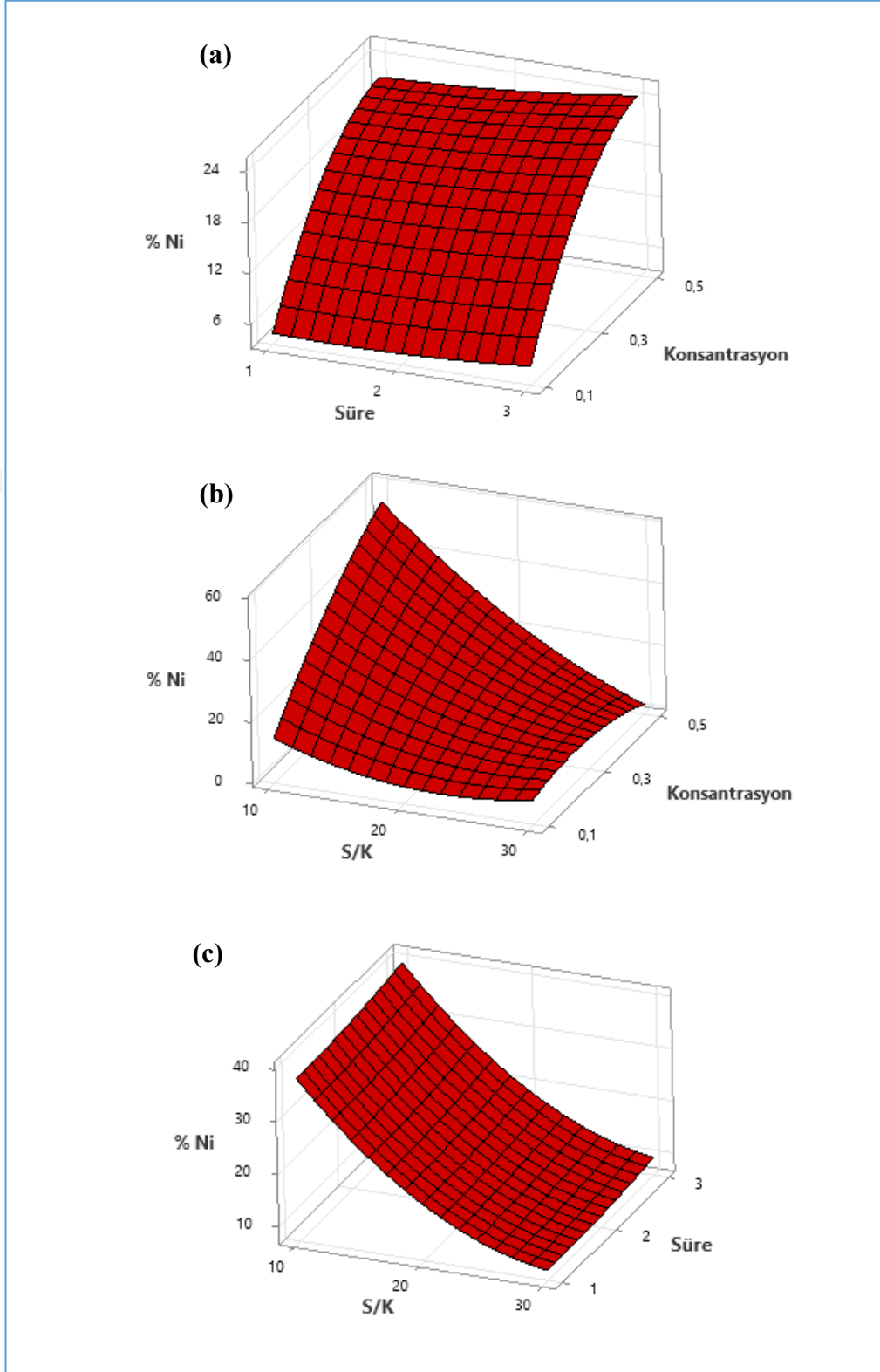
**Tablo 3.17** Nikel ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 9377,5  | 1041,95 | 44,38    | 0,000    |
| Doğrusal                              | 3  | 7208,4  | 2402,81 | 102,33   | 0,000    |
| Konsantrasyon                         | 1  | 1987,0  | 1987,01 | 84,62    | 0,000    |
| Süre                                  | 1  | 18,6    | 18,62   | 0,79     | 0,379    |
| S/K                                   | 1  | 5202,8  | 5202,80 | 221,58   | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 595,3   | 198,44  | 8,45     | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon           | 1  | 189,7   | 189,71  | 8,08     | 0,007    |
| Süre*Süre                             | 1  | 2,5     | 2,54    | 0,11     | 0,744    |
| S/K*S/K                               | 1  | 360,4   | 360,36  | 15,35    | 0,000    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 1573,8  | 524,59  | 22,34    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre                    | 1  | 2,1     | 2,12    | 0,09     | 0,765    |
| Konsantrasyon*S/K                     | 1  | 1571,3  | 1571,29 | 66,92    | 0,000    |
| Süre*S/K                              | 1  | 0,4     | 0,35    | 0,02     | 0,903    |
| Hata                                  | 35 | 821,8   | 23,48   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 496,0   | 165,33  | 16,24    | 0,000    |
| Saf Hata                              | 32 | 325,8   | 10,18   |          |          |
| Toplam                                | 44 | 10199,3 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,9194               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,8987 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Nikel ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.13'te sunulmuştur. Denklemden yer alan katsayılar göre, ekstraksiyon verimi üzerinde en belirgin pozitif etki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonuna aittir. Süre ve sıvı/katı (S/K) oranı ise negatif doğrusal katsayılar sahiptir ve verimi sınırlandırıcı yönde rol oynamaktadır. Kuadratik terimlere bakıldığında, konsantrasyonun ikinci dereceden katsayısı belirgin şekilde negatiftir. Bu durum, yüksek konsantrasyon düzeylerinde verimin azalma eğilimi gösterebileceğini ortaya koymaktadır. S/K oranının ikinci dereceden terimi pozitif olmakla birlikte düşük etkili kalmıştır. Süreye ait ikinci dereceden katsayının oldukça küçük ve pozitif olması, bu parametrenin kuadratik etkisinin modelde çok sınırlı olduğunu göstermektedir. Etkileşim terimleri değerlendirildiğinde, en anlamlı etkileşim konsantrasyon ile S/K oranı arasında yer almakta ve negatif katsayısıyla dikkat çekmektedir. Bu etkileşim, her iki değişkenin birlikte yüksek değerlere ulaşmasının verimi azaltabileceğine işaret etmektedir. Konsantrasyon ile sürenin etkileşimi pozitif yönde ve sınırlı etkideyken; süre ile S/K oranı arasındaki etkileşim oldukça zayıf ve modelde ihmal edilebilir düzeydedir.

$$\% \text{Ni} = 13,4 + 217,8 \cdot X_1 - 1,32 \cdot X_2 - 2,003 \cdot X_3 - 103,5 \cdot X_1^2 + 0,48 \cdot X_2^2 + 0,0570 \cdot X_3^2 + 2,10 \cdot X_1 \cdot X_2 - 5,721 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,017 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.13})$$



**Şekil 3.17** Nikel ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.17’de, nikel ekstraksiyon veriminin farklı işlem parametrelerine bağlı olarak gösterdiği değişim üç boyutlu yüzey grafiklerinde görselleştirilmiştir.

Şekil 3.17(a)  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sürenin birlikte etkisini göstermektedir. Konsantrasyonun artışı nikel ekstraksiyon verimini anlamlı biçimde artırmakta, ancak bu artış belirli bir seviyeden sonra azalmaktadır. Yüzeyin üst düzeylerde düzleşmesi, konsantrasyonun ikinci dereceden etkisinin modelde anlamlı çıkmasıyla da uyumludur. Süre değişkeni ise genel olarak düşük etki göstermekte, süre arttıkça verimde ciddi bir artış sağlanamamaktadır.

Şekil 3.17(b)  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile S/K oranı arasındaki etkileşimi ortaya koymaktadır. Konsantrasyonun artışı, özellikle düşük S/K oranlarında yüksek nikel ekstraksiyon verimleri elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak S/K oranı arttıkça bu etkinin zayıfladığı ve verimin azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki negatif etkileşim teriminin modelde anlamlı bulunmasıyla da tutarlıdır. Yüzeyin şekli, iki parametrenin birlikte yüksek değerlere ulaştığı bölgelerde verimin düştüğünü açıkça ortaya koymaktadır.

Şekil 3.17(c), süre ile S/K oranının birlikte etkisini göstermektedir. S/K oranındaki artış, süre parametresinden bağımsız olarak verimde istikrarlı bir azalma yaratmaktadır. Süre değişkeni düşük etkili kalmakta, ekstraksiyon verimi esas olarak S/K oranı tarafından belirlenmektedir. Bu yapı, modelde sürenin hem doğrusal hem de kuadratik etkisinin anlamsız bulunmasıyla da örtüşmektedir.

Tablo 3.18’de sunulan varyans analizine göre kurşun ekstraksiyonuna ilişkin model istatistiksel olarak yüksek düzeyde anlamlı bulunmuştur ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler incelendiğinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu modelde en baskın parametre olup yüksek düzeyde anlamlıdır ( $p < 0,001$ ). Bununla birlikte süre ( $p = 0,004$ ) ve sıvı/katı (S/K) oranı ( $p < 0,001$ ) da model açısından anlamlı bulunmuştur; bu da her üç temel değişkenin kurşun ekstraksiyonu üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Kuadratik terimlerden konsantrasyonun ikinci dereceden etkisi ( $p < 0,001$ ) oldukça baskındı. Süre ( $p = 0,050$ ) ve S/K oranının ( $p = 0,010$ ) ikinci dereceden etkileri de istatistiksel olarak anlamlı bulunmuş, bu da modelde kuadratik etkilerin de önemli bir yer tuttuğunu göstermektedir. Etkileşim terimleri açısından değerlendirildiğinde, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim yüksek düzeyde anlamlıdır ( $p < 0,001$ ) ve bu iki parametrenin birlikte değişiminin verim üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, süre ile S/K oranı arasındaki etkileşim de model açısından anlamlı çıkmıştır ( $p = 0,042$ ). Buna

karşın konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim modelde istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ( $p = 0,203$ ). Modelin genel açıklayıcılığı oldukça yüksektir;  $R^2 = \%92,92$  ve düzeltilmiş  $R^2 = \%91,10$  olarak hesaplanmıştır

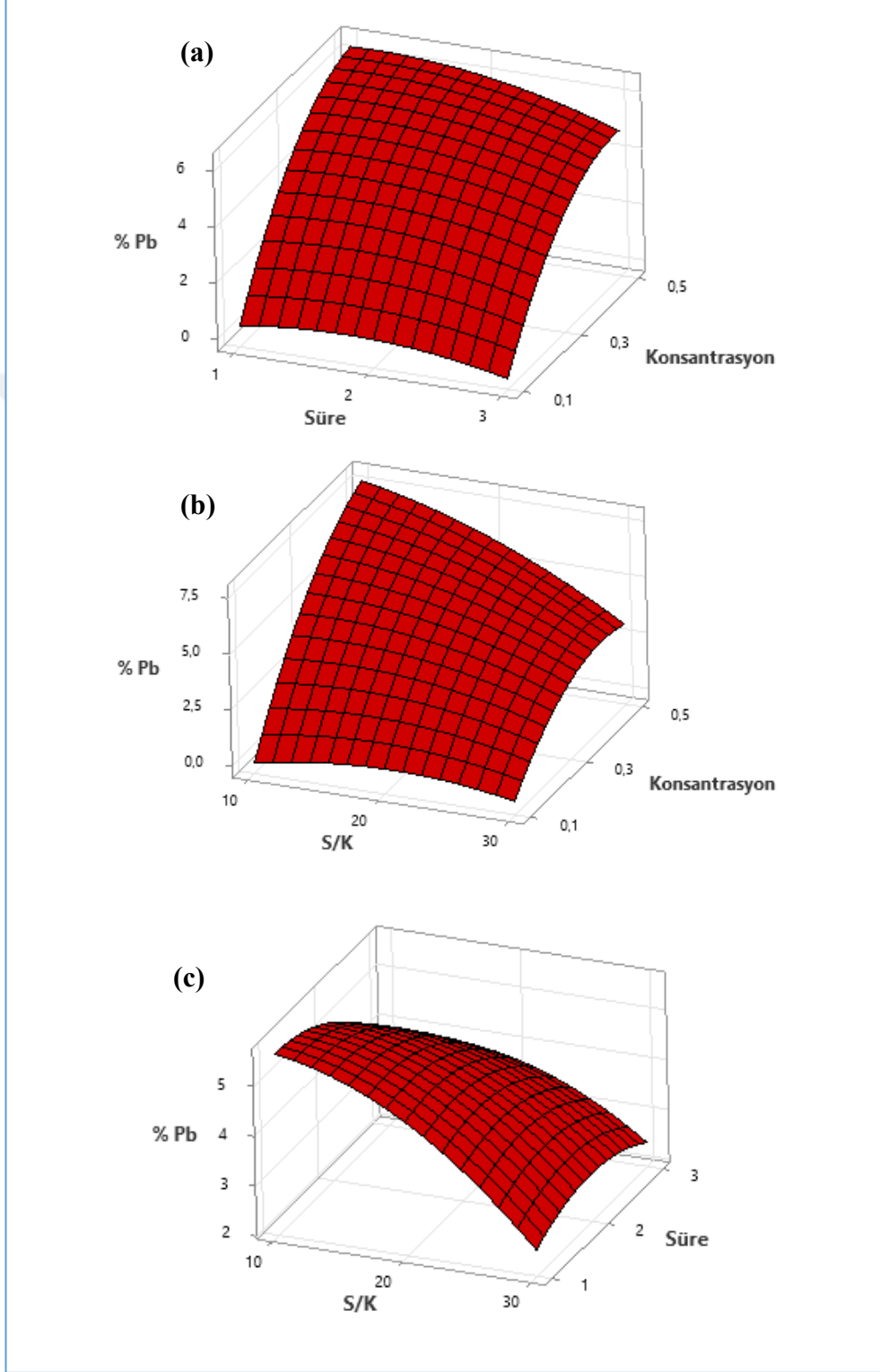
**Tablo 3.18** Kurşun ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                      | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|-----------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                       | 9  | 248,770 | 27,641  | 51,04    | 0,000    |
| Doğrusal                    | 3  | 205,775 | 68,592  | 126,67   | 0,000    |
| Konsantrasyon               | 1  | 171,071 | 171,071 | 315,91   | 0,000    |
| Süre                        | 1  | 5,264   | 5,264   | 9,72     | 0,004    |
| S/K                         | 1  | 29,440  | 29,440  | 54,37    | 0,000    |
| Kuadratik                   | 3  | 22,982  | 7,661   | 14,15    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon | 1  | 19,102  | 19,102  | 35,28    | 0,000    |
| Süre*Süre                   | 1  | 2,233   | 2,233   | 4,12     | 0,050    |
| S/K*S/K                     | 1  | 4,004   | 4,004   | 7,39     | 0,010    |
| İkili Etkileşim             | 3  | 20,013  | 6,671   | 12,32    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre          | 1  | 0,912   | 0,912   | 1,68     | 0,203    |
| Konsantrasyon*S/K           | 1  | 16,680  | 16,680  | 30,80    | 0,000    |
| Süre*S/K                    | 1  | 2,421   | 2,421   | 4,47     | 0,042    |
| Hata                        | 35 | 18,953  | 0,542   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu           | 3  | 1,727   | 0,576   | 1,07     | 0,376    |
| Saf Hata                    | 32 | 17,226  | 0,538   |          |          |
| Toplam                      | 44 | 267,723 |         |          |          |
| $R^2: 0,9292$               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – $R^2: 0,9110$ |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Kurşun ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.14'te verilmiştir. Modele göre, ekstraksiyon verimi üzerinde en belirgin pozitif etki  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna aittir. Süre ve sıvı/katı (S/K) oranı da pozitif doğrusal katsayılarla sahiptir, ancak bu etkiler daha sınırlı düzeydedir. Kuadratik terimler değerlendirildiğinde, konsantrasyonun ikinci dereceden etkisi yüksek negatif katsayısıyla dikkat çekmektedir. Süre ve S/K oranına ait ikinci dereceden terimler de negatif olmakla birlikte, daha düşük şiddette etkiler ortaya koymaktadır. Etkileşim terimleri açısından, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim negatif yönde ve anlamlı bir katsayıyla modelde yer almaktadır. Konsantrasyon ile sürenin etkileşimi de benzer şekilde negatif etkili, ancak daha sınırlı düzeydedir. Süre ile S/K oranı arasındaki etkileşim pozitif olmakla birlikte etkisi oldukça düşüktür (+0,0449).

$$\begin{aligned} \% \text{ Pb} = & -5,98 + 47,59 \cdot X_1 + 0,84 \cdot X_2 + 0,217 \cdot X_3 - 32,83 \cdot X_1^2 - \\ & 0,449 \cdot X_2^2 - 0,00601 \cdot X_3^2 - 1,38 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,589 \cdot X_1 \cdot X_3 + \\ & 0,0449 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned} \quad (\text{Eş. 3.14})$$



**Şekil 3.18** Kurşun ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.18’de, kurşun ekstraksiyon veriminin işlem parametrelerine bağlı olarak gösterdiği değişim üç boyutlu yüzey grafiklerinde sunulmuştur.

Şekil 3.18(a),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sürenin birlikte etkisini göstermektedir. Konsantrasyonun artışı, kurşun ekstraksiyon verimini anlamlı şekilde artırmakta, konsantrasyonun yüksek seviyelerine ulaşıldığında yüzeyin yataylaştığı gözlemlenmektedir. Bu durum konsantrasyonun ikinci dereceden etkisinin modelde anlamlı bulunmasıyla da desteklenmektedir. Süre değişkeni ise pozitif etki göstermekle birlikte sınırlı bir artış sağlamaktadır.

Şekil 3.18(b), konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşimi yansıtmaktadır. Konsantrasyonun artışı, özellikle düşük S/K oranlarında yüksek kurşun ekstraksiyon verimlerine ulaşılmasını sağlamaktadır. Ancak S/K oranı arttıkça bu etki azalmakta ve verimde düşüş gözlemlenmektedir. Bu yapı, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki negatif etkileşim teriminin modelde anlamlı bulunmasıyla uyumludur.

Şekil 3.18(c), süre ile S/K oranının birlikte etkisini ortaya koymaktadır. Grafik yüzeyine göre her iki parametrenin artışı kurşun ekstraksiyon veriminde belirgin bir azalmaya neden olmaktadır. Özellikle düşük S/K oranlarında başlangıçta daha yüksek verim elde edilebilmekte, ancak sürenin uzamasıyla bu verimde düşüş gözlenmektedir. Benzer şekilde, yüksek S/K oranlarında da sürenin artırılmasıyla verim azalmakta ve bu durum yüzey üzerinde net bir eğimle kendini göstermektedir. Bu yapı, süre ile S/K oranı etkileşiminin modelde anlamlı bulunmasıyla da örtüşmektedir.

Tablo 3.19’da sunulan varyans analizine göre çinko ekstraksiyonuna ilişkin modelin genel olarak istatistiksel açıdan yüksek düzeyde anlamlı olduğu görülmektedir ( $p < 0,001$ ). Doğrusal terimler incelendiğinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ( $p < 0,001$ ) ve sıvı/katı (S/K) oranı ( $p < 0,001$ ) çinko ekstraksiyon verimi üzerinde yüksek düzeyde etkili ve anlamlı bulunmuştur. Buna karşın süre parametresi modelde istatistiksel olarak anlamlı değildir ( $p = 0,971$ ). Kuadratik terimler içerisinde konsantrasyonun ( $p < 0,001$ ) ve S/K oranının ( $p = 0,012$ ) ikinci dereceden etkisi anlamlı olarak bulunmuştur ve bu durum yüksek konsantrasyon ve yüksek S/K seviyelerinde doygunluk ya da verim düşüşü olabileceğini göstermektedir. Süreye ait kuadratik terim ise anlamlılık sınırının üzerinde kalmış

ve modelde istatistiksel açıdan anlamlı bulunmamıştır ( $p = 0,095$ ). Etkileşim terimleri değerlendirildiğinde ise yalnızca konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki ilişki yüksek düzeyde anlamlıdır ( $p < 0,001$ ). Diğer etkileşimler model açısından anlamlı bulunmamıştır. Modelin genel açıklayıcılığı yüksektir;  $R^2 = \%86,98$  ve düzeltilmiş  $R^2 = \%83,63$  olarak hesaplanmıştır.

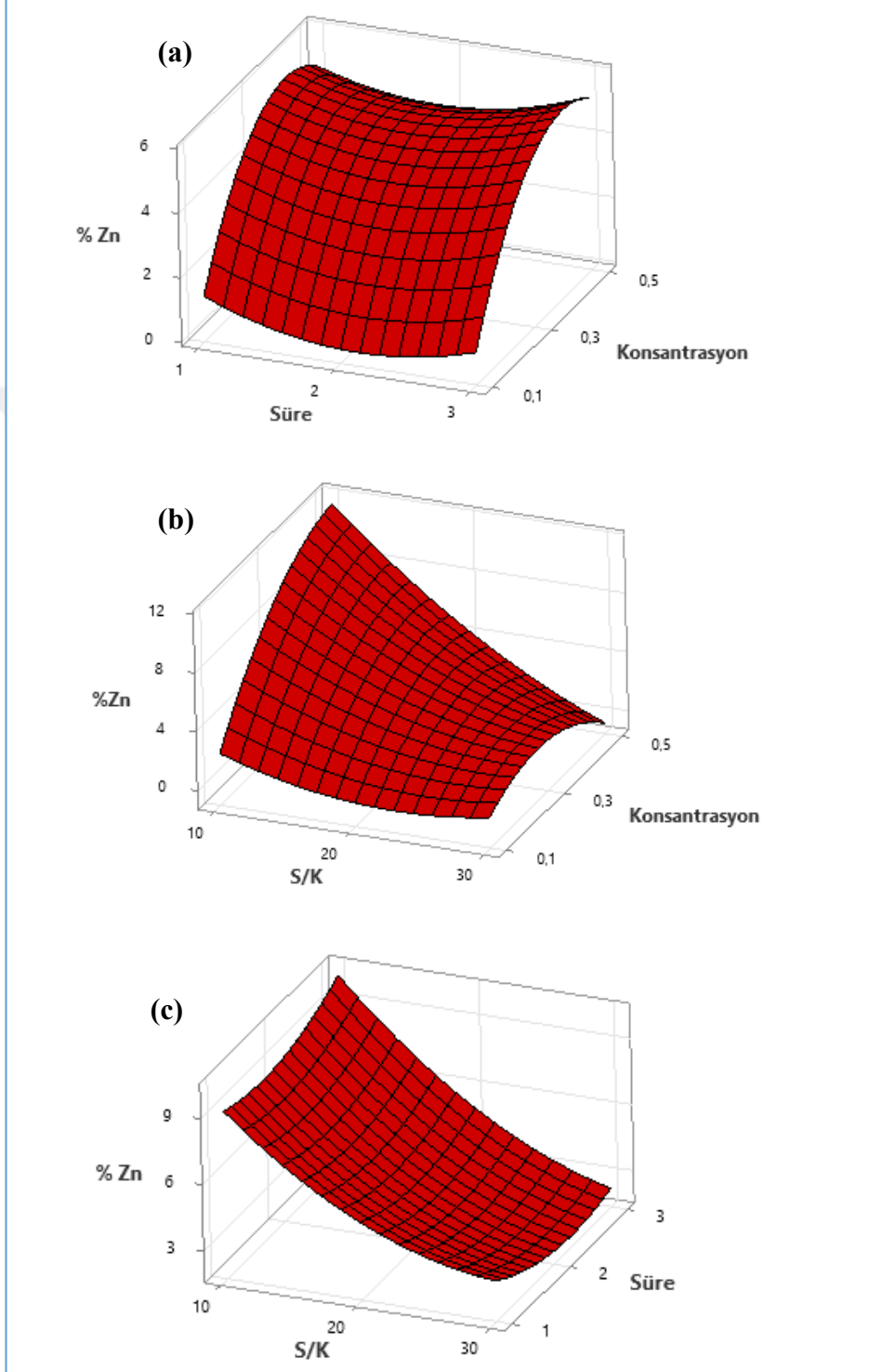
**Tablo 3.19** Çinko ekstraksiyonuna ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                       | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                        | 9  | 523,772 | 58,197  | 25,97    | 0,000    |
| Doğrusal                     | 3  | 364,845 | 121,615 | 54,28    | 0,000    |
| Konsantrasyon                | 1  | 92,791  | 92,791  | 41,41    | 0,000    |
| Süre                         | 1  | 0,003   | 0,003   | 0,00     | 0,971    |
| S/K                          | 1  | 272,051 | 272,051 | 121,42   | 0,000    |
| Kuadratik                    | 3  | 71,980  | 23,993  | 10,71    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Konsantrasyon  | 1  | 44,137  | 44,137  | 19,70    | 0,000    |
| Süre*Süre                    | 1  | 6,612   | 6,612   | 2,95     | 0,095    |
| S/K*S/K                      | 1  | 15,694  | 15,694  | 7,00     | 0,012    |
| İkili Etkileşim              | 3  | 86,947  | 28,982  | 12,94    | 0,000    |
| Konsantrasyon*Süre           | 1  | 0,435   | 0,435   | 0,19     | 0,662    |
| Konsantrasyon*S/K            | 1  | 83,579  | 83,579  | 37,30    | 0,000    |
| Süre*S/K                     | 1  | 2,932   | 2,932   | 1,31     | 0,260    |
| Hata                         | 35 | 78,419  | 2,241   |          |          |
| Model Uyumsuzluğu            | 3  | 69,053  | 23,018  | 78,64    | 0,000    |
| Saf Hata                     | 32 | 9,366   | 0,293   |          |          |
| Toplam                       | 44 | 602,191 |         |          |          |
| $R^2$ : 0,8698               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – $R^2$ : 0,8363 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Çinko ekstraksiyonuna ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.15'te verilmiştir. Modele göre, verim üzerinde en güçlü pozitif etki  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna aittir. Süre ve sıvı/katı (S/K) oranı ise negatif doğrusal katsayılarla sahip olup, bu parametreler verim üzerinde sınırlayıcı etki göstermektedir. Kuadratik terimler incelendiğinde, konsantrasyonun ikinci dereceden katsayısı belirgin şekilde negatiftir. Süre ve S/K oranına ait ikinci dereceden katsayılar pozitif olmakla birlikte, etkileri oldukça düşüktür. Etkileşim terimlerine bakıldığında, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki etkileşim negatif yöndedir. Konsantrasyon ile sürenin etkileşimi pozitif olmakla birlikte sınırlı düzeydedir. Süre ile S/K oranı arasındaki etkileşim ise negatif katsayıya sahip olup, etkisi modelde oldukça zayıftır.

$$\begin{aligned} \% \text{ Zn} = & 2,14 + 64,26 \cdot X_1 - 2,40 \cdot X_2 - 0,318 \cdot X_3 - 49,9 \cdot X_1^2 + (Eş. 3.15) \\ & 0,773 \cdot X_2^2 + 0,01190 \cdot X_3^2 + 0,95 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,320 \cdot X_1 \cdot X_3 - \\ & 0,0494 \cdot X_2 \cdot X_3 \end{aligned}$$



Şekil 3.19 Çinko ekstraksiyonu için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.19'da çinko ekstraksiyon veriminin deneysel parametrelere bağı olarak gösterdiği değişim üç boyutlu yüzey grafiklerinde sunulmuştur.

Şekil 3.19(a),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile sürenin birlikte etkisini göstermektedir. Konsantrasyonun artışı başlangıçta verimi artırsa da yüksek seviyelerde verimde düşüş gözlenmektedir. Süre parametresi ise uç değerlerde (düşük ve yüksek süreler) nispeten yüksek verim sağlarken, orta süre aralığında verimin azaldığı dikkat çekmektedir. Bu yapı, her iki değişkenin de kuadratik etkiler sergilediğini göstermektedir.

Şekil 3.19(b),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile S/K oranının ortak etkisini ortaya koymaktadır. Konsantrasyonun artışı, düşük S/K oranlarında yüksek çinko verimleri elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak S/K oranı yükseldikçe bu etkinin zayıfladığı ve ekstraksiyon veriminde azalma meydana geldiği dikkat çekmektedir. Bu durum, konsantrasyon ile S/K oranı arasındaki negatif etkileşim teriminin modelde anlamlı bulunmasıyla da tutarlıdır.

Şekil 3.19(c) süre ile S/K oranının birlikte etkisini yansıtmaktadır. Artan S/K oranı çinko ekstraksiyon verimini belirgin biçimde azaltırken, süre parametresi özellikle düşük S/K oranlarında sınırlı da olsa verimi artırıcı yönde etkiye bulunmaktadır. Ancak bu etki yüksek S/K oranlarında zayıflamakta, yüzey genelinde verim üzerindeki baskın belirleyici faktörün S/K oranı olduğu görülmektedir.

### **3.4 Elektrokimyasal Fosfor Geri Kazanımı ve BBT İstatistiksel Analiz**

Çalışmaların önceki aşaması olan fosforun çamur külünden ekstraksiyonu bölümünde optimize edilen ekstraksiyon koşullarına ( $0,35M H_2SO_4$  – 2 saat süre – 30 mL/gr sıvı/katı oranı) göre üretilen liç çözeltileri, bu aşamada fosfor geri kazanımı için elektrokimyasal reaktörde kullanılmıştır. Elektrokimyasal fosfor geri kazanımında süreç değişkenlerinin optimizasyonu için fosfor ve diğer elementlerin ekstraksiyonunda da olduğu gibi Box-Behnken deneysel tasarımı (BBT) kullanılmıştır. Yapılan çalışmada; akım yoğunluğu, süre ve pH gibi bağımsız değişkenlerin elektrokimyasal fosfor geri kazanımı üzerindeki etkilerini

değerlendirmek amacıyla toplam 15 deney koşulu oluşturulmuştur. Bu deneylere karşılık gelen fosfor geri kazanım verimleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.20’de sunulmuştur.

**Tablo 3.20** BBT deney tasarımlarına karşılık gelen fosfor geri kazanım verimleri

| Deney No | Akım Yoğunluğu<br>(A/m <sup>2</sup> ) | Süre<br>(dak) | pH | P Çökelme<br>Verimi (%) |
|----------|---------------------------------------|---------------|----|-------------------------|
| 1        | 25,86                                 | 30            | 6  | 90,61                   |
| 2        | 60,34                                 | 30            | 6  | 97,37                   |
| 3        | 25,86                                 | 90            | 6  | 97,88                   |
| 4        | 60,34                                 | 90            | 6  | 98,61                   |
| 5        | 25,86                                 | 60            | 5  | 96,70                   |
| 6        | 60,34                                 | 60            | 5  | 98,65                   |
| 7        | 25,86                                 | 60            | 7  | 97,13                   |
| 8        | 60,34                                 | 60            | 7  | 99,34                   |
| 9        | 43,10                                 | 30            | 5  | 91,74                   |
| 10       | 43,10                                 | 90            | 5  | 98,24                   |
| 11       | 43,10                                 | 30            | 7  | 97,25                   |
| 12       | 43,10                                 | 90            | 7  | 97,68                   |
| 13       | 43,10                                 | 60            | 6  | 98,26                   |
| 14       | 43,10                                 | 60            | 6  | 97,80                   |
| 15       | 43,10                                 | 60            | 6  | 98,06                   |

Tablo 3.21’de sunulan varyans analizine göre, fosfor geri kazanımına ilişkin model genel olarak istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur ( $p = 0,006$ ). Doğrusal terimler arasında süre ( $p = 0,001$ ) ve akım yoğunluğu ( $p = 0,005$ ) yüksek düzeyde anlamlı etkiler göstermektedir. pH değişkeni ise modelde sınırda anlamlılık göstermiştir ( $p = 0,053$ ), bu nedenle etkisi sınırlı düzeyde değerlendirilebilir. Kuadratik terimler incelendiğinde yalnızca sürenin ikinci dereceden etkisi istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ( $p = 0,009$ ), bu da bu değişkenin eğrisel yapısının modelde etkili olduğunu göstermektedir. Akım yoğunluğu ( $p = 0,835$ ) ve pH ( $p = 0,979$ ) değişkenlerinin kuadratik terimleri modelde anlamlı bulunmamıştır. İkili etkileşimler açısından, süre ile pH ( $p = 0,016$ ) ve akım yoğunluğu ile süre ( $p = 0,017$ ) arasındaki etkileşimler anlamlı bulunmuştur. Bu iki değişken çiftinin birlikte fosfor geri kazanımı üzerinde önemli bir etki oluşturduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu ile pH etkileşimi ise modelde anlamsız kalmıştır ( $p = 0,885$ ). Modelin açıklayıcılığı oldukça yüksektir;  $R^2 = \%95,76$  ve düzeltilmiş  $R^2 = \%88,12$  olarak hesaplanmıştır. Bu yüksek değerler, modelin fosfor geri kazanım verilerini temsil etme kapasitesinin oldukça tatmin edici olduğunu ve deneysel verilerin büyük ölçüde açıklanabildiğini ortaya koymaktadır.

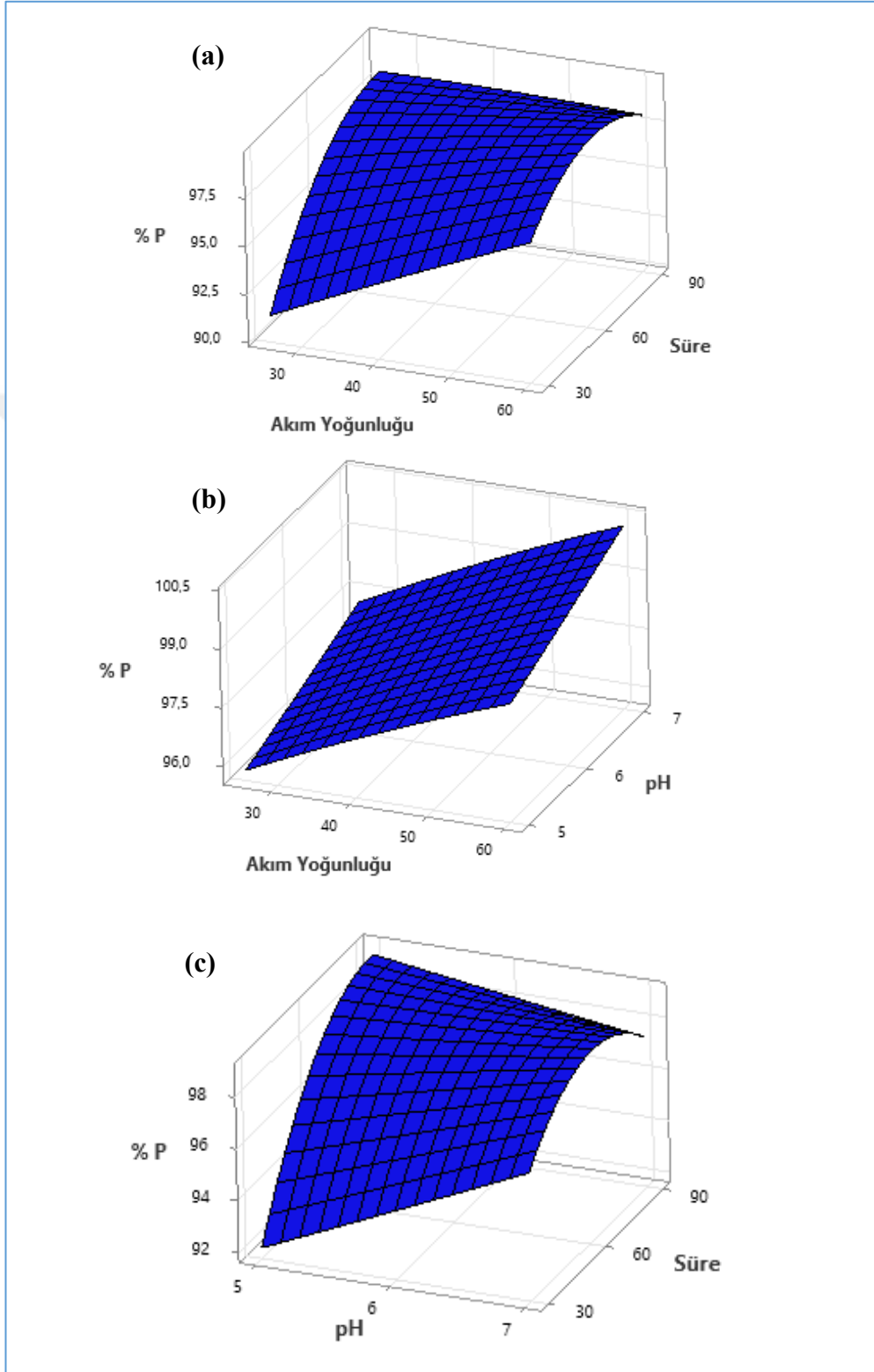
**Tablo 3.21** Fosfor geri kazanımına ilişkin oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 82,0768 | 9,1196  | 12,53    | 0,006    |
| Doğrusal                              | 3  | 51,3701 | 17,1234 | 23,53    | 0,002    |
| Akım Yoğunluğu                        | 1  | 16,9653 | 16,9653 | 23,32    | 0,005    |
| Süre                                  | 1  | 29,7992 | 29,7992 | 40,95    | 0,001    |
| pH                                    | 1  | 4,6056  | 4,6056  | 6,33     | 0,053    |
| Kuadratik                             | 3  | 12,3883 | 4,1294  | 5,68     | 0,046    |
| Akım Yoğunluğu*Akım Yoğunluğu         | 1  | 0,0351  | 0,0351  | 0,05     | 0,835    |
| Süre*Süre                             | 1  | 12,2977 | 12,2977 | 16,90    | 0,009    |
| pH*pH                                 | 1  | 0,0006  | 0,0006  | 0,00     | 0,979    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 18,3183 | 6,1061  | 8,39     | 0,021    |
| Akım Yoğunluğu*Süre                   | 1  | 9,0902  | 9,0902  | 12,49    | 0,017    |
| Akım Yoğunluğu*pH                     | 1  | 0,0169  | 0,0169  | 0,02     | 0,885    |
| Süre*pH                               | 1  | 9,2112  | 9,2112  | 12,66    | 0,016    |
| Hata                                  | 5  | 3,6382  | 0,7276  |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 3,5318  | 1,1773  | 22,13    | 0,044    |
| Saf Hata                              | 2  | 0,1064  | 0,0532  |          |          |
| Toplam                                | 14 | 85,7150 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,9576               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,8812 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Fosfor geri kazanımına ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.16’da verilmiştir. Denkleme göre, verim üzerinde en güçlü pozitif doğrusal etki pH değişkenine aittir; bu durum, pH seviyesinin artmasının fosfor çökmesini belirgin şekilde artırdığını göstermektedir. Süre ve akım yoğunluğu değişkenleri de pozitif katsayılarla modelde yer almakta, ancak bu etkiler pH’a kıyasla daha sınırlıdır. Kuadratik terimlerden yalnızca sürenin ikinci dereceden katsayısı anlamlı ve dikkat çekici düzeydedir; bu durum, sürenin artışına bağlı olarak belirli bir noktadan sonra verimde düşüş yaşanabileceğini göstermektedir. Akım yoğunluğu ve pH’a ait ikinci dereceden terimler ise çok düşük katsayılarla sahiptir ve modelde kuadratik katkıları ihmal edilebilir düzeydedir. Etkileşim terimleri incelendiğinde, süre ile pH arasındaki etkileşim dikkat çekicidir; bu iki değişkenin birlikte yüksek seviyelere ulaştığı koşullarda verimin düşme eğilimine girdiği görülmektedir. Akım yoğunluğu ile süre arasındaki etkileşim zayıf negatif etkili, akım yoğunluğu ile pH etkileşimi ise hafif pozitif etkili olmakla birlikte, her ikisinin de modeldeki katkısı sınırlı düzeydedir.

$$\begin{aligned} \% P = 53,8 + 0,265 \cdot X_1 + 0,737 \cdot X_2 + 3,48 \cdot X_3 - 0,00033 \cdot X_1^2 - & \text{(Eş. 3.16)} \\ 0,002028 \cdot X_2^2 + 0,012 \cdot X_3^2 - 0,002915 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0038 \cdot X_1 \cdot X_3 - & \\ 0,0506 \cdot X_2 \cdot X_3 & \end{aligned}$$



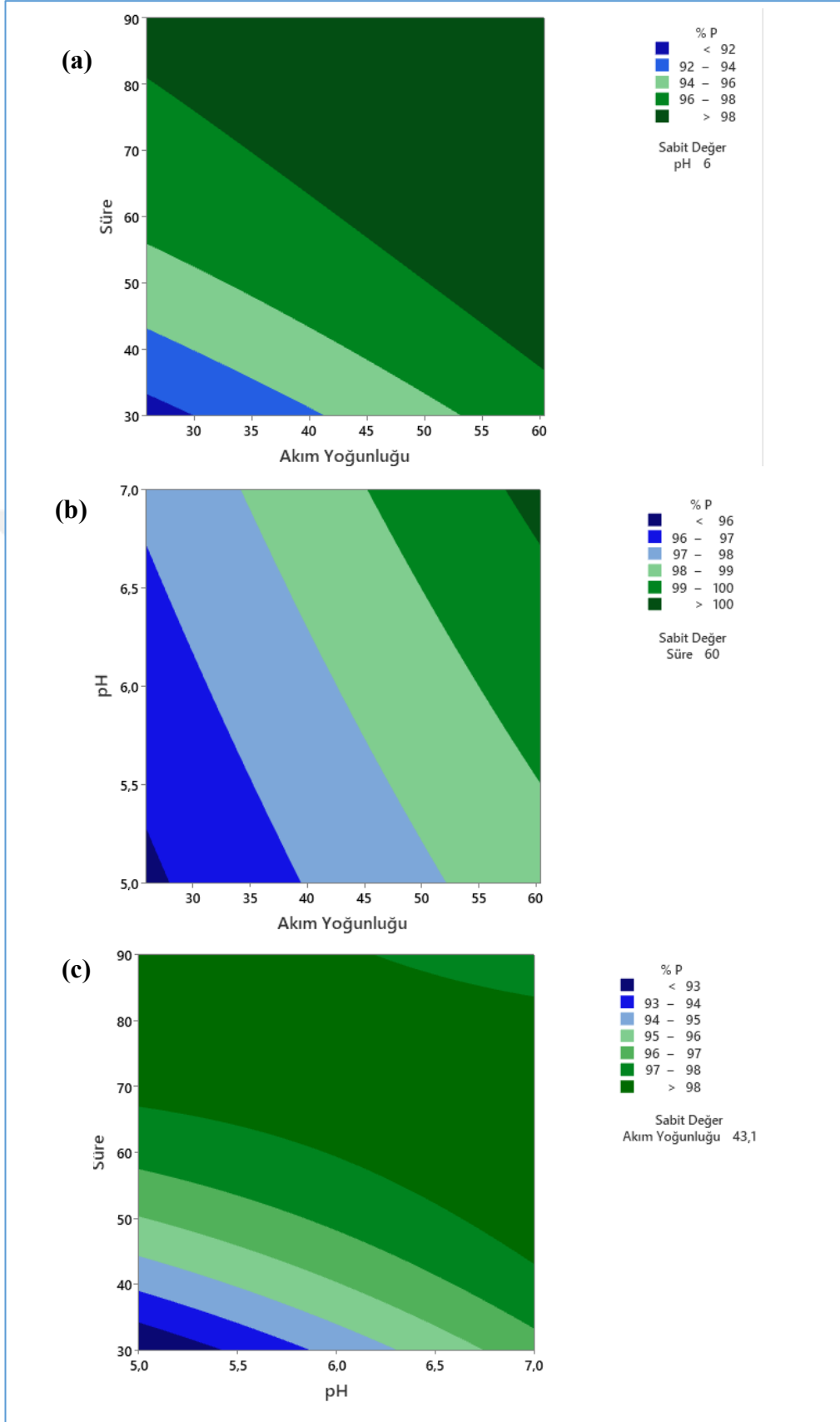
Şekil 3.20 Fosfor geri kazanımı için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.20’de, fosfor geri kazanım veriminin (%P) deneysel parametreler olan akım yoğunluğu, süre ve pH’a bağlı olarak gösterdiği değişim üç boyutlu yüzey grafiklerinde sunulmuştur.

Şekil 3.20(a) akım yoğunluğu ile sürenin birlikte etkisini göstermektedir. Süre 30 dakikadan 90 dakikaya kadar uzadıkça fosfor geri kazanım verimi genel olarak artış göstermektedir; ancak bu artışın hızı sabit değildir. Düşük akım yoğunluklarında süre arttıkça verimde belirgin bir artış sağlanırken, yüksek akım yoğunluklarında bu artış zamanla yavaşlamakta ve özellikle 80–90 dakika civarında verim artışı yerini azalmaya bırakmaktadır. Bu durum, sürenin ikinci dereceden etkisinin modelde anlamlı çıkmasıyla da örtüşmektedir. Ayrıca, akım yoğunluğu  $\times$  süre etkileşim teriminin de anlamlı olması, bu iki parametrenin birlikte yüksek seviyelerde sınırlayıcı etkiler yaratabileceğini göstermektedir.

Şekil 3.20(b) akım yoğunluğu ile pH’ın birlikte etkisini sunmaktadır. Her iki parametrenin artışı fosfor geri kazanım verimini olumlu yönde etkilemektedir. Özellikle pH’ın yükselmesi verimde neredeyse doğrusal bir artış sağlamakta, bu artış akım yoğunluğundaki yükselişle birlikte daha da belirginleşmektedir. Grafik yüzeyinde maksimum verim hem pH hem de akım yoğunluğunun yüksek olduğu köşede elde edilmekte; bu da bu iki değişkenin birbirini destekleyici etkiler oluşturduğunu göstermektedir. Bu gözlem, regresyon denkleminde her iki doğrusal terimin pozitif olmasını desteklemekte, ancak akım yoğunluğu  $\times$  pH etkileşim teriminin modelde anlamlı çıkmaması, bu sinerjinin sınırlı düzeyde olduğunu düşündürmektedir.

Şekil 3.20(c) süre ile pH arasındaki etkileşimi göstermektedir. Her iki değişkenin artışı başlangıçta verimi artırsa da özellikle pH 6,5’in üzerinde ve süre 80 dakikaya yaklaştığında verim artışı yavaşlamakta ve hatta düşüş eğilimi göstermektedir. Bu durum hem sürenin ikinci dereceden etkisinin hem de süre  $\times$  pH etkileşim teriminin modelde anlamlı bulunmasıyla tam bir paralellik göstermektedir. Yüzeyde gözlemlenen eğrilik, bu iki parametrenin birlikte yüksek değerlere ulaştığında verimi sınırlayıcı bir yapı oluşturduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.21 Fosfor geri kazanımı için kontur grafikleri

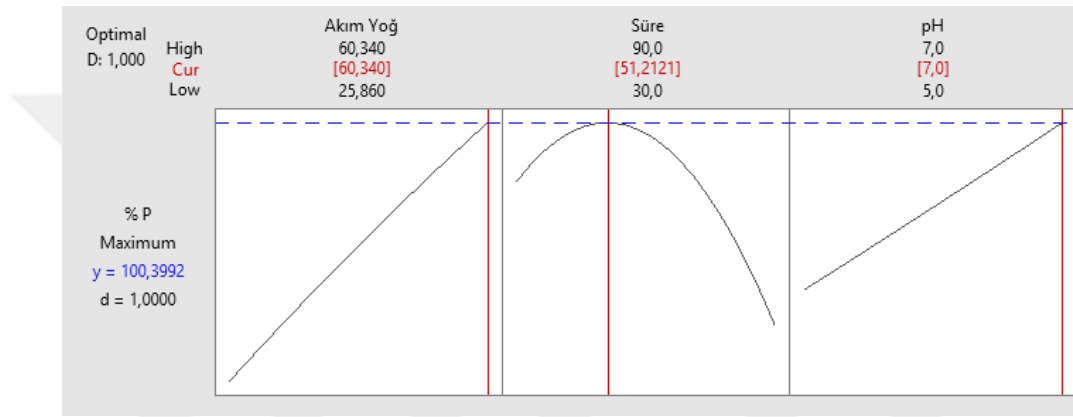
Şekil 3.21’de fosfor geri kazanım veriminin deneysel parametrelerin ikili etkileşimlerine bağlı olarak nasıl değiştiği kontur grafiklerle görselleştirilmiştir. Bu grafikler, modelin öngördüğü verim yüzeylerinin düzlemsel kesitlerini sunarak, değişkenler arasındaki eğilimleri ve optimum alanları daha sade ve karşılaştırılabilir biçimde ortaya koymaktadır.

Şekil 3.21(a) akım yoğunluğu ve süre değişkenlerinin fosfor geri kazanımı üzerindeki etkisini iki boyutlu kontur alanlarıyla sunmaktadır. Grafik genelinde açık bir eğilim gözlenmektedir: Hem süre hem de akım yoğunluğu arttıkça fosfor geri kazanım verimi yükselmektedir. Özellikle süre 70 dakikanın üzerine çıktığında ve akım yoğunluğu  $50 \text{ A/m}^2$  civarına ulaştığında verim %98’in üzerine çıkmakta; bu da grafikte en koyu yeşil alan olarak gözlenmektedir. Ancak dikkat çekici şekilde, eğriler dikey değil hafif yatay eğilimlidir; bu da verim üzerinde sürenin etkisinin, akım yoğunluğuna göre biraz daha baskın olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, 90 dakika gibi uzun sürelerde ve yüksek akım yoğunluğunda eğrilerin sıklaşması, artış hızında yavaşlama yaşandığını göstermektedir ve bu durum 3D grafikte gözlemlenen doygunluk eğilimiyle uyumludur.

Şekil 3.21(b) akım yoğunluğu ile pH’ın birlikte etkisini ortaya koymaktadır. Grafik yüzeyinde, pH değerinin artışı fosfor veriminde kesintisiz bir iyileşmeye yol açmakta, özellikle  $\text{pH} > 6,5$  seviyelerinde en koyu yeşil alanlar gözlemlenmektedir. Akım yoğunluğundaki artış da verimi artırmakta, ancak eğrilerin eğimi burada daha yataydır. Bu yapı, pH’ın etkisinin akım yoğunluğundan daha baskın olduğunu açıkça göstermektedir. Bu kontur yüzeyi aynı zamanda, pH ve akım yoğunluğunun birlikte yüksek seviyelere ulaştığı durumlarda en yüksek verimlerin elde edildiğini göstererek, bu iki değişkenin sinerjik etkisini net biçimde ortaya koymaktadır.

Şekil 3.21(c) süre ve pH değişkenlerinin fosfor geri kazanımına olan etkisini göstermektedir. Grafik yüzeyi, pH ve sürenin birlikte artmasıyla verimin sürekli yükseldiğini ortaya koymakla birlikte, eğrilerin yukarı doğru kıvrılması yüksek pH ve uzun süre koşullarında verim artışının yavaşladığını göstermektedir. Özellikle süre  $> 80 \text{ dk}$  ve  $\text{pH} > 6,5$  koşullarında kontur çizgilerinin sıklaşması, doygunluk etkisinin başladığını düşündürmektedir. Verimin %98’in üzerine çıktığı alan, pH 6,5–7 ve süre 70–85 dakika aralığında net olarak tanımlanmaktadır ve bu durum da 3D grafiklerle tam uyumludur.

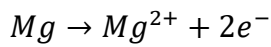
Şekil 3.22’de sunulan yanıt optimizasyonu grafiğine göre, fosforun elektrokimyasal olarak geri kazanımının maksimize edildiği koşullar belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda, yaklaşık 60,34 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu, 51,21 dakikalık işlem süresi ve pH 7,0 değerinde fosfor geri kazanım verimi %100,40 seviyesine ulaşmıştır. Grafikte her bir parametre için optimum noktalar kırmızı çizgilerle belirtilmiş olup, bu noktalar yanıt eğrisinin maksimum fosfor çökelme verimini sağladığı bölgeleri temsil etmektedir. Söz konusu koşullarda hesaplanan bileşik arzu edilirlilik fonksiyonu değeri 1 olup, modelin tam uygunlukla maksimum verimi sağladığı doğrulanmıştır.



**Şekil 3.22** Fosfor geri kazanımı için oluşturulan yanıt yüzey modeline ilişkin optimal sonuç grafiği

### 3.5 Reaktörde Anodik Reaksiyonlar

Elektrokimyasal fosfor geri kazanımı sürecinde kurban anot olarak kullanılan AZ31B magnezyum alaşımı, uygulanan akım ve süreye bağlı olarak Eşitlik 3.17’de verilen anodik reaksiyona göre çözünerek ortama Mg<sup>2+</sup> iyonu sağlamıştır. Anottaki çözünme miktarı Faraday yasasına göre teorik olarak hesaplanmış ve her bir deney koşulunda çözünmesi beklenen magnezyum miktarları belirlenmiştir. Bu hesaplamalar, sistemde fosfat ve potasyum iyonlarıyla birlikte K-struvit benzeri çökeltilerin oluşmasına katkı sağlayan Mg<sup>2+</sup> iyonunun kaynağını ve miktarını nicel olarak değerlendirmek açısından kritik öneme sahiptir.



Anodik reaksiyon (Eş. 3.17)

**Tablo 3.22** Anodik Mg çözünmesi ve çökeltme verimlerinin deneysel koşullara göre karşılaştırılması

| Deney No | Akım | Süre | C <sub>F</sub> | C <sub>0</sub> | C <sub>S</sub> | % Mg  |
|----------|------|------|----------------|----------------|----------------|-------|
| 1        | 0,15 | 30   | 123,66         | 80,22          | 131,51         | 35,5  |
| 2        | 0,35 | 30   | 288,55         | 69,04          | 126,61         | 64,59 |
| 3        | 0,15 | 90   | 370,99         | 73,33          | 118,37         | 73,36 |
| 4        | 0,35 | 90   | 865,64         | 73,13          | 50,38          | 94,63 |
| 5        | 0,15 | 60   | 247,32         | 70,67          | 159,99         | 49,69 |
| 6        | 0,35 | 60   | 456,65         | 68,84          | 109,98         | 41,26 |
| 7        | 0,15 | 60   | 456,65         | 68,19          | 97,06          | 36,17 |
| 8        | 0,35 | 60   | 456,65         | 66,27          | 53,97          | 19,58 |
| 9        | 0,25 | 30   | 205,39         | 62,6           | 157,73         | 58,12 |
| 10       | 0,25 | 90   | 616,17         | 61,16          | 116,59         | 78,14 |
| 11       | 0,25 | 30   | 205,39         | 63,2           | 98,9           | 54,06 |
| 12       | 0,25 | 90   | 616,17         | 64,41          | 46,57          | 75,03 |
| 13       | 0,25 | 60   | 410,78         | 67,79          | 128,77         | 62,63 |
| 14       | 0,25 | 60   | 410,78         | 65,47          | 122,1          | 65,36 |
| 15       | 0,25 | 60   | 410,78         | 69,57          | 122,18         | 63,63 |

C<sub>F</sub>: Faraday yasasına göre hesaplanan teorik Mg miktarı (mg/L), C<sub>0</sub>: Başlangıç çözeltisindeki Mg konsantrasyonu (mg/L), C<sub>S</sub>: Reaksiyon sonrası çözeltide ölçülen Mg konsantrasyonu (mg/L); % Mg: Çöken Mg oranı.

Tablo 3.22’de Mg’nin % çökeltme oranları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, uygulanan akım şiddeti ve sürenin artışıyla birlikte anottan çözünen teorik Mg miktarının (C<sub>F</sub>) ciddi şekilde arttığı görülmektedir. Özellikle 0.35 A akım ve 90 dakikalık süreyle yürütülen 4. deneyde, teorik olarak 865,64 mg/L Mg çözünmüş olup, bu koşulda çöken Mg yüzdesi %94,63 gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Bu hem yeterli Mg sağlandığını hem de sistemin çökeltme açısından yüksek verimle çalıştığını göstermektedir. Diğer yandan, düşük akım ve kısa süre uygulanan deneylerde (örneğin 1. deney; 0.15 A, 30 dk), teorik olarak 123,66 mg/L Mg çözünmesine rağmen, çökeltme verimi yalnızca %35,50 olarak gerçekleşmiştir. Bu durum, düşük akım ve kısa sürede Mg’nin ya çözünemediğini ya da çökeltme reaksiyonlarının tam gerçekleşmediğini göstermektedir.

Sabit sürelerde akımın artırılması (örneğin 30 dakikalık sürede 0.15 A → 0.35 A geçişi), çöken Mg oranında belirgin artışlara neden olmuştur. Benzer şekilde, akım sabit tutulup süre artırıldığında da (örneğin 0.25 A altında 30, 60 ve 90 dakika karşılaştırıldığında), çökeltme oranlarında kademeli bir yükselme gözlenmiştir.

Bununla birlikte, bazı deneylerde çökelme verimi yüksek akıma rağmen düşük düzeyde kalmıştır (6. deney; 0.35 A, 60 dk, 8. deney; 0.35 A, 60 dk). Bu durum, çözeltide Mg fazlalığına rağmen ortamın pH durumu, fosfat ve potasyum iyon konsantrasyonları gibi diğer faktörlerin çökelme veriminde belirleyici olduğunu göstermektedir.

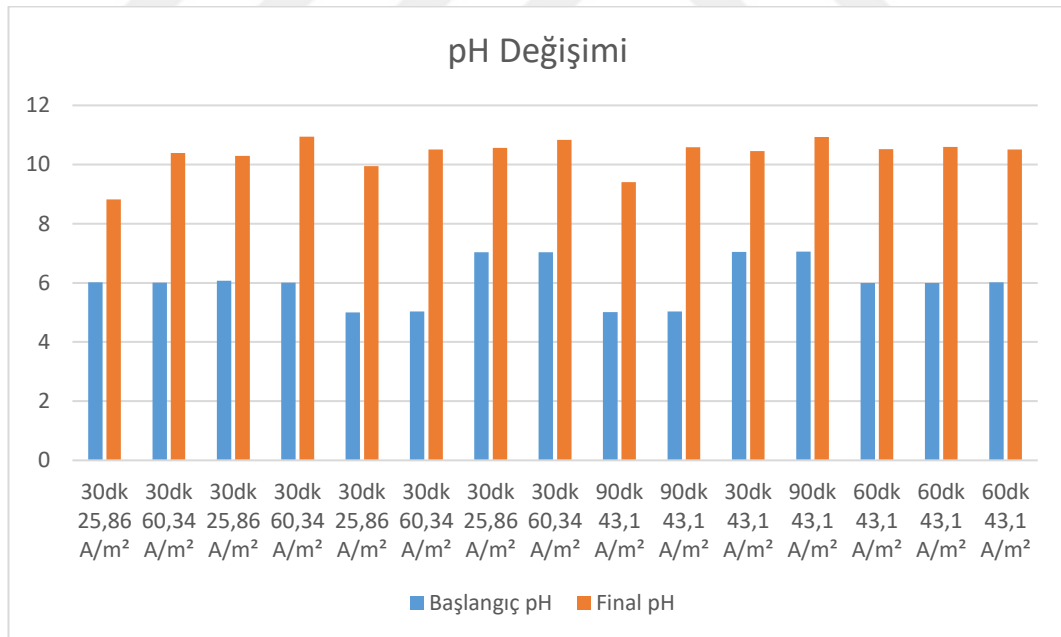
Sonuç olarak, sistemin maksimum verime ulaşabilmesi için sadece Mg sağlanması yeterli olmamakta; çökelme için gerekli ortam koşullarının da uygun olması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, anodik Mg çözünmesi, sistem verimliliği üzerinde temel belirleyicilerden biri olarak değerlendirilmiştir.

### 3.6 Reaktörde Katodik Reaksiyonlar

Bu çalışmada katot elektrotu olarak paslanmaz çelik (316SS) kullanılmıştır. Katot yüzeyinde meydana gelen temel reaksiyon, suyun indirgenmesiyle birlikte hidroksit iyonu ( $\text{OH}^-$ ) üretimidir (Eşitlik 3.18). Bu süreç, reaktördeki çözeltinin pH'nın artmasında doğrudan rol oynamaktadır.



Katodik reaksiyon (Eş. 3.18)



Şekil 3.23 Reaktörde pH değişimi

Şekil 3.23’de yapılan deneyler sonucunda başlangıç ve final pH değerleri arasındaki farklar değerlendirilmiş ve katodik tepkimelerin çözeltideki pH değişimine etkisi gözlemlenmiştir. Elde edilen verilere göre, uygulanan akım ve süre arttıkça çözeltinin pH’ında genel olarak artış eğilimi gözlenmiştir. Özellikle

60,34 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu altında ve 90 dakika süreyle yürütülen deneyde pH'ın başlangıçta 6,01 iken 10,94'e yükseldiği görülmüştür. Bu durum, katodik yüzeyde gerçekleşen indirgenme reaksiyonları sonucu OH<sup>-</sup> iyonu üretiminin yüksek olduğunu ve sistemde alkaliliğin önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Genel eğilim incelendiğinde, pH değişiminin hem akım yoğunluğu hem de süre ile birlikte arttığı; fakat başlangıç pH'ının da bu artışın mutlak seviyesinde etkili olduğu görülmektedir.

Bu çalışmanın önceki aşamalarında pH, fosfor geri kazanımı üzerinde etkili bir bağımsız değişken olarak ele alınmıştır. Ancak, elektrokimyasal sistemlerde katot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme reaksiyonları nedeniyle ortam pH'ında önemli ölçüde artış gözlenmektedir. Bu artış, pH bağımsız değişkeninin proste sadece kontrol edilen değil, aynı zamanda dinamik olarak tepki veren bir bileşen olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, pH değişimi ( $\Delta$ pH) bu çalışmada bir yanıt değişkeni olarak yeniden ele alınmış ve bu yeni değerlendirme ile sistemin davranışı daha kapsamlı şekilde incelenmiştir.

**Tablo 3.23**  $\Delta$ pH için oluşturulan yanıt yüzey modeli varyans analizi (ANOVA)

| Kaynak                                | SD | DKT     | DKO     | F-Değeri | P-Değeri |
|---------------------------------------|----|---------|---------|----------|----------|
| Model                                 | 9  | 7,73667 | 0,85963 | 13,17    | 0,006    |
| Doğrusal                              | 3  | 6,98185 | 2,32728 | 35,65    | 0,001    |
| Akım Yoğunluğu                        | 1  | 1,18580 | 1,18580 | 18,17    | 0,008    |
| Süre                                  | 1  | 1,62000 | 1,62000 | 24,82    | 0,004    |
| pH                                    | 1  | 4,17605 | 4,17605 | 63,98    | 0,000    |
| Kuadratik                             | 3  | 0,42135 | 0,14045 | 2,15     | 0,212    |
| Akım Yoğunluğu*Akım Yoğunluğu         | 1  | 0,09700 | 0,09700 | 1,49     | 0,277    |
| Süre*Süre                             | 1  | 0,31500 | 0,31500 | 4,83     | 0,079    |
| pH*pH                                 | 1  | 0,01462 | 0,01462 | 0,22     | 0,656    |
| İkili Etkileşim                       | 3  | 0,33347 | 0,11116 | 1,70     | 0,281    |
| Akım Yoğunluğu*Süre                   | 1  | 0,18922 | 0,18922 | 2,90     | 0,149    |
| Akım Yoğunluğu*pH                     | 1  | 0,01823 | 0,01823 | 0,28     | 0,620    |
| Süre*pH                               | 1  | 0,12602 | 0,12602 | 1,93     | 0,223    |
| Hata                                  | 5  | 0,32637 | 0,06527 |          |          |
| Model Uyumsuzluğu                     | 3  | 0,31990 | 0,10663 | 32,98    | 0,030    |
| Saf Hata                              | 2  | 0,00647 | 0,00323 |          |          |
| Toplam                                | 14 | 8,06304 |         |          |          |
| R <sup>2</sup> : 0,9595               |    |         |         |          |          |
| Düzeltilmiş – R <sup>2</sup> : 0,8867 |    |         |         |          |          |

SD: Serbestlik derecesi, DKT: Düzeltilmiş kareler toplamı, DKO: Düzeltilmiş kareler ortalaması, F-değeri: Terimin modele yaptığı katkının anlamlılığını gösteren istatistiksel değer, P-değeri: Anlamlılık düzeyi

Tablo 3.23'te sunulan varyans analizine göre, pH değişiminin ( $\Delta\text{pH}$ ) model tarafından anlamlı düzeyde temsil edildiği görülmektedir ( $p = 0,006$ ). Model genel olarak istatistiksel açıdan güçlüdür ve pH artışının reaktör koşullarına bağlı olarak öngörülebileceğini göstermektedir. Doğrusal terimler içerisinde en anlamlı değişken başlangıç pH olup, bu parametre reaktörde meydana gelen pH değişiminin en belirleyici faktörüdür ( $p < 0,001$ ). Süre ( $p = 0,004$ ) ve akım yoğunluğu ( $p = 0,008$ ) da anlamlı katkılar sunmakta, her üç değişkenin pH üzerindeki etkisi istatistiksel olarak güçlü bir şekilde modelde yer almaktadır. Bu durum, pH değişiminin yalnızca bir başlangıç değeri değil, aynı zamanda işlem koşullarının bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Kuadratik terimler topluca anlamlı çıkmamıştır ( $p = 0,212$ ). Bu, pH değişiminin test edilen aralıkta doğrusal eğilimler gösterdiğini ve sistemin sınırlı derecede eğrisel davrandığını düşündürmektedir. Yalnızca sürenin ikinci dereceden etkisi anlamlılık sınırına yaklaşmaktadır ( $p = 0,079$ ); bu durum, uzun süreli çalışmalarda pH artış hızında yavaşlama olabileceğine işaret etmektedir. İkili etkileşimler ise model açısından anlamlı çıkmamıştır ( $p = 0,281$ ). Akım yoğunluğu  $\times$  süre ve süre  $\times$  pH gibi ikili etkileşimler, pH değişimi üzerinde sınırlı bir etkiye sahiptir. Bu da pH değişiminin çoğunlukla bağımsız değişkenlerin bireysel etkileriyle şekillendiğini göstermektedir. Modelin açıklayıcılığı oldukça yüksektir;  $R^2 = \%95,95$ , düzeltilmiş  $R^2$  ise  $\%88,67$  olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, pH değişiminin deneysel verilerle yüksek oranda tutarlı şekilde modellenebildiğini göstermektedir.

Reaktör içi pH değişimine ( $\Delta\text{pH}$ ) ilişkin ikinci dereceden regresyon modeli Eşitlik 3.19'da sunulmuştur. Modele göre, pH artışı üzerinde en güçlü doğrusal etki negatif yönde başlangıç pH'ına aittir. Bu durum, başlangıçta yüksek pH ile başlanan deneylerde reaktör içi pH değişiminin daha sınırlı olduğunu; düşük pH seviyelerinde ise sistemin katodik reaksiyonlarla daha fazla bazikleştiğini göstermektedir. Bu etki, modelde yüksek istatistiksel anlamlılığa sahiptir ve sistemin doğal kimyasal tamponlama kapasitesiyle de tutarlıdır. Süre ve akım yoğunluğu değişkenleri de pH artışı üzerinde pozitif etkiye sahiptir. Bu da elektrokimyasal reaksiyon süresi uzadıkça ve sisteme daha fazla elektron verildikçe reaktörde daha fazla hidroksit oluştuğunu göstermektedir. Ancak bu iki değişkenin etkileri pH'a kıyasla daha düşüktür. Kuadratik terimler değerlendirildiğinde, akım yoğunluğu ve sürenin ikinci dereceden katsayıları oldukça küçük ve negatif olup,

bu parametrelerin yüksek seviyelerinde pH değişiminde kısmi bir yavaşlama olabileceğine işaret etmektedir. pH'ın kuadratik terimi ise pozitif ve küçük değerde olup, modelde sınırlı bir eğrisellik göstermektedir. Etkileşim terimlerinden süre  $\times$  pH ve akım yoğunluğu  $\times$  pH kombinasyonları, pH değişimi üzerinde hafif negatif etkiler göstermektedir. Özellikle başlangıç pH'ı yüksek olan koşullarda süre veya akım yoğunluğu artsa bile pH değişiminin sınırlı kalabileceğini işaret etmektedir. Akım yoğunluğu  $\times$  süre etkileşimi ise oldukça zayıf düzeyde kalmıştır.

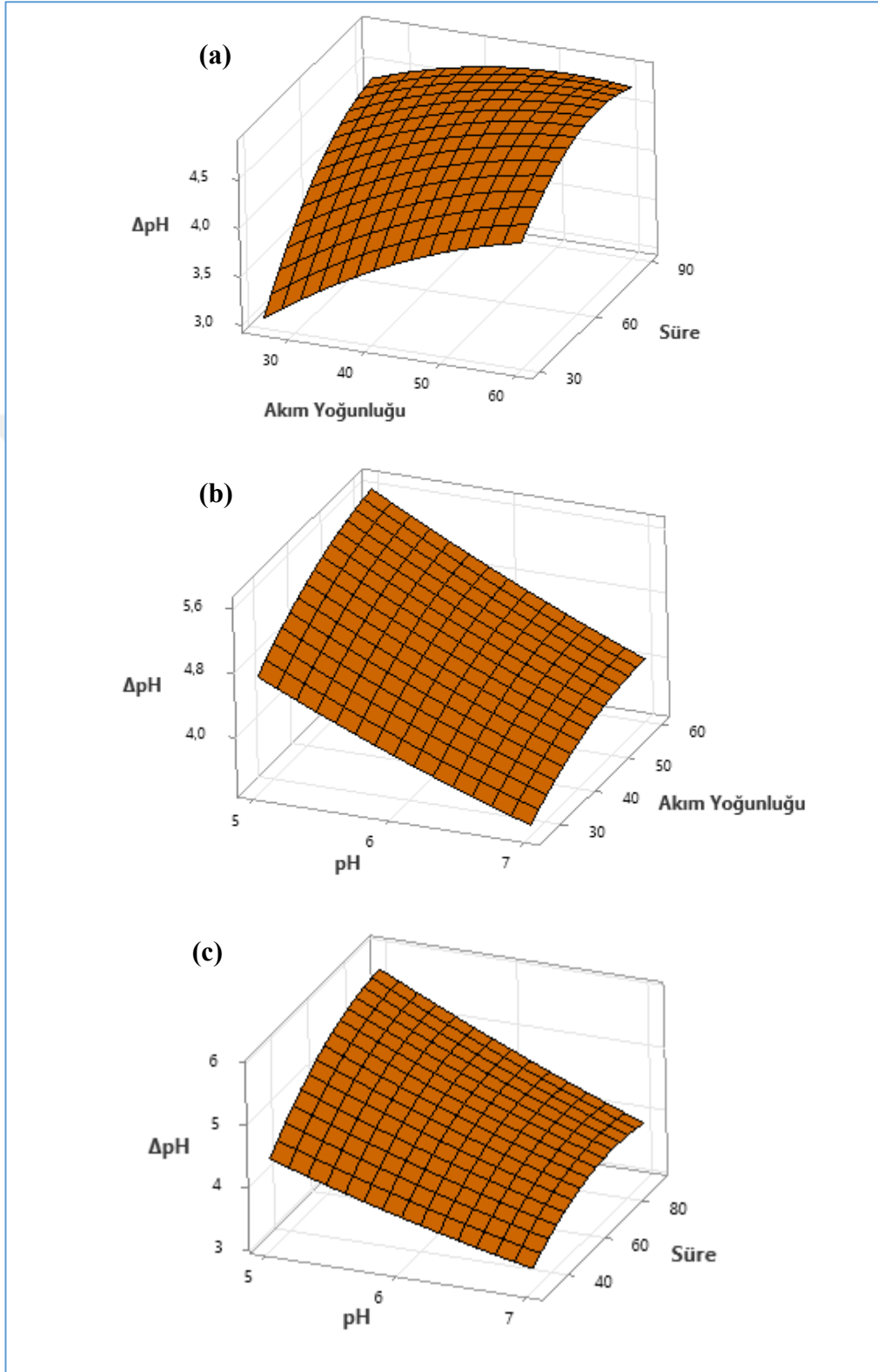
$$\Delta pH = 2,86 + 0,1181 \cdot X_1 + 0,1076 \cdot X_2 - 0,95 \cdot X_3 - 0,000545 \cdot X_1^2 - 0,000325 \cdot X_2^2 + 0,063 \cdot X_3^2 - 0,000421 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,00392 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,00592 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (\text{Eş. 3.19})$$

Şekil 3.24'de, reaktörde gözlenen pH değişiminin ( $\Delta pH$ ), akım yoğunluğu, süre ve başlangıç pH parametrelerine bağlı olarak nasıl şekillendiği üç boyutlu yüzey grafiklerinde görselleştirilmiştir.

Şekil 3.24(a), akım yoğunluğu ile sürenin birlikte etkisini göstermektedir. Grafik yüzeyinde, her iki parametrenin artışı ile birlikte pH değişiminin yükseldiği görülmektedir. Özellikle düşük süre ve düşük akım koşullarında  $\Delta pH$  daha sınırlıyken, 60 mA/cm<sup>2</sup> ve 90 dakikaya yaklaşan bölgelerde  $\Delta pH$  yaklaşık 4,5 birime ulaşmaktadır. Yüzey eğimi, özellikle sürenin artışıyla birlikte hızlı bir yükseliş göstermekte; bu durum süre parametresinin pH artışı üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymaktadır. Ancak yüzeyin üst kısmında eğimin yataylaşmaya başlaması, uzun sürelerde pH artış hızının azaldığını yani doygunluğa yakınlığını göstermektedir. Bu gözlem, modelde sürenin kuadratik teriminin sınıra yakın anlamlılık göstermesiyle de örtüşmektedir.

Şekil 3.24(b), akım yoğunluğu ile başlangıç pH'ın birlikte etkisini ortaya koymaktadır. Grafik, başlangıç pH değerinin reaktördeki pH değişimini ters yönde etkilediğini açıkça göstermektedir. Düşük başlangıç pH koşullarında (pH 5 civarında), pH değişimi daha büyük olurken; pH 7'ye yaklaştıkça  $\Delta pH$  belirgin biçimde azalmaktadır. Bu etki, özellikle 60 mA/cm<sup>2</sup> seviyesine yakın yüksek akım koşullarında daha net şekilde gözlenmektedir. Yüzey genelinde eğimin pH eksenine boyunca belirgin bir azalma göstermesi, regresyon denkleminde pH'ın negatif doğrusal katsayısıyla birebir uyumludur. Bu yapı, başlangıçta daha asidik

ortamların hidroksit iyonu oluşumuna daha açık olduğunu, dolayısıyla pH değişiminin bu bölgelerde daha güçlü gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.24  $\Delta pH$  için 3D yüzey grafikleri

Şekil 3.24(c), süre ile başlangıç pH parametrelerinin birlikte etkisini göstermektedir. Grafik yüzeyinde, düşük başlangıç pH seviyelerinde sürenin artışı ile birlikte pH değişiminin hızla yükseldiği gözlemlenmektedir. Ancak, başlangıç pH seviyesi yükseldikçe sürenin etkisi zayıflamakta, yüzey daha yatay ve düz hale gelmektedir. Bu durum, süre  $\times$  pH etkileşim teriminin negatif olmasının ve sınırlı anlamlılık düzeyinde kalmasının görsel bir yansımasıdır.  $\Delta pH$ 'in 6 birime kadar ulaştığı alanlar, pH 5–5,5 ve süre  $>70$  dakika bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Bu da sistemde bazikleşmenin en fazla gerçekleştiği koşulların tanımlanmasında önemli bir gösterge sunmaktadır.

Bu bulgular, reaktördeki pH değişiminin ( $\Delta pH$ ), sistemin elektrokimyasal işleyişine doğrudan bağlı, anlamlı ve ölçülebilir bir çıktı olduğunu ortaya koymaktadır. İşlem parametreleri (akım yoğunluğu, süre, pH) değiştikçe reaktör ortamındaki bazikleşme düzeyinin öngörülebilir şekilde farklılık göstermesi, pH değişiminin sürece entegre bir yanıt değişkeni olarak ele alınmasının önemini açıkça göstermektedir. Bu kapsamda  $\Delta pH$ , yalnızca fosfor geri kazanım koşullarını etkilemekle kalmayıp, aynı zamanda sistemin kontrolü ve optimizasyonu açısından da dikkate alınması gereken kritik bir performans göstergesi olarak değerlendirilmelidir.

### 3.7 Reaktörde Enerji Tüketimi

Bu çalışmada, elektrokimyasal fosfor geri kazanımı sürecinde uygulanan farklı deneysel koşullar altında sistemin enerji tüketimi, hem birim hacim başına ( $kWh/m^3$ ) hem de birim fosfor miktarı başına ( $kWh/kg P$ ) değerlendirilmiştir. Her deney için, uygulanan akım, gerilim ve süreye bağlı olarak enerji hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen veriler, hem prosesin enerji yoğunluğunu ortaya koymakta hem de farklı deneysel koşullar altında fosfor geri kazanımının enerji verimliliği açısından değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu kapsamda, Tablo 3.23'de her deney seti için %P giderimi,  $kWh/m^3$  ve  $kWh/kg P$  cinsinden hesaplanan özgül enerji tüketimleri birlikte sunulmuştur. Ayrıca Şekil 3.24'de fosfor geri kazanımı ve enerji tüketimi ilişkisi grafik olarak verilmiştir.

**Tablo 3.24** Deneysel Enerji Tüketim Değerleri

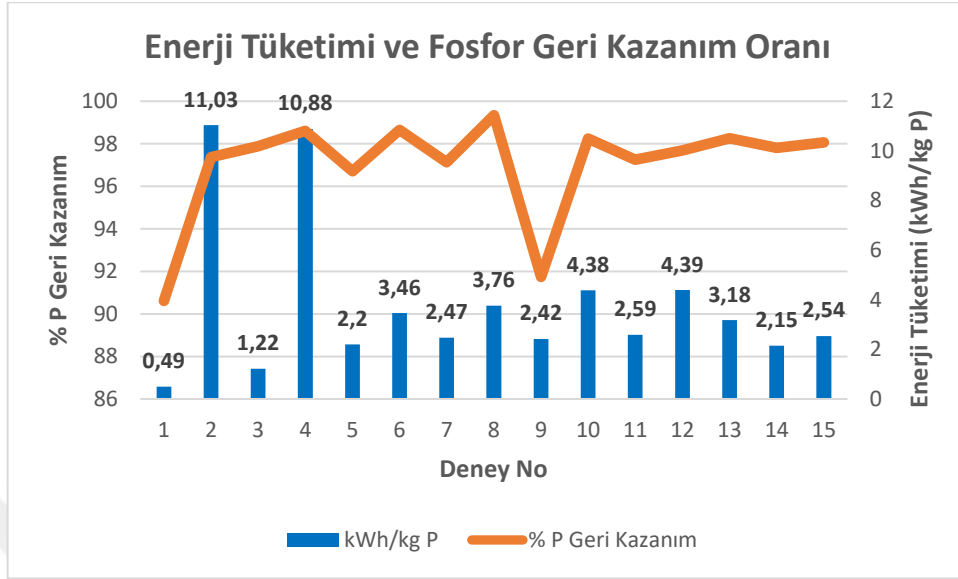
| Deney No | % P   | kWh/m <sup>3</sup> | kWh/P |
|----------|-------|--------------------|-------|
| 1        | 90,61 | 0,08               | 0,49  |
| 2        | 97,37 | 1,7                | 11,03 |
| 3        | 97,88 | 0,2                | 1,22  |
| 4        | 98,61 | 1,72               | 10,88 |
| 5        | 96,70 | 0,28               | 2,2   |
| 6        | 98,65 | 0,53               | 3,46  |
| 7        | 97,13 | 0,33               | 2,47  |
| 8        | 99,34 | 0,59               | 3,76  |
| 9        | 91,74 | 0,5                | 2,42  |
| 10       | 98,24 | 1,12               | 4,38  |
| 11       | 97,25 | 0,5                | 2,59  |
| 12       | 97,68 | 1,12               | 4,39  |
| 13       | 98,26 | 0,75               | 3,18  |
| 14       | 97,80 | 0,41               | 2,15  |
| 15       | 98,06 | 0,5                | 2,54  |

Tablo 3.24 ve Şekil 3.25'e göre her deney koşulunda fosfor giderimi %90,61 ile %99,34 arasında değişmekte olup, genel olarak oldukça yüksek geri kazanım oranları elde edilmiştir. Bu durum, sistemin fosfor giderimi açısından oldukça etkili çalıştığını göstermektedir. Ancak enerji tüketimi değerleri incelendiğinde, aynı yüksek verimin farklı enerji girdileriyle elde edilebildiği görülmektedir.

Örneğin, 1. deneyde yalnızca 0,08 kWh/m<sup>3</sup> gibi oldukça düşük enerji tüketimi ile %90,61 P giderimi elde edilirken, 4. deneyde benzer bir %98,61 P verimi için enerji tüketimi 1,72 kWh/m<sup>3</sup>'e kadar çıkmıştır. Benzer şekilde, kWh/kg P açısından değerlendirildiğinde, 1. deneyde yalnızca 0,49 kWh/kg P ile yüksek verim sağlanırken, 2. deneyde %97,37 P giderimi için 11,03 kWh/kg P enerji harcanmıştır. Bu durum, sistemin yalnızca yüksek enerji girdisiyle değil; uygun iyonik denge, pH aralığı ve çökelme koşullarının sağlanması ile düşük enerjiyle de etkin çalışabildiğini göstermektedir.

Tüm bu veriler birlikte değerlendirildiğinde, fosfor geri kazanımı açısından enerji verimliliği en yüksek koşulların düşük akım ve düşük gerilim uygulanan deneylerde ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, sistem performansının yalnızca P giderim oranlarına göre değil, birim fosfor başına harcanan enerji ile

birlikte değerlendirilmesi, prosesin sürdürülebilirliği açısından kritik öneme sahiptir.



Şekil 3.25 Enerji tüketimi ve fosfor geri kazanımı oranı ilişkisi

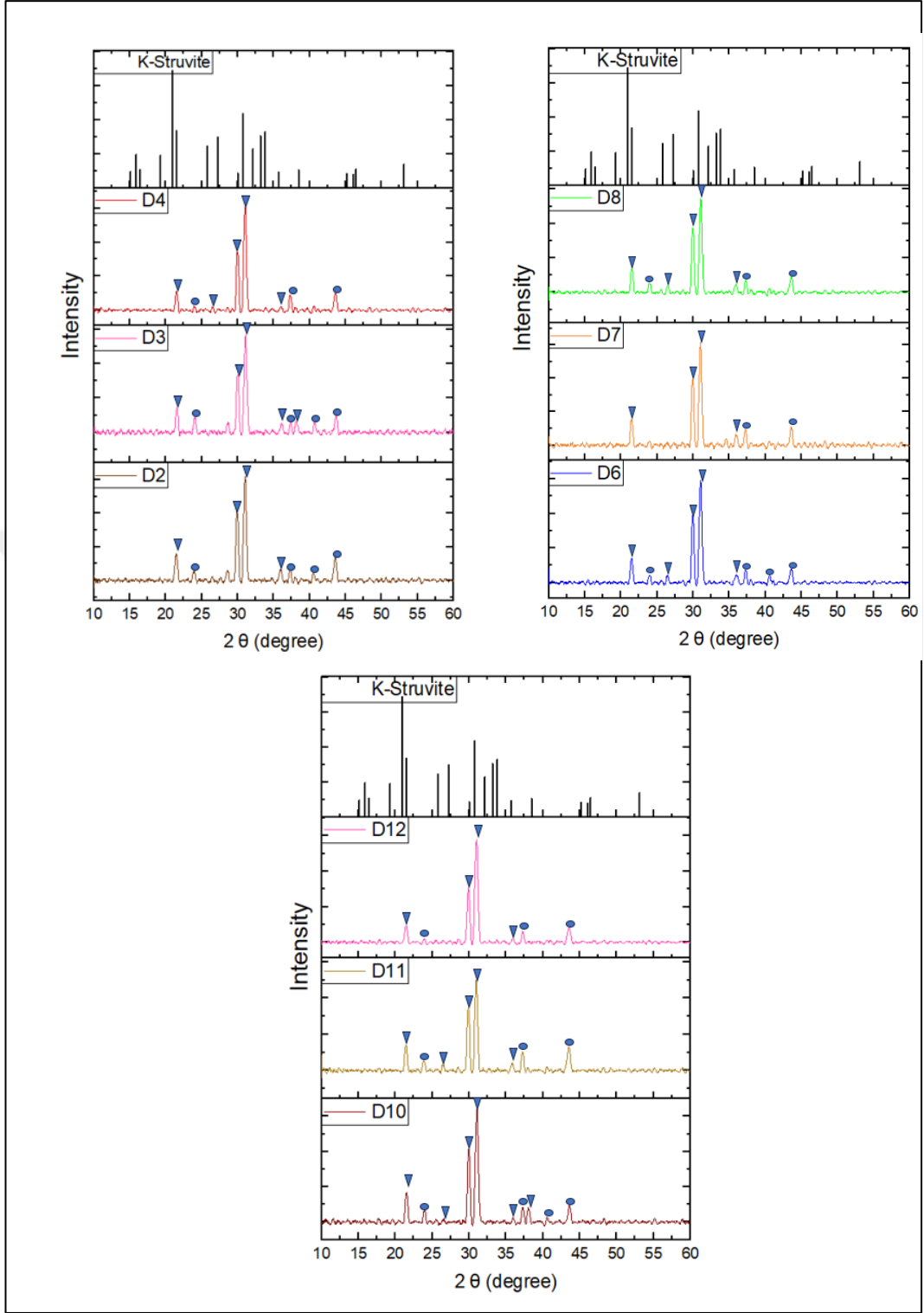
### 3.8 Çökeleklerin Karakterizasyonu ve Tarımsal Kullanım Potansiyelinin Değerlendirilmesi

Şekil 3.26'da, deney setlerine ait çökeleklerin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri verilmiştir. Bu analizlerde, farklı akım yoğunluğu, süre ve başlangıç pH koşullarına bağlı olarak çökeltme ürünlerinin kristal yapılarında belirgin farklılıklar gözlenmemiştir. Ancak 1, 5 ve 9 numaralı deney setlerinde uygulanan düşük akım yoğunluğu ve kısa sürelerin yanı sıra, özellikle deney 5 ve 9'da başlangıç pH değerinin 5 civarında olması nedeniyle yeterli kristallenme sağlanamamış; bu örneklerde genellikle amorf karakterde çökeltme olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle söz konusu numunelere ait XRD desenlerinde baskın ve karakteristik pikler gözlemlenememiş, grafiksel sunumları yapılamamıştır.

Tüm XRD analizlerinde kullanılan ham veriler üzerinde, eksik (zayıf) piklerin daha net şekilde gözlemlenebilmesi amacıyla yumuşatma (smooth) ve temel çizgi düzeltme (baseline correction) işlemleri uygulanmıştır. Grafikler Origin yazılımı kullanılarak çizilmiş, her bir spektrumda arka plan gürültüsü giderilmiş ve sinyal yoğunluğu daha okunabilir hale getirilmiştir. Bu işlemler, düşük kristalinliğe

sahip örneklerde dahi mevcut fazlara ait olası piklerin görünür kılınmasını sağlamıştır.

Grafiklerde, K-struvit ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) fazına ait karakteristik pikler ters üçgen ( $\blacktriangledown$ ) sembolleriyle, potasyum sülfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) fazına ait pikler ise yuvarlak ( $\bullet$ ) sembolleriyle gösterilmiştir. Bu semboller, her fazın kırınım desenindeki yerini görsel olarak vurgulamak ve faz tayinini kolaylaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Tüm deney setlerinde K-struvit baskın kristal faz olarak gözlenmiştir. Toprağın en sınırlı besin maddesi K'yı ve temel besi elementi olan P'yi içeren K-struvit, bitki büyümesi için yavaş salınımlı önemli bir gübre olarak kabul edilmektedir (Xu vd., 2011). Ancak, reaktörde pH ayarlaması ve ek potasyum kaynağı olarak kullanılan KOH, ile önceki prostele çamur külünden fosfor ekstraksiyonu amacıyla kullanılan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ün etkisiyle ortamda oluşan potasyumun fazlası, sülfat iyonlarıyla birleşerek  $\text{K}_2\text{SO}_4$  formunda çökelmiştir. Potasyum sülfat, tarımda klor içermeyen bir potasyum ve sülfür kaynağı olarak değerli ve tercih edilen bir ticari gübre niteliği taşımaktadır (Lu vd., 2022). Bu tercihte, klora duyarlı bitkiler için uygunluk sağlaması, bitki gelişimini ve topraktaki mikrobiyal süreçleri koruması (Ashraf vd., 2013), nitrifikasyonun baskılanmasını ve kalsiyumun aşırı yıkanmasını önlemesi (Khan vd., 2014) önemli rol oynamaktadır. Ayrıca içerdiği suda çözünebilen kükürt, ürün kalitesini ve pazarlanabilirliğini artırmakta ve topraktaki kükürt dengesini yeniden sağlamaktadır.



Şekil 3.26 Çökeleklerin XRD grafikleri

Bu bağlamda, çökeleklerde  $K_2SO_4$  fazının tespiti bir safsızlık olarak değil; ürünün yalnızca fosforla sınırlı kalmayıp, potasyum ve sülfür içeriği bakımından da zenginleştiğini gösteren olumlu bir bulgu olarak değerlendirilmelidir. Bu durum,

çökeleğin gübre olarak kullanım potansiyelini artırmakta ve toplam besin elementi içeriği açısından ek bir avantaj sağlamaktadır.

Deney setlerinde elde edilen çökeleklerdeki biriken ağır metallerin miktarları, her bir element için ayrı ayrı hesaplanmış ve Tablo 3.25’de mg/kg kuru madde olarak sunulmuştur. Aynı tabloda, karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübreler Hakkında Yönetmelik’te belirtilen ağır metal sınır değerlerine de yer verilmiştir.

**Tablo 3.25** Çökeleklerin ağır metal içerikleri

| Ağır Metal |               |               |               |               |               |               |
|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Sınır      | 150           | 450           | 120           | 1100          | 350           | 10            |
| Değerleri  |               |               |               |               |               |               |
| Deney No   | Pb<br>(mg/kg) | Cu<br>(mg/kg) | Ni<br>(mg/kg) | Zn<br>(mg/kg) | Cr<br>(mg/kg) | Sn<br>(mg/kg) |
| 1          | 54,65         | 223,21        | 16,85         | 368,71        | 91,94         | 5,47          |
| 2          | 44,08         | 191,22        | 15,92         | 308,12        | 74,91         | 3,58          |
| 3          | 49,05         | 208,71        | 17,15         | 323,56        | 82,50         | 4,22          |
| 4          | 43,94         | 188,19        | 16,17         | 305,66        | 75,99         | 4,71          |
| 5          | 48,51         | 197,93        | 17,50         | 325,80        | 76,61         | 4,26          |
| 6          | 38,94         | 212,29        | 16,44         | 316,64        | 82,72         | 4,89          |
| 7          | 46,75         | 219,23        | 16,63         | 339,09        | 77,55         | 4,77          |
| 8          | 41,66         | 231,05        | 17,14         | 353,13        | 82,55         | 5,36          |
| 9          | 52,17         | 220,92        | 17,86         | 348,27        | 84,02         | 5,92          |
| 10         | 58,17         | 232,64        | 18,50         | 399,39        | 97,24         | 5,55          |
| 11         | 56,38         | 237,16        | 19,38         | 389,91        | 84,10         | 4,74          |
| 12         | 53,22         | 224,18        | 18,37         | 371,74        | 82,08         | 4,86          |
| 13         | 57,63         | 233,95        | 18,16         | 392,46        | 80,69         | 4,86          |
| 14         | 63,34         | 257,89        | 19,21         | 441,36        | 91,70         | 6,37          |
| 15         | 65,45         | 261,84        | 19,58         | 456,64        | 90,73         | 7,13          |

Tablo 3.25’te sunulan verilere göre, deney setlerinde elde edilen çökeleklerdeki Pb, Cu, Ni, Zn, Cr ve Sn içeriklerinin tamamı, Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübreler Hakkında Yönetmelik’te (Gazete, R., 2018) belirtilen ağır metal sınır değerlerinin altında kalmıştır. Ayrıca yapılan analizler sonucunda, Cd ve Hg elementlerine hem çamur külünün ekstraksiyonu sırasında hem de buna bağlı olarak elde edilen çökeleklerde

rastlanmamıştır. Bu bulgular, elde edilen ürünün tarımda kullanım açısından çevresel risk taşımadığını ve mevzuata uygun olduğunu göstermektedir.



#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen bulgular, çamur külünden fosfor geri kazanımının asit liçi ve elektrokimyasal çöktürme yöntemlerinin birlikte uygulanması ile etkili biçimde gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Özellikle çamur külünde tespit edilen %7,66 oranındaki  $P_2O_5$  içeriği, bu atığın fosfor geri kazanımı açısından önemli bir potansiyel taşıdığını göstermekte ve literatürde bildirilen fosfor oranları ile örtüşmektedir (Adam ve Krüger, 2014; Franz, 2008). Sülfürik asit kullanılarak yapılan liç işlemlerinde %90'ın üzerinde elde edilen ekstraksiyon verimleri, daha önce farklı asit türleriyle yapılan çalışmalara kıyasla rekabetçi bir başarı sağlamıştır (Meng vd., 2019; Xu vd., 2011). Bu durum, sülfürik asidin fosfor ekstraksiyonu üzerindeki etkinliğini bir kez daha doğrulamaktadır.

Yapılan literatür taramalarında, çamur külünden fosfor ekstraksiyonunun optimizasyonuna yönelik Box-Behnken tasarımıyla gerçekleştirilmiş herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yönüyle, çalışma literatürde bir boşluğu doldurarak özgün bir katkı sunmaktadır. Yapılan kapsamlı istatistiksel analizler sonucunda,  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun ekstraksiyon verimi üzerindeki belirleyici rolü açıkça ortaya konmuştur. Bununla birlikte, sıvı/katı oranı ve süre gibi diğer parametrelerin hem doğrusal hem de kuadratik ve ikili etkileşim etkileri de detaylı biçimde değerlendirilmiş; fosfor ekstraksiyonuna yönelik sistematik ve optimize edilmiş bir metodoloji geliştirilmiştir. Bu yönüyle çalışma, yalnızca deneysel başarı değil, aynı zamanda metodolojik katkı anlamında da fosfor geri kazanımı alanına önemli bir yenilik sunmaktadır.

Elektrokimyasal çöktürme aşamasında, fosfor geri kazanım veriminin %99'a ulaşması, benzer sistemlerle yapılan çalışmalara kıyasla oldukça başarılıdır (Liu vd., 2019; Wang vd., 2022). Özellikle düşük enerji tüketimiyle yüksek verim elde edilmesi, sürecin sürdürülebilirlik açısından avantaj sağladığını göstermektedir. Anot olarak kullanılan AZ31B magnezyum alaşımı, elektrokimyasal reaktörde çözünerek sisteme magnezyum kaynağı sağlamış ve böylece K-struvit ( $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ ) oluşumuna olanak tanımıştır. Bununla birlikte, XRD analizlerinde tespit edilen potasyum sülfat gibi bileşikler, ürünün potasyum ve

sülfür içeriğini artırmakta ve bu yönüyle çift fonksiyonlu (P ve K içeren) bir gübre niteliği kazandırmaktadır.

Çökeleklerdeki ağır metal analiz sonuçları, ürünün çevresel güvenlik açısından uygun olduğunu ortaya koymaktadır. Cd ve Hg gibi toksik metallerin tamamen yokluğu ve diğer elementlerin (Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Sn) yönetmelik sınır değerlerinin altında kalması, bu ürünlerin gübre olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir. Bu durum, atık bazlı geri kazanım ürünlerinin tarım sektörüne entegre edilmesi konusunda literatürde vurgulanan en önemli engellerden biri olan güvenlik kriterinin aşıldığını göstermektedir.

Bu çalışma, hem liç hem de çöktürme aşamalarının istatistiksel olarak optimize edilmesiyle, yüksek verimli ve düşük enerji tüketimli bir fosfor geri kazanım yöntemi sunarak literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır. Ayrıca fosfor ekstraksiyonuna yönelik deneysel süreçler sırasında, K, Mg, Fe, Al, Na, Mn, Ca, Si, As, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn gibi elementlerin davranışlarının da detaylı şekilde analiz edilmiştir. Bu yaklaşım, fosforla birlikte diğer değerli ve potansiyel kirletici elementlerin de dikkate alınmasını sağlayarak çalışmanın kapsamını genişletmiştir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, atıksu arıtma çamurlarının yakılması sonucu oluşan çamur külünden (ÇK) fosforun geri kazanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla iki aşamalı bir yöntem uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan çamur külü, Gaziantep Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'ne (GASKİ) bağlı çamur yakma ünitesinden temin edilmiştir. ÇK'nın karakterizasyonu sonucunda, toplam fosfor içeriği  $P_2O_5$  formunda %7,66 olarak hesaplanmış; bu değer, söz konusu atığın fosfor geri kazanımı açısından önemli bir potansiyel taşıdığını ortaya koymuştur. Araştırma kapsamında, ilk aşamada çamur külünden asit liçi yöntemiyle fosfor ekstrakte edilmiş, ikinci aşamada ise bu fosfor, elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle geri kazanılmıştır. Her iki aşamada da süreçlerin optimize edilmesi ve parametreler arasındaki etkileşimleri değerlendirmek amacıyla Yanıt Yüzey Yöntemi kapsamında Box-Behnken Deney Tasarımı (BBT) uygulanmış ve istatistiksek analizleri yapılmıştır. Aynı zamanda elde edilen çökeleklerin karakterizasyonu yapılmış ve tarımsal amaçla kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan ekstraksiyon deneylerinde, sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) kullanılarak fosforun çamur külünden ekstrakte edilmesinde %90 üzeri verimler elde edilmiştir. Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) konsantrasyonu (0,1–0,5 mol/L), süre (1–3 saat) ve sıvı/katı oranı (10–30 mL/g) olmak üzere üç bağımsız değişkenin kullanıldığı BBT kapsamında yapılan varyans analizine göre, oluşturulan modelin fosfor ekstraksiyonu üzerinde genel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir ( $p < 0,001$ ). Modelin açıklayıcılığı oldukça yüksek bulunmuş;  $R^2 = 0,9903$ , düzeltilmiş  $R^2 = 0,9831$  olarak hesaplanmıştır. Doğrusal terimlere bakıldığında,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu modelin açıklanmasında en etkili değişken olarak öne çıkmış ( $p < 0,001$ ), sıvı/katı oranı da anlamlı katkı sağlamıştır ( $p < 0,001$ ). Buna karşılık, süre değişkeni tek başına anlamlı bulunmamıştır ( $p = 0,765$ ). Ayrıca, konsantrasyonun kuadratik etkisi ( $p < 0,001$ ) ve sürenin ikinci dereceden terimi ( $p = 0,001$ ) istatistiksel olarak anlamlı bulunurken, sıvı/katı oranının kuadratik etkisi anlamlılık eşiğinin üzerinde kalmıştır ( $p = 0,092$ ). İkili etkileşimler arasında yalnızca konsantrasyon  $\times$  sıvı/katı oranı anlamlı çıkmıştır ( $p < 0,001$ ). Ayrıca, fosforun yanı sıra çamur külünde bulunan K, Mg, Fe, Al, Na, Mn, Ca, Si, As, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn gibi elementlerin de ekstraksiyon davranışları değerlendirilmiştir.

Her bir element için ayrı ayrı istatistiksel analizler yapılmış ve bağımsız değişkenlere göre ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. Böylece, fosfor ekstraksiyonunun yanı sıra bu elementlerin de liç süreciyle kül fazından sıvı faza geçiş durumları tespit edilmiştir. Uygulanan optimizasyon çalışmaları sonucunda, yaklaşık 0,35 mol/L sülfürik asit, 2 saat reaksiyon süresi ve 30 mL/g sıvı/katı oranı koşullarında fosfor ekstraksiyonu maksimize edilmiştir. Bu koşullar, sistemin maksimum verimle çalıştığını gösteren arzu edirlilik fonksiyonu değeri ile de (1,000) desteklenmiştir. Elektrokimyasal çöktürme aşamasında kullanılacak olan fosforca zengin ekstraksiyon çözeltisi, bu optimizasyon verilerine göre hazırlanarak reaktörde kullanılmıştır.

Elektrokimyasal çöktürme aşamasında, anot olarak AZ31B magnezyum alaşımı, katot olarak ise paslanmaz çelik (316SS) kullanılmış ve çamur külünden asidik liç yoluyla elde edilen fosforca zengin çözeltiden fosfor geri kazanılmıştır. Bu aşamada akım yoğunluğu (25,86–60,34 A/m<sup>2</sup>), süre (30–90 dakika) ve başlangıç pH (5–7) olmak üzere üç bağımsız değişken kullanılmış ve bu parametrelerin fosfor geri kazanım verimi üzerindeki etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Fosfor geri kazanım verimleri %90 ile %99 arasında değişmiş; en yüksek verim, 60 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu, 60 dakika süre ve başlangıç pH 7 koşullarında elde edilmiştir. BBT ile oluşturulan modelin varyans analizine göre, sistem genel olarak istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuş, modelin açıklayıcılığı yüksek çıkmıştır ( $R^2 = \%95,76$ ; düzeltilmiş  $R^2 = \%88,12$ ). Doğrusal terimlerden süre ( $p = 0,001$ ) ve akım yoğunluğu ( $p = 0,005$ ) istatistiksel olarak anlamlı etkilere sahipken, pH değişkeni sınırda anlamlılık göstermiştir ( $p = 0,053$ ). Sürenin ikinci dereceden etkisi de modele anlamlı katkı sağlamış ( $p = 0,009$ ), bu değişkenin kuadratik etkisinin fosfor geri kazanımı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, akım yoğunluğu ile süre ( $p = 0,017$ ) ve süre ile pH ( $p = 0,016$ ) arasındaki ikili etkileşimlerin anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, özellikle sürenin, çöktürme verimi üzerinde hem doğrudan hem de diğer değişkenlerle etkileşim halinde önemli bir belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır.

Enerji tüketimi açısından yapılan hesaplamalarda, farklı deney koşulları için enerji tüketimi 0,08–1,72 kWh/m<sup>3</sup> aralığında değişmiş, kg fosfor geri kazanımı başına enerji tüketimi ise 0,49–11,03 kWh/kg P değerleri arasında bulunmuştur.

Bazı düşük enerjili deneylerde dahi yüksek oranda fosfor geri kazanım verimine ulaşılması, sürecin enerji açısından verimli çalışabileceğini göstermektedir. Ayrıca, elde edilen çökelek ürünlerinin XRD analizlerinde K-struvit fazının baskın olduğu ve örneklerde potasyum sülfat gibi ilave faydalı bileşiklerin de olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, çökelek ürününün yalnızca fosfor değil, aynı zamanda potasyum ve sülfür açısından da zenginleştiğini ortaya koymakta; tarımsal gübre olarak değerlendirilebilirliğini güçlendirmektedir. Öte yandan, tüm deney setlerinden elde edilen çökeleklerde yapılan analizlerde Pb, Cu, Ni, Zn, Cr ve Sn gibi ağır metallerin konsantrasyonlarının, Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübreler Hakkında Yönetmelik'te belirtilen sınır değerlerin altında kaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, Cd ve Hg elementlerine hiçbir çökelek örneğinde rastlanmamıştır. Bu sonuçlar, elde edilen ürünün güvenli bir tarımsal uygulama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

İlerleyen çalışmalarda laboratuvar ölçeğinde elde edilen bulguların, pilot veya yarı-endüstriyel ölçekte doğrulanması, sürecin pratik uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi önerilmektedir. Ayrıca elde edilen çökeleklerin tarımsal etkinliğinin belirlenmesi amacıyla, farklı toprak tipleri ve bitki türleri üzerinde tarla denemeleri yapılması öneriler arasındadır.

## KAYNAKLAR

- Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., & Simon, F. G. (2009). Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste management*, 29(3), 1122-1128.
- Adam, C., & Krüger, O. (2014). Complete survey of German sewage sludge ashes-phosphorous and technology metal recovery potential. In *SUM2014-2nd Symposium on urban mining (Proceedings)* (pp. Session-B).
- Adeoye, G. O., Sridhar, M. K. C., & Ipinmoroti, R. R. (2001). Potassium recovery from farm wastes for crop growth. *Communications in soil science and plant analysis*, 32(15-16), 2347-2358.
- Ajmal, Z., Muhmood, A., Usman, M., Kizito, S., Lu, J., Dong, R., & Wu, S. (2018). Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of colloid and interface science*, 528, 145-155.
- AshDec®, 2015. Technical factsheet, [http://p-rex.eu/uploads/media/PREX\\_Factsheet\\_ASHDEC.pdf](http://p-rex.eu/uploads/media/PREX_Factsheet_ASHDEC.pdf)
- Ashley, K., Cordell, D., & Mavinic, D. (2011). A brief history of phosphorus: from the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, 84(6), 737-746.
- Ashraf, M. Y., Rafique, N., Ashraf, M., Azhar, N., & Marchand, M. (2013). Effect of supplemental potassium (K<sup>+</sup>) on growth, physiological and biochemical attributes of wheat grown under saline conditions. *Journal of plant Nutrition*, 36(3), 443-458.
- Aykut, Y. *Kalsine edilmiş Mardin-Mazıdağı fosfat kayasının yaş baca gazı desülfürizasyonunda kullanımının incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Bacelo, H., Pintor, A. M., Santos, S. C., Boaventura, R. A., & Botelho, C. M. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122566.
- Battistoni, P., Pavan, P., Prisciandaro, M., & Cecchi, F. (2000). Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Research*, 34(11), 3033-3041.
- Bayerle, N. (2009). Phosphorus recycling in Gifhorn with a modified Seaborne process. *Proceedings of BALTIC*.
- Bayuseno, A. P., Perwitasari, D. S., Muryanto, S., Tauviqirrahman, M., & Jamari, J. (2020). Kinetics and morphological characteristics of struvite (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O) under the influence of maleic acid. *Heliyon*, 6(3).
- Berg, U., Knoll, G., Kaschka, E., Kreutzer, V., Donnert, D., Weidler, P. G., & Nüesch, R. (2005). P-RoC-Phosphorus recovery from wastewater by crystallisation of calcium phosphate compounds. *Journal of residuals science and technology*, 4(3).
- Bergmans, B. (2011). Struvite recovery from digested sludge At WWTP West. Master's thesis.
- Bijlaard, F. S., & Brekelmans, J. W. (2008). Plug and play type joints in steel and steel-concrete composite constructions: Development guide and design considerations. *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*, 1(4), 237-256.

Biswas, B. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K., & Kawakita, H. (2009). Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences*, 21(12), 1753-1760.

BM (2015). Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development. New York: Birleşmiş Milletler, Department of Economic and Social Affairs.

BMUB (2017). Deutschland soll Phosphor aus Klärschlamm gewinnen (Phosphorus recovery from sewage sludge in Germany). Press release of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation, Building and Nuclear Safety, No 017/17, 18.01.2017, Berlin, Germany (in German)

BMBF/BMU. 2010. Recycling management of plant nutrients, especially phosphorus. <http://www.phosphorrecycling.com/>

Boniardi, G., Turolla, A., Fiameni, L., Gelmi, E., Malpei, F., Bontempi, E., & Canziani, R. (2021). Assessment of a simple and replicable procedure for selective phosphorus recovery from sewage sludge ashes by wet chemical extraction and precipitation. *Chemosphere*, 285, 131476.

Braunschweig, L. C. (1986). Types of K-fertilizers in the K-replacement strategy. *Nutrient Balances and the Need for Potassium*, 253.

Brady, N. C., Weil, R. R., & Weil, R. R. (2008). *The nature and properties of soils* (Vol. 13, pp. 662-710). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.

Brownlie, W. J., Sutton, M. A., de Boer, M. A., Camprubi, L., Hamilton, H. A., & Heal, K. V. (2021). Chapter 2. Phosphate rock: resources, reserves and uses. *Our phosphorus future. Edinburgh: UK Centre for Ecology & Hydrology*.

Buckingham, D., & Jasinski, S. (2004). Phosphate Rock Statistics 1900–2002. *US Geological Survey*.

Buettner-Schmidt, K., & Lobo, M. L. (2012). Social justice: A concept analysis. *Journal of advanced nursing*, 68(4), 948-958.

Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A., & Graham, D. W. (2018). A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 8.

Carpenter, S. R. (2008). Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(32), 11039-11040.

Cheremisinoff, N. P. (2003). *Handbook of solid waste management and waste minimization technologies*. Butterworth-Heinemann.

Cho, I. H., & Zoh, K. D. (2007). Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes and Pigments*, 75(3), 533-543.

Cid, C. A., Jasper, J. T., & Hoffmann, M. R. (2018). Phosphate recovery from human waste via the formation of hydroxyapatite during electrochemical wastewater treatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 3135-3142.

Cieşlik, B. M., Namieşnik, J., & Konieczka, P. (2015). Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *Journal of cleaner production*, 90, 1-15.

- Cieşlik, B., & Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1728-1740.
- Cioroianu, T. M., Bunus, F., Filip, D., & Filip, G. (2001). Environmental considerations on uranium and radium from phosphate fertilizers.
- Cisse, L., & Mrabet, T. (2004). World phosphate production: overview and prospects. *Phosphorus Research Bulletin*, 15, 21-25.
- Cohen, Y. (2009). Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid. *Environmental Technology*, 30(11), 1215-1226.
- Corbridge, D. E. C. (2000). *Phosphorus 2000: Chemistry. Biochemistry & Technology*, Elsevier, Amsterdam, 751-924.
- Cordell, D., Drangert, J. O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global environmental change*, 19(2), 292-305.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747-758.
- Cordell, D., Turner, A., & Chong, J. (2018). The hidden cost of phosphate fertilizers: mapping multi-stakeholder supply chain risks and impacts from mine to fork. In *Western Sahara* (pp. 81-100). Routledge.
- Corell, H. (2002). Letter dated 29 January 2002 from the Under-Secretary-General for Legal Affairs, the Legal Counsel, addressed to the President of the Security Council. United National Security Council, Under-Secretary-General for Legal Affairs The Legal Counsel.
- Cornel, P., & Schaum, C. J. W. S. (2009). Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*, 59(6), 1069-1076.
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145-155.
- Darwish, M., Aris, A., Puteh, M. H., Abideen, M. Z., & Othman, M. N. (2016). Ammonium-nitrogen recovery from wastewater by struvite crystallization technology. *Separation & Purification Reviews*, 45(4), 261-274.
- Davis, M. L. (2010). *Water and wastewater engineering*. McGraw-Hill C.
- De Boer, M. A., Wolzak, L., & Slootweg, J. C. (2019). Phosphorus: reserves, production, and applications. *Phosphorus recovery and recycling*, 75-100.
- De Ridder, M., De Jong, S., Polchar, J., & Lingemann, S. (2012). Risks and opportunities in the global phosphate rock market: Robust strategies in times of uncertainty.
- Demirbas, A. (2009). Biofuels securing the planet’s future energy needs. *Energy conversion and management*, 50(9), 2239-2249.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., ... & Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384.

Diskowski, H., & Hofmann, T. (2000). Phosphorus in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.

Donatello, S., Tong, D., & Cheeseman, C. R. (2010). Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste management*, 30(8-9), 1634-1642.

Donatello, S., & Cheeseman, C. R. (2013). Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Management*, 33(11), 2328-2340.

Driessen, W., Abma, W., Van Zessen, E., Reitsma, G., & Haarhuis, R. (2009, November). Sustainable treatment of reject water and industrial effluent by producing valuable byproducts. In *Proceedings of 14th European Biosolids and Organic Resources Conference*, Leeds, UK.

Driver, J., Lijmbach, D., & Steen, I. (1999). Why recover phosphorus for recycling, and how?. *Environmental technology*, 20(7), 651-662.

Egle, L., Rechberger, H., & Zessner, M. (2015). Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, 105, 325-346.

Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., & Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 571, 522-542.

Eurostat (2020). [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env\\_ww\\_spd\\_custom\\_8718147/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_ww_spd_custom_8718147/default/table?lang=en)

EPA, 2003 EPA Use of incineration for biosolids management Biosolids Technol. Fact Sheet (2003) <https://www.epa.gov/biosolids/fact-sheet-use-incineration-biosolids-management>

Fang, L., Li, J. S., Guo, M. Z., Cheeseman, C. R., Tsang, D. C., Donatello, S., & Poon, C. S. (2018). Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA). *Chemosphere*, 193, 278-287.

Fang, L., Li, J. S., Donatello, S., Cheeseman, C. R., Wang, Q., Poon, C. S., & Tsang, D. C. (2018b). Recovery of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by combined two-step extraction and selective precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 348, 74-83.

Fang, L., Wang, Q., Li, J. S., Poon, C. S., Cheeseman, C. R., Donatello, S., & Tsang, D. C. (2021). Feasibility of wet-extraction of phosphorus from incinerated sewage sludge ash (ISSA) for phosphate fertilizer production: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(9), 939-971.

FAO (2008). Current world fertilizer trends and outlook to 2012. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

FAO, F. (2015). World fertilizer trends and outlook to 2018. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Reporte.

Fattah, K. P., Shabani, S., & Ahmed, A. (2013). Use of desalinated reject water as a source of magnesium for phosphorus recovery. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 4(3), 165.

Fotyma, M., Ochal, P., & Łabętowicz, J. (2013). Potassium in soils of glacial origin. *Soil Processes and Current Trends in Quality Assessment*. Intech Open, 205-228.

- Franz, M. (2008). Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, 28(10), 1809-1818.
- Fytli, D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(1), 116-140.
- Gaastra, S., Schemen, R., Bakker, P., & Bannink, M. (1998, May). Full scale phosphate recovery at sewage treatment plant Geestmerambacht, Holland. In 1 st International Conference on Phosphorus Recovery for recycling, Warwick University, UK.
- Galey, B., Gautier, M., Kim, B., Blanc, D., Chatain, V., Ducom, G., ... & Gourdon, R. (2022). Trace metal elements vaporization and phosphorus recovery during sewage sludge thermochemical treatment—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127360.
- Gantner, O. (2016). Ressourcenstrategische Betrachtung der Kritikalität von Phosphor. Shaker Verlag.
- Gazete, R. (2018). Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik. *Ankara*, 23, 2018.
- Giensen, A., & Van der Molde, J. G. (1996). The crystalactor: wastewater treatment by crystallization without waste production. DHV Water BV, Amerfoort.
- Gifhorn, (2015). Technical factsheet, [http://prex.eu/uploads/media/PREX\\_Factsheet\\_GIFHORN.pdf](http://prex.eu/uploads/media/PREX_Factsheet_GIFHORN.pdf)
- Gizaw, A., Zewge, F., Kumar, A., Mekonnen, A., & Tesfaye, M. (2021). A comprehensive review on nitrate and phosphate removal and recovery from aqueous solutions by adsorption. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 70(7), 921-947.
- González Medeiros, J. J., Pérez Cid, B., & Fernández Gómez, E. (2005). Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381, 873-878.
- Gorazda, K., Tarko, B., Worek, Z., Nowak, A. K., Kulczycka, K., Smol, M., & Henclik, A. (2014). Sustainable use of sewage sludge ash in fertilisers production-PolFerAsh technology.
- Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L. M., & Ribeiro, A. B. (2014). Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Management*, 34(5), 886-892.
- Guadie, A., Belay, A., Liu, W., Yesigat, A., Hao, X., & Wang, A. (2020). Rift Valley Lake as a potential magnesium source to recover phosphorus from urine. *Environmental Research*, 184, 109363.
- Gunther, F. (2016). A solution to the heap problem: the doubly balanced agriculture: integration with population. 2005.
- Günther, L., Dockhorn, T., Dichtl, N., Müller, J., Urban, I., Phan, L. C., ... & Bayerle, N. (2008). Technical and scientific monitoring of the large-scale seaborne technology at the WWTP Gifhorn. *Water Practice and Technology*, 3(1), wpt2008006.
- Harzel, H., Krüger, O., Hermann, L., & Adam, C. (2016). Sewage sludge ash—A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the Total Environment*, 542, 1136-1143.
- Heinzmann, B., & Engel, G. (2006). Induced magnesium ammonia phosphate precipitation to prevent incrustations and measures for phosphorus recovery. *Water Practice and Technology*, 1(3), wpt2006051.

- Heffer, P., & Prud'homme, M. (2009, May). Fertilizer Outlook 2009-2013. In 77th IFA Annual Conference (pp. 1-12).
- Henze, M., van Loosdrecht, M. C., Ekama, G. A., & Brdjanovic, D. (Eds.). (2008). Biological wastewater treatment. IWA publishing.
- Hermann, L. (2009). Recovery of phosphorus from wastewater treatment. A review.(Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung. Eine Bestandesaufnahme). Umwelt-Wissen Nr. 0929. Bundesamt für Umwelt (BAFU). Bern. Google Scholar.
- Hu, L., Yu, J., Luo, H., Wang, H., Xu, P., & Zhang, Y. (2020). Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 382, 123001.
- Huang, S., Yuan, C., Li, Q., Yang, Y., Tang, C., Ouyang, K., & Wang, B. (2017). Distribution and risk assessment of heavy metals in soils from a typical Pb-Zn mining area. *Pol J Environ Stud*, 26(3), 1105-1112.
- Huang, H., Li, J., Li, B., Zhang, D., Zhao, N., & Tang, S. (2019). Comparison of different K-struvite crystallization processes for simultaneous potassium and phosphate recovery from source-separated urine. *Science of the Total Environment*, 651, 787-795.
- Hug, A., & Udert, K. M. (2013). Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water Research*, 47(1), 289-299.
- Hutnik, N., Kozik, A., Mazienczuk, A., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., & Matynia, A. (2013). Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water research*, 47(11), 3635-3643.
- Jabareen, Y. (2008). A new conceptual framework for sustainable development. *Environment, development and sustainability*, 10, 179-192.
- Jasinski, S. M., US Geological Survey & Orienteering S (Ed.). (2009). Mineral commodity summaries, 2009. Government Printing Office.
- Jasinski, S. M. (2011). Potash. *Mining Engineering*, 63(6), 91-92.
- Jasinski, S. M. (2015). Potash, 2014. *Mining Engineering*, 67(7), 31-31.
- Jardin, N., & Pöpel, H. J. (2001). Refixation of phosphates released during bio-P sludge handling as struvite or aluminium phosphate. *Environmental technology*, 22(11), 1253-1262.
- Jindarom, C., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rirkosomboon, T., & Rangsunvigit, P. (2007). Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 133(1-3), 239-246.
- Johansson, S., Ruscalleda, M., Saerens, B., & Colprim, J. (2019). Potassium recovery from centrate: taking advantage of autotrophic nitrogen removal for multi-nutrient recovery. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(3), 819-828.
- Johnston, A. E. (2000). Understanding phosphorus and its use in agriculture. EFMA.
- Jones, A. G. (2002). Crystallization process systems. Elsevier.
- IARC, International Agency for Research on Cancer, & International Agency for Research on Cancer. (1993). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry (Vol. 58). IARC, World Health Organization.

Ichihashi, O., & Hirooka, K. (2012). Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. *Bioresource technology*, 114, 303-307.

IFA (2006). Production and International Trade Statistics, International Fertilizer Industry Association Paris, available: [http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/pit\\_public/pit\\_public\\_statistics.asp](http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/pit_public/pit_public_statistics.asp) (accessed 20/8/07).

IFA (2011). International Fertilizer Industry Association. (2011). Feeding the Earth: Food Prices and Fertilizer Markets. International Fertilizer Industry Association, Paris, France.

IFA (2022). International Fertilizer Industry Association (IFA) Database [https://www.ifastat.org/databases/graph/2\\_1](https://www.ifastat.org/databases/graph/2_1)

Index Mundi (2023). <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=300>

Ito, A., Yamada, K., Ishikawa, N., & Umita, T. (2013). Separation of metals and phosphorus from incinerated sewage sludge ash. *Water science and technology*, 67(11), 2488-2493.

Kabdaşlı, I., & Tünay, O. (2018). Nutrient recovery by struvite precipitation, ion exchange and adsorption from source-separated human urine—a review. *Environmental Technology Reviews*, 7(1), 106-138.

Kataki, S., West, H., Clarke, M., & Baruah, D. C. (2016). Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste Management*, 49, 437-454.

Keijer, T., Bakker, V., & Slootweg, J. C. (2019). Circular chemistry to enable a circular economy. *Nature chemistry*, 11(3), 190-195.

Kekedy-Nagy, L., Teymouri, A., Herring, A. M., & Greenlee, L. F. (2020). Electrochemical removal and recovery of phosphorus as struvite in an acidic environment using pure magnesium vs. the AZ31 magnesium alloy as the anode. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122480.

Kern, J., Heinzmann, B., Markus, B., Kaufmann, A. C., Soethe, N., & Engels, C. (2008). Recycling and assessment of struvite phosphorus from sewage sludge. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*.

Khabarov, N., & Obersteiner, M. (2017). Global phosphorus fertilizer market and national policies: a case study revisiting the 2008 price peak. *Frontiers in nutrition*, 4, 22.

Khan, S. A., Mulvaney, R. L., & Ellsworth, T. R. (2014). The potassium paradox: Implications for soil fertility, crop production and human health. *Renewable Agriculture and Food Systems*, 29(1), 3-27.

Kim, D., Min, K. J., Lee, K., Yu, M. S., & Park, K. Y. (2017). Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22(1), 12-18.

Kleemann, R., Chenoweth, J., Clift, R., Morse, S., Pearce, P., & Saroj, D. (2017). Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC). *Waste management*, 60, 201-210.

Kratz, S., Godlinski, F., & Schnug, E. (2012). Heavy metal loads to agricultural soils in Germany from the application of commercial phosphorus fertilizers and their contribution to background concentration in soils. The new uranium mining boom: challenge and lessons learned, 755-762.

Krüger, O., & Adam, C. (2015). Recovery potential of German sewage sludge ash. *Waste Management*, 45, 400-406.

Kumar, R., & Pal, P. (2013). Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. *Journal of cleaner production*, 43, 59-70.

Lacasa, E., Canizares, P., Saez, C., Fernandez, F. J., & Rodrigo, M. A. (2011). Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 137-143.

Le, V. G., Vu, C. T., Shih, Y. J., Bui, X. T., Liao, C. H., & Huang, Y. H. (2020). Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC) process. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123282.

Le Corre, K. S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., & Parsons, S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39(6), 433-477.

LEACHPHOS®, 2015. Technical factsheet, [http://prex.eu/uploads/media/PREX\\_Factsheet\\_LEACHPHOS.pdf](http://prex.eu/uploads/media/PREX_Factsheet_LEACHPHOS.pdf)

Lei, Y., Song, B., van der Weijden, R. D., Saakes, M., & Buisman, C. J. (2017). Electrochemical induced calcium phosphate precipitation: importance of local pH. *Environmental science & technology*, 51(19), 11156-11164.

Lei, Y., Saakes, M., van der Weijden, R. D., & Buisman, C. J. (2018). Effects of current density, bicarbonate and humic acid on electrochemical induced calcium phosphate precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 342, 350-356.

Li, H., Liu, J., Li, G., Shen, J., Bergström, L., & Zhang, F. (2014). Past, present, and future use of phosphorus in Chinese agriculture and its influence on phosphorus losses. *Ambio*, 44, 274-285.

Li, R. H., & Li, X. Y. (2017). Recovery of phosphorus and volatile fatty acids from wastewater and food waste with an iron-flocculation sequencing batch reactor and acidogenic co-fermentation. *Bioresource technology*, 245, 615-624.

Li, J. S., Chen, Z., Wang, Q. M., Fang, L., Xue, Q., Cheeseman, C. R., ... & Poon, C. S. (2018). Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus. *Waste Management*, 74, 404-4

Li, S., Zeng, W., Ren, Z., Jia, Z., Peng, X., & Peng, Y. (2021). A novel strategy to capture phosphate as high-quality struvite from the sewage sludge ash: Process, mechanism and application. *Journal of Cleaner Production*, 322, 129162. 12.

Liang, S., Chen, H., Zeng, X., Li, Z., Yu, W., Xiao, K., ... & Yang, J. (2019). A comparison between sulfuric acid and oxalic acid leaching with subsequent purification and precipitation for phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash. *Water research*, 159, 242-251.

Liberti, L., Petruzzelli, D., & De Florio, L. (2001). REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process. *Environmental technology*, 22(11), 1313-1324.

Lijmbach, D. Phosphate Recovery—where do we stand today.

Lin, Z., Wang, T., Yu, X., Sun, X., & Yang, H. (2021). Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 879, 160453.

- Liu, Y., Kumar, S., Kwag, J. H., & Ra, C. (2013). Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(2), 181-189.
- Liu, X., Hu, Z., Zhu, C., Wen, G., Meng, X., & Lu, J. (2013b). Influence of process parameters on phosphorus recovery by struvite formation from urine. *Water science and technology*, 68(11), 2434-2440.
- Liu, W., Li, J., He, X., Wang, Z., & Chun, Z. (2019). Factors influencing the removal of phosphorus and the purity of recycling struvite in wastewater by the electrochemical sacrificial magnesium anode method. *Science of Advanced Materials*, 11(1), 128-134.
- Liu, H., Hu, G., Basar, I. A., Li, J., Lyczko, N., Nzihou, A., & Eskicioglu, C. (2021). Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: A review towards sustainable waste management. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129300.
- Lodder, R., Meulenkamp, R., & Notenboom, G. (2011). Fosfaatruigwinning in communale afvalwaterzuiveringsinstallaties. STOWA: Amersfoort, The Netherlands.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S. (2014). Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847-907.
- Lothenbach, B., Xu, B., & Winnefeld, F. (2019). Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates. *Applied Geochemistry*, 111, 104450.
- Lu, Y., Cong, P., Kuang, S., Tang, L., Li, Y., Dong, J., & Song, W. (2022). Long-term excessive application of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fertilizer alters bacterial community and functional pathway of tobacco-planting soil. *Frontiers in Plant Science*, 13, 1005303.
- Luo, W., Hai, F. I., Price, W. E., Guo, W., Ngo, H. H., Yamamoto, K., & Nghiem, L. D. (2016). Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor–reverse osmosis system. *Bioresource technology*, 200, 297-304.
- Luyckx, L., Geerts, S., & Van Caneghem, J. (2020). Closing the phosphorus cycle: Multi-criteria techno-economic optimization of phosphorus extraction from wastewater treatment sludge ash. *Science of the Total Environment*, 713, 135543.
- Luyckx, L., & Van Caneghem, J. (2021). Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of incineration temperature on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106471.
- Ma, P., & Rosen, C. (2021). Land application of sewage sludge incinerator ash for phosphorus recovery: A review. *Chemosphere*, 274, 129609.
- MacDonald, G. K., Bennett, E. M., Potter, P. A., & Ramankutty, N. (2011). Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(7), 3086-3091.
- Mainstone, C. P., Parr, W., & Day, M. (2000). Phosphorus and river ecology: tackling sewage inputs. *English Nature*.
- Maltseva, A., Shkirskiy, V., Lefèvre, G., & Volovitch, P. (2019). Effect of pH on Mg (OH)<sub>2</sub> film evolution on corroding Mg by in situ kinetic Raman mapping (KRM). *Corrosion Science*, 153, 272-282.

- Manning, D. A. (2010). Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agronomy for sustainable development*, 30, 281-294.
- Mapanda, F., Mangwayana, E. N., Nyamangara, J., & Giller, K. E. (2005). The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 107(2-3), 151-165.
- Mehmood, T., Chaudhry, M. M., Tufail, M., & Irfan, N. (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchemical Journal*, 91(1), 94-99.
- Meng, X., Liu, X., Huang, Q., Gao, H., Tay, K., & Yan, J. (2019). Recovery of phosphate as struvite from low-temperature combustion sewage sludge ash (LTCA) by cation exchange. *Waste Management*, 90, 84-93.
- Melia, P. M., Cundy, A. B., Sohi, S. P., Hooda, P. S., & Busquets, R. (2017). Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere*, 186, 381-395.
- Mephrec®, (2015). Technical factsheet, [http://prex.eu/uploads/media/PREX\\_Factsheet\\_MEPHREC.pdf](http://prex.eu/uploads/media/PREX_Factsheet_MEPHREC.pdf)
- Metcalf & Eddy, Abu-Orf, M., Bowden, G., Burton, F. L., Pfrang, W., Stensel, H. D., ... & AECOM (Firm). (2014). *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. McGraw Hill Education.
- McConnell, D. (1938). A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 23(1), 1-19.
- McKelvey, V. E. (1967). Phosphate deposits (No. 1252-D). US Govt. Print. Off.,.
- Mihelcic, J. R., Fry, L. M., & Shaw, R. (2011). Global potential of phosphorus recovery from human urine and feces. *Chemosphere*, 84(6), 832-839.
- Moerman, W., Carballa, M., Vandekerckhove, A., Derycke, D., & Verstraete, W. (2009). Phosphate removal in agro-industry: pilot-and full-scale operational considerations of struvite crystallization. *Water research*, 43(7), 1887-1892.
- Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Cabassud, M., & Domenech, S. (2003). A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor. *Chemical Engineering Journal*, 94(1), 41-50.
- Montag, D. (2008). Phosphorus recovery in wastewater treatment-Development of a procedure for integration into municipal wastewater treatment plants.(Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung–Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen). *Civil and Environmental Engineering*, Alto. Master, 111.
- Montag, D., Gethke, K., & Pinnekamp, J. (2007, June). A feasible approach of integrating phosphate recovery as struvite at waste water treatment plants. In *Proceedings of the IWA Specialist Conference: Moncton, New Brunswick, Canada, June* (Vol. 2427, pp. 551-558).
- Morse, G. K., Brett, S. W., Guy, J. A., & Lester, J. N. (1998). Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the total environment*, 212(1), 69-81.
- Münch, E. V., & Barr, K. (2001). Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water research*, 35(1), 151-159.

- Müller, J., Reinhardt, M., Günther, L., Dockhorn, T., Dichtl, N., Urban, I., ... & Vesterager, N. O. (2005). Fundamentals and feasibility of nutrient recycling using the seaborne process. *Proceedings, Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment*, Johannesburg, South-Africa.
- Murakami, T., Suzuki, Y., Nagasawa, H., Yamamoto, T., Koseki, T., Hirose, H., & Okamoto, S. (2009). Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery. *Fuel processing technology*, 90(6), 778-783.
- Muys, M., Phukan, R., Brader, G., Samad, A., Moretti, M., Haiden, B., ... & Spiller, M. (2021). A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *Science of the Total Environment*, 756, 143726.
- Nakao, S., Nishio, T., & Kanjo, Y. (2017). Simultaneous recovery of phosphorus and potassium as magnesium potassium phosphate from synthetic sewage sludge effluent. *Environmental Technology*, 38(19), 2416-2426.
- Nätörp, A., Kabbe, C., Matsubae, K., & Ohtake, H. (2019). Development of phosphorus recycling in Europe and Japan. *Phosphorus recovery and recycling*, 3-27.
- Nations, U. (2015). *Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development*. New York: United Nations, Department of Economic and Social Affairs.
- Nawa, Y., & Matsushita, T. (2009). P-recovery in Japan—the PHOSNIX process. In *Conference Baltic* (Vol. 21).
- Nguyen, D. D., Ngo, H. H., Guo, W., Nguyen, T. T., Chang, S. W., Jang, A., & Yoon, Y. S. (2016). Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater?. *Science of the total Environment*, 563, 549-556.
- Nowak, B., Aschenbrenner, P., & Winter, F. (2013). Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash—a comparison. *Fuel Processing Technology*, 105, 195-201.
- Okuno, Y., Nakata, Y., & Isse, M. (2019). Phosphorus Recovery from Night Soil and Johkasou Sludge. In *Phosphorus Recovery and Recycling* (pp. 265-281). Springer, Singapore.
- Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M., & Jensen, P. E. (2013). Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere*, 91(7), 963-969.
- Ostara 2010.Ostara Group, Questions and answers. Available: [http://www.ostara.com/files/u2/Ostara\\_Q\\_A.pdf](http://www.ostara.com/files/u2/Ostara_Q_A.pdf)
- Parsons, S. A., & Smith, J. A. (2008). Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters. *Elements*, 4(2), 109-112.
- Parsons, S.A., and Berry, T.A. (2009). Chemical phosphorus removal. In: Valsami- Jones, E. *Phosphorus in environmental technologies*. London, England: IWA, p. 260–271.
- Pedemonte, D. C. (2015). Strategies for phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization (Doctoral dissertation, Universidade de Santiago de Compostela).
- Pérez, J. P. (2005). Natural radionuclides in the fertilizer industry (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, University of Seville (in Spanish)).

- Perwitasari, D. S., Muryanto, S., Tauviqirrahman, M., Jamari, J., & Bayuseno, A. P. (2019). Optimization of Key Parameters in Struvite (K) Production for Phosphorus and Potassium Recovery Using a Batch Crystallizer. *Rasayan J. Chem*, 12, 787-795.
- Petzet, S., & Cornel, P. (2009). P-recovery from sewage sludge and sewage sludge ashes. Presentation in BALTIC, 21, 28-30.
- Petzet, S., Peplinski, B., & Cornel, P. (2012). On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water research*, 46(12), 3769-3780.
- Petzet, S., & Cornel, P. (2013). Phosphorus recovery from wastewater. *Waste as a Resource*, 37, 110.
- Pew Araştırma Merkezi. (2014). Attitudes about Aging: A Global Perspective.
- Pradel, M., & Aissani, L. (2019). Environmental impacts of phosphorus recovery from a “product” Life Cycle Assessment perspective: Allocating burdens of wastewater treatment in the production of sludge-based phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment*, 656, 55-69.
- Raison, R. J., Khanna, P. K., & Woods, P. V. (1985). Mechanisms of element transfer to the atmosphere during vegetation fires. *Canadian Journal of Forest Research*, 15(1), 132-140.
- Roeleveld, P., Loeffen, P., Temmink, H., & Klapwijk, B. (2004). Dutch analysis for P-recovery from municipal wastewater. *Water Science and Technology*, 49(10), 191-199.
- Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R., & Gujer, W. (2010). Struvite precipitation from urine—influencing factors on particle size. *Water research*, 44(6), 2038-2046.
- Rout, G. R., & Das, P. (2009). Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc. *Sustainable agriculture*, 873-884.
- Römheld, V., & Kirkby, E. A. (2010). Research on potassium in agriculture: needs and prospects. *Plant and soil*, 335, 155-180.
- Salutsky, M. L., & Steiger, R. P. (1964). Properties of fertilizer materials, metal potassium phosphates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 12(6), 486-491.
- Samolada, M. C., & Zabaniotou, A. A. (2014). Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste management*, 34(2), 411-420.
- Salari, D., Niaei, A., Aghazadeh, F., Hosseini, S. A., & Seyednajafi, F. (2012). Catalytic remediation of 2-propanol on Pt-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalyst during catalytic combustion—experimental study and response surface methodology (RSM) modeling. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(3), 351-357.
- Saucia, C. H. R., & Mazzilli, B. P. (2006). Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of environmental radioactivity*, 89(3), 229-239.
- Sartorius, C., von Horn, J., & Tettenborn, F. (2012). Phosphorus recovery from wastewater—Expert survey on present use and future potential. *Water Environment Research*, 84(4), 313-322.
- Satoshi, Y., Seichiro, O., Hiroyuki, H., Mitoma, Y., Hidetaka, K., & Biswas, B. K. (2013). Simultaneous crystallization of phosphate and potassium as magnesium potassium phosphate using

bubble column reactor with draught tube. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1154-1158.

Schaum, C., Cornel, P., & Jardin, N. (2005, August). Possibilities for a phosphorus recovery from sewage sludge ash. In *Proceedings of the IWA Specialist Conference on Management of Residues Emanating from Wastewater Treatment* (pp. 9-12).

Schaum, C. (2007). Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung: Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche (Vol. 185). Verein zur Förderung des Instituts WAR-Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt-und Raumplanung-der TU Darmstadt eV.

Schindler, D. W. (2006). Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and oceanography*, 51(1part2), 356-363.

Schipper, W. J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W. H., Temmink, B. G., Kiestra, F. D. G., & Lijmbach, A. C. M. (2001). Phosphate recycling in the phosphorus industry. *Environmental technology*, 22(11), 1337-1345.

Schnug, E., & Lottermoser, B. G. (2013). Fertilizer-derived uranium and its threat to human health.

Schröder, K., Bettermann, G., Staffel, T., Klein, T., & Hofmann, T. (1998). Phosphoric Acid and Phosphates, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Schuiling, R. D., & Andrade, A. (1999). Recovery of struvite from calf manure. *Environmental Technology*, 20(7), 765-768.

Sengupta, S., Nawaz, T., & Beaudry, J. (2015). Nitrogen and phosphorus recovery from wastewater. *Current Pollution Reports*, 1, 155-166.

Shan, J., Liu, H., Long, S., Zhang, H., & Lichtfouse, E. (2021). Electrochemical crystallization for recovery of phosphorus and potassium from urine as K-struvite with a sacrificial magnesium anode. *Environmental Chemistry Letters*, 1-7.

Sheldrick, W. F., Syers, J. K., & Lingard, J. (2003). Soil nutrient audits for China to estimate nutrient balances and output/input relationships. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 94(3), 341-354.

Slootweg, J. C. (2020). Using waste as resource to realize a circular economy: Circular use of C, N and P. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 23, 61-66.

Smil, V. (1999). Crop Residues: Agriculture's Largest Harvest: Crop residues incorporate more than half of the world's agricultural phytomass. *Bioscience*, 49(4), 299-308.

Smil, V. (2000). Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual review of energy and the environment*, 25(1), 53-88.

Smil, V. (2002). Phosphorus: Global Transfers. IN DOUGLAS, P.I. (Ed.) *Encyclopedia of Global Environmental Change*. Chichester, John Wiley & Sons.

Song, Y., Hahn, H. H., & Hoffmann, E. (2002). The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate. *Environmental technology*, 23(2), 207-215.

Steen, I. (1998). Phosphorus availability in the 21st century: management of a non-renewable resource. *Phosphorus & Potassium*, 217, 25-31.

Stendahl, K., & Järfverström, S. (2004). Recycling of sludge with the Aqua Reci process. *Water Science and Technology*, 49(10), 233-240.

Stewart, W., Hammond, L., & Kauwenbergh, S. J. V. (2005). Phosphorus as a natural resource. *Phosphorus: agriculture and the environment*, agronomy monograph No. 46. Madison, American Society of Agronomy. Crop science society of America, Soil science society of America.

Stoltz, E., & Greger, M. (2002). Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environmental and experimental botany*, 47(3), 271-280.

Suomenoja. (2010). Suomenoja wastewater treatment plant report 2009.

SUSAN. (2008). SUSAN Newsletter. Available: [http://www.susan.bam.de/publications/0801\\_newsletter\\_susan.pdf](http://www.susan.bam.de/publications/0801_newsletter_susan.pdf)

Sørensen, B. L., Dall, O. L., & Habib, K. (2015). Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge. *Waste management*, 45, 391-399.

Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichioka, T., Hatyakawa, S., & Miyajiri, H. (2001). Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge. *Chemosphere*, 44(1), 23-29.

Tan, Z., & Lagerkvist, A. (2011). Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3588-3602.

Tao, X. U. E., & Huang, X. (2007). Releasing characteristics of phosphorus and other substances during thermal treatment of excess sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 19(10), 1153-1158.

Tarayre, C., De Clercq, L., Charlier, R., Michels, E., Meers, E., Camargo-Valero, M., & Delvigne, F. (2016). New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste. *Bioresource Technology*, 206, 264-274.

Tarragó, E., Rusalleda, M., Colprim, J., Balaguer, M. D., & Puig, S. (2018). Towards a methodology for recovering K-struvite from manure. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(6), 1558-1562.

Tchobanoglus, G., Burton, F., & Stensel, H. D. (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse. American Water Works Association. *Journal*, 95(5), 201.

Thomsen, T. P., Sárossy, Z., Ahrenfeldt, J., Henriksen, U. B., Frandsen, F. J., & Müller-Stöver, D. S. (2017). Changes imposed by pyrolysis, thermal gasification and incineration on composition and phosphorus fertilizer quality of municipal sewage sludge. *Journal of environmental management*, 198, 308-318.

Thomsen, T. P., Sárossy, Z., Gøbel, B., Stoholm, P., Ahrenfeldt, J., Frandsen, F. J., & Henriksen, U. B. (2017b). Low temperature circulating fluidized bed gasification and co-gasification of municipal sewage sludge. Part 1: Process performance and gas product characterization. *Waste Management*, 66, 123-133.

TNSCWS. (2007) The Norwegian Support Committee for Western Sahara, 2007. One more shipping company quits Western Sahara assignments. [http://www.vestsahara.no/index.php?parse\\_news=single&cat=49&art=949](http://www.vestsahara.no/index.php?parse_news=single&cat=49&art=949).

Töre, G. Y., & Kar, Y. B. (2017). Evaluation of gasification efficiency of miscellaneous industrial sewage sludges in a down draft fluidized bed reactor. *Environmental Processes*, 4, 223-237.

- Tufail, M., Akhtar, N., & Waqas, M. (2006). Radioactive rock phosphate: the feed stock of phosphate fertilizers used in Pakistan. *Health physics*, 90(4), 361-370.
- USGS (2025): Mineral commodity summaries of phosphate rock 2025. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025-phosphate.pdf>
- USDA. (2022). World Agricultural Production. WAP 4-22. <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>
- Van Dijk, K. C., Lesschen, J. P., & Oenema, O. (2016). Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of the Total Environment*, 542, 1078-1093.
- Van Kauwenbergh, S. J. (2006). Fertilizer raw material resources of Africa. IFDC.
- Van Kauwenbergh, S. J. (2010). World phosphate rock reserves and resources (p. 48). Muscle Shoals: Ifdc.
- Van Vuuren, D. P., Bouwman, A. F., & Beusen, A. H. (2010). Phosphorus demand for the 1970–2100 period: a scenario analysis of resource depletion. *Global environmental change*, 20(3), 428-439.
- Wang, L., Gu, K., Zhang, Y., Sun, J., Gu, Z., Zhao, B., & Hu, C. (2022). Enhanced struvite generation and separation by magnesium anode electrolysis coupled with cathode electrodeposition. *Science of the Total Environment*, 804, 150101.
- Wang, Y., Li, X., Zhen, L., Zhang, H., Zhang, Y., & Wang, C. (2012). Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *Journal of hazardous materials*, 229, 115-121.
- Wang, Q., Li, J. S., Tang, P., Fang, L., & Poon, C. S. (2018). Sustainable reclamation of phosphorus from incinerated sewage sludge ash as value-added struvite by chemical extraction, purification and crystallization. *Journal of Cleaner Production*, 181, 717-725.
- Week, F. (2008). Industry ponders the impact of China's trade policy. Thursday Markets Report, 24th April 2008. British Sulphur Consultants, CRU.
- Weigand, H., Bertau, M., Hübner, W., Bohndick, F., & Bruckert, A. (2013). RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge ash. *Waste management*, 33(3), 540-544.
- Werther, J., & Ogada, T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in energy and combustion science*, 25(1), 55-116.
- WHO (1992) Cadmium, environmental health criteria. *World Health Organ* 134:1–280
- WHO, U. (2006). Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. WHO Policy and Regulatory Aspects, 1.
- WHO/UNICEF JMP 2023 Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000–2022: special focus on gender
- WITS (2022), World Integrated Trade Solution Database. Online available at: <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2022/tradeflow/Imports/partner/WLD/product/251020>
- Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I., & Roskosch, A. (2013). Sewage sludge management in Germany. Umweltbundesamt.

Wilfert, P., Kumar, P. S., Korving, L., Witkamp, G. J., & Van Loosdrecht, M. C. (2015). The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: a review. *Environmental science & technology*, 49(16), 9400-9414.

Wilsenach, J.A., et al., 2007. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Res.* 41, 458–466.

World Bank Group. (2022). *Commodity Markets Outlook: The Impact of the War in Ukraine on Commodity Markets*, April 2022. Washington, DC: World Bank. Available online at: <https://www.nature.com/articles/s41893-021-00816-1>

WSRW, 2007. The Phosphate Exports, Western Sahara Resource Watch. <http://www.wsrw.org/index.php?cat=117&art=521>.

Wu, B., Wan, J., Zhang, Y., Pan, B., & Lo, I. M. (2019). Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms. *Environmental science & technology*, 54(1), 50-66.

Van de Velden, M., Dewil, R., Baeyens, J., Josson, L., & Lanssens, P. (2008). The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 96-102.

Veltman, A. (2012). Pilotonderzoek op de rioolwaterzuivering Amsterdam west: struviet productie door middel van het Airprex proces. STOWA.

Vesilind, P. (Ed.). (2003). *Wastewater treatment plant design* (Vol. 2). IWA publishing.

von Liebig, J. (1840). *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*. Vieweg.

Xu, K., Wang, C., Liu, H., & Qian, Y. (2011). Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. *Chemosphere*, 84(2), 207-212.

Xu, H., Zhang, H., Shao, L., & He, P. (2012). Fraction distributions of phosphorus in sewage sludge and sludge ash. *Waste and Biomass Valorization*, 3, 355-361.

Xu, K., Zhang, C., Li, J., Cheng, X., & Wang, C. (2017). Removal and recovery of N, P and K from urine via ammonia stripping and precipitations of struvite and struvite-K. *Water Science and Technology*, 75(1), 155-164.

Yang, Z., Ge, H., Lu, W., & Long, Y. (2015). Assessment of Heavy Metals Contamination in Near-Surface Dust. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(4).

Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Li, J., Liu, Y., ... & Jia, H. (2017). Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of the Total Environment*, 576, 159-171.

Yuan, Z., Pratt, S., & Batstone, D. J. (2012). Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current opinion in biotechnology*, 23(6), 878-883.

Ueno, Y. (2004). Full scale struvite recovery in Japan. In: Valsami-Jones, E. (Ed.), *Phosphorus in environmental technology: Principles and applications*. London: IWA, p. 496–506.

Ueno, Y., and Fujii, M. (2001). Three years experience of operating and selling recovered struvite from full scale plant. *Environmental Technology*, 22, 1373–1381.

Udaeta, M. C., Dodbiba, G., Ponou, J., Sone, K., & Fujita, T. (2017). Recovery of phosphorus from Sewage Sludge Ash (SSA) by heat treatment followed by high gradient magnetic separation and flotation. *Advanced Powder Technology*, 28(3), 755-762.

Zhang, H. (2013). Pilot scale application of microwave technology for dairy manure treatment and nutrient recovery through struvite crystallization (Doctoral dissertation, University of British Columbia).

Zhou, B., Vogt, R. D., Lu, X., Yang, X., Lü, C., Mohr, C. W., & Zhu, L. (2015). Land use as an explanatory factor for potential phosphorus loss risk, assessed by P indices and their governing parameters. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(8), 1443-1454.

Zhu, J. G., Yao, Y., Lu, Q. G., Gao, M., & Ouyang, Z. Q. (2015). Experimental investigation of gasification and incineration characteristics of dried sewage sludge in a circulating fluidized bed. *Fuel*, 150, 441-447.

Zhu, Y., Zhai, Y., Li, S., Liu, X., Wang, B., Liu, X., ... & Zhu, Y. (2022). Thermal treatment of sewage sludge: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability-predicting of phosphorus. *Chemosphere*, 291, 133053.

Zin, M. M. T., Tiwari, D., & Kim, D. J. (2021). Recovery of ammonium and phosphate as struvite via integrated hydrolysis and incineration of sewage sludge. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101697.

Zuloaga, O., Navarro, P., Bizkarguenaga, E., Iparraguirre, A., Vallejo, A., Olivares, M., & Prieto, A. (2012). Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: a review. *Analytica chimica acta*, 736, 7-29.