



**ŞLEMPE VE CİBREDEN YAVAŞ SALINIMLI
POTASYUM-STRUVİT GÜBRESİ ÜRETİMİ İÇİN
BİR PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

Hasan ARSLANOĞLU

**Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Fikret TÜMEN**

MART-2016

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞLEMPE VE CİBREDEN YAVAŞ SALINIMLI
POTASYUM-STRUVİT GÜBRESİ ÜRETİMİ İÇİN
BİR PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Hasan ARSLANOĞLU
(08218201)**

**Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği
Programı : Kimyasal Teknolojiler**

Danışman: Prof.Dr. Fikret TÜMEN

MART-2016

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞLEMPE VE CİBREDEN YAVAŞ SALINIMLI
POTASYUM-STRUVİT GÜBRESİ ÜRETİMİ İÇİN
BİR PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Hasan ARSLANOĞLU
(08218201)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Şubat 2016
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Mart 2016**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Fikret TÜMEN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet ÖZER

Prof.Dr. Mehmet ERDEM

Prof.Dr. Murat ELİBOL

Prof.Dr. Mustafa Şahin GÜLABOĞLU

MART-2016

TEŞEKKÜR

Akademik çalışma ve bilimsel araştırmalar ile tanışmamı sağlayan, bu alanda deneyim kazanmama olanak tanıyan, çalışmalarım süresince engin bilgi birikimi ve deneyimlerini paylaşarak her konuda yardımcı olan ve her türlü çalışma olanağını sağlayan tez yöneticisi Sayın Hocam Prof.Dr. Fikret TÜMEN'e şükranlarımı sunarım. Tez yöneticim doktora konusunu bir TÜBİTAK 1001 projesi haline getirerek yürütücülüğünü yaptığı ARDEB 113M250 nolu proje kapsamında bana doktora bursiyerliği payesi vermiştir. Diğer bir TÜBİTAK programından burs aldığım için projesinde bana gönüllü bursiyerlik tahsis eden ve çalışmalarımda ihtiyaç bulunan cihaz, malzeme ve analiz gereksinimlerinin bu proje ile karşılanmasını sağlayan hocamın bu katkısına da minnetlerimi sunarım.

Doktora öğrenimimi, BİDEB (2211-C) öncelikli alanlar doktora burs programıyla 2013 bursiyeri olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmamı izleyen tez izleme komitesi üyeleri hocalarım Sayın Prof.Dr. Ahmet ÖZER ve Sayın Prof.Dr. Mehmet ERDEM'e şükranlarımı sunarım. Deneysel çalışmalar için altyapı olanağı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na minnetlerimi belirtirim.

Deneylerimin gerçekleştirilmesi sırasında gerek malzeme temini ve hazırlanması ve gerekse diğer destek hizmetleriyle katkıda bulunan TÜBİTAK 113M250 projesi yüksek lisans bursiyerleri Semih KAYA, Ufuk TARHAN ve Pınar Nebahat AKBAYIR'a ve destek hizmetlerinden yararlandığım Kimya Mühendisliği Bölümü Laborantları Atilla ASLAN ve Turgay BAKIR'a ayrıca teşekkür ederim.

Deneylerde kullanılan şlempenin temini ve bazı analizlerin yapılması ve fikir alışverişleri hususlarında yardımları olan Eskişehir Şeker Fabrikası Müdürü Sayın Ali ERDOĞMUŞ ve Alkol Fabrikası Müdürü Sayın Kamil AYA'ya, ayrıca deneylerde kullanmış olduğum cibrenin teminine olanak sağlayan Eski Bağlar Şarap Fabrikası sahibi Sayın Fırat ARAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
EKLER LİSTESİ.....	XV
KISALTMALAR.....	XXI
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Amonyum-Struvit ve Potasyum-Struvit ile İlgili Bilgiler.....	5
2.2. Şlempe Hakkında Bilgiler.....	13
2.3. Cibre ile İlgili Bilgiler.....	18
2.4.Aktif Karbon ve Aktif Karbon Yapılmasında Potasyumlu Bileşiklerle Gerçekleştirilen Aktivasyon Çalışmalarına İlişkin Bilgiler.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Şlempe ve Cibrenin Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	40
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
3.3. Piroliz sistemi.....	41
3.4. Piroliz İşlemi ve Piroliz Ürünlerinden Potasyum Ekstraksiyonu.....	41
3.5. Piroliz Ürününden Elde Edilen Ekstraktan Potasyum-struvit Çöktürülmesi.....	45
3.6. Analizler, Ölçümler, Görüntülemeler ve Hesaplamalar.....	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1. Şlempe ve Cibrenin Özellikleri.....	55
4.2. Ön Denemeler ve Çalışmanın Dizaynı.....	59

4.3. Cibre-şlempe Karışımlarının Hazırlanması ve Piroliz Edilmesi, Suyla Potasyumun Ekstraksiyonu Şartları, Ara Ürünlerin ve Aktif Karbonun Özellikleri.....	60
4.4. Potasyum-struvit Elde Edilmesi.....	91
4.4.1. Stok Ekstraktın Hazırlanması.....	91
4.4.2. Potasyum-struvitin Çöktürülmesi ve Özellikleri.....	92
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	129
6. ÖNERİLER.....	137
7. KAYNAKLAR.....	138
8. EKLER.....	161
ÖZGEÇMİŞ.....	211

ÖZET

Hızlı çözünen klasik gübrelerin ekonomik kayıplar yanında çevre kirlenmesine de yol açması yavaş salınımlı gübrelerin kullanımını gerekli hale getirmiştir. Diğer taraftan, dünyadaki rezervi sınırlı olan kaynakların hızla tükenmekte oluşu, yan ürün ve artıkları değerlendirecek yeni proseslerin geliştirilmesine yol açmıştır. Bu çerçevede fosfatlı gübreler, gerek yavaş salınımlı gübrelerin üretimi ve gerekse fosfat rezervlerinin korunması yönlerinden önemlidir.

Bu çalışmada, melastan alkol üretiminin destilasyon basamağında ortaya çıkan potasyum içerikli şlempe ile şarap üretim artığı olan cibreden çıkarak yavaş salınımlı potasyum magnezyum fosfat gübresi ve yan ürün olarak da aktif karbon üretimi için proses şartları araştırılmıştır. Bu amaçla önce, konsantre şlempe-cibre karışımları azot gazı atmosferinde pirolize tabi tutulmuş ve piroliz ürününün su ile ekstraksiyonuyla potasyum çözeltiye alınmıştır. Ekstraksiyondan kalan ve asitle stabilize edilen katı maddeler aktif karbon özellikleri yönünden karakterize edilmiştir. Potasyum içerikli ekstraktan yavaş salınımlı gübre bileşeni olan potasyum magnezyum fosfat (potasyum-struvit, $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çöktürülerek elde edilmiş, proses şartları ve ürün karakteristikleri ortaya konulmuştur.

Kurutulmuş konsantre şlempe-cibre karışımları $600-800^\circ\text{C}$ 'de pirolize tabi tutulduktan sonra elde edilen chardan potasyum, su ile yüksek verimle ekstrakte edilebilmektedir. Asit çözeltisiyle işleme sokulan katı kalıntının spesifik yüzey alanının yüksek değerlerde oluşu, karışım bünyesindeki potasyumun aktifleşmeye neden olduğunu ortaya koymaktadır.

İkinci basamakta, ekstraksiyon sonucu elde edilen, alkalinitesi yüksek olan potasyum içerikli çözeltiden fosforik asit ve magnezyum bileşikleri de kullanılarak potasyum-struvit içerikli ürünler elde edilmiştir. Ancak, ekstraktın sahip olduğu alkalinitenin optimal pH'yı sağlamak için kafi gelmediği ve NaOH gibi bir bazın kullanılmasına ihtiyaç bulunduğu belirlenmiştir. Potasyum-struvit çöktürme işleminde sadece ekstrakt kullanıldığında, fazla miktarda ekstrakta ihtiyaç olmakta ve bu durumda safa yakın potasyum-struvit elde edilebilirken, potasyum temelinde hesaplanan verim yaklaşık % 30 civarında kalmaktadır. Stokiyometrik orandaki bileşenlerle ($\text{K:Mg:P}=1:1:1$) ve pH'yı optimale yükseltmek üzere NaOH çözeltisi kullanıldığında, potasyum kazanım temelinde verim yaklaşık % 50'ye çıkarılabilmektedir. Stokiyometrik orandan fazla magnezyum ve fosfat bileşeni ve optimal pH'ya ulaşmak üzere de NaOH çözeltisi kullanıldığında, potasyum bazında verim

artırılabilirken bu durumda da elde edilen üründe potasyum yüzdesi düşük olmaktadır. K:Mg:P=1:3:3 şartlarında, ekstrakttaki potasyumun yaklaşık % 89'u çöktürülüp kazanılabilmektedir. Bu durumda, potasyum-struvit yanında başka magnezyum fosfat bileşikleri de çökerek potasyum yüzdesi düşük ürünler elde edilmektedir. Ancak safsızlık olarak bulunan magnezyum fosfatın, bileşenlerin nütrient elementleri oluşu nedeniyle, potasyum yüzdesi teorik potasyum-struvit bileşimine göre düşük olarak oluşan ürünün gübre değerini fazlaca etkilemeyeceği ifade edilebilir.

Çeşitli şartlarda elde edilen potasyum-struvit içerikli ürünlerin kimyasal bileşimi yanında bazı fizikokimyasal özellikleri de belirlenmiştir. Bu çerçevede ayrıca, ürünün su ve bitki beslemede önemli olan bazı maddeleri içeren ortamlarda çözünürlük özellikleri de ortaya konulmuştur. Elde edilen ürünün, uzun süreli temas sonunda potasyum temelinde sudaki çözünürlüğü yaklaşık % 2, kompleksleştiricilerin bulunduğu ortamda ise % 10'dan fazla olarak bulunmuştur. Bu değerler, proses sonunda elde edilen ürünün yavaş çözünen tipten bir gübre materyali olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, bu prosesle şlempedeki potasyum, yavaş çözünen özellikte potasyum-struvit içerikli bir gübre olarak elde edilebilirken, yan ürün olarak da belli amaçlarla kullanılabilir tipten bir aktif karbon kazanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Potasyum-struvit, Yavaş salınımlı gübre, Aktif karbon, Şlempe, Cibre

SUMMARY

DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR PRODUCING SLOW RELEASED POTASSIUM-STRUVITE FERTILIZER FROM VINASSE AND GRAPE MARC

Economic losses and environmental pollution problems arising from conventional fertilizers having rapid dissolution character has necessitated the use of slow release fertilizers. Moreover, rapidly depletion of natural resources has led to development of new processes utilizing by-products and wastes. In this context, phosphorous fertilizers are important in view of both production of slow release fertilizer and conservation of phosphate reserves.

In this study, process conditions of preparation of potassium magnesium phosphate fertilizer and activated carbon, using vinasse generated at distillation step in the alcohol production from molasses together with grape marc, have been investigated. For this purpose, firstly, mixtures of concentrated vinasse and grape marc were subjected to pyrolysis under nitrogen gas atmosphere and potassium was extracted from pyrolysis product by using water. Extraction residues stabilized with acid treatment were characterized in view of the characteristics of an activated carbon. Potassium magnesium phosphate (potassium-struvite, $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a slow-release fertilizer compound, was obtained by precipitation from the extract containing potassium and process conditions and product characteristics were explored.

After dried mixtures of vinasse and grape marc were pyrolyzed at 600-800°C, potassium could be extracted from char with water in high yield. High specific surface area of resulting solid residue indicated that the potassium in the mixture caused an activation during the pyrolysis.

In the second stage, the products containing potassium-struvite were obtained from extract in high alkalinity by using phosphoric acid and magnesium compounds. However, because the other chemicals used for providing necessary stoichiometric ratio made the medium acidic, alkalinity of extract was not sufficient for providing appropriate pH. For this reason, an extra base such as NaOH is needed to provide the optimal pH level. When only extract was used in potassium-struvite precipitation, excessive amount of extract was needed. In this case, nearly pure potassium-struvite could be obtained, however, resulting potassium recovery yield was found to be as low as about 30 %. When NaOH solution was used to reach optimal pH for the case of stoichiometric mixture ($\text{K:Mg:P} = 1:1:1$), the recovery yield in the base of potassium could be increased to about 50 %. At the conditions of magnesium and phosphate constituents more than stoichiometric ratio and appropriate

amount of NaOH solution, potassium recovery yield could be increased but potassium percentage of product decreased. For example, in the K:Mg:P ratio of 1:3:3, about 89 % of potassium could be recovered by precipitation. In this case, product with lower potassium percentage was obtained due to coprecipitation of different magnesium phosphate compounds. The presence of magnesium phosphate lowered the potassium percentage of product compared to that of pure potassium-struvite, however, its presence may not affect the fertilizer value of product because it is also consisted of plant nutrients.

In addition to chemical composition, physicochemical properties of products containing potassium-struvite obtained at various conditions have been determined. Additionally in this context, its solubility properties in water and some aqueous solutions containing some substances that are important in plant nutrition, has been explored. Potassium based solubility was found to be about 2 % in water, at the end of long contact time. Besides, in the aqueous solution containing complexing agent, it was more than 10 %. These values showed that the product obtained in this process was a slow release fertilizer material.

As a result, by using this process, potassium in the vinasse could be obtained as a slow-released fertilizer, and an activated carbon, which could be used for certain purposes was recovered as a by-product.

Key Words: Potassium-struvite, Slow released fertilizer, Activated carbon, Vinasse, Grape marc

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.2.1. Şlempe oluşumuna yol açan endüstriyel fermentasyon prosesi.....	14
Şekil 2.4.1. Grafit ve karbonun yapısı.....	23
Şekil 2.4.2. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	23
Şekil 2.4.3. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	24
Şekil 2.4.4. Aktif karbonun mikroporlarının yapısı.....	24
Şekil 2.4.5. Karbonda yüzey fonksiyonel gruplar.....	27
Şekil 2.4.6. Bir aktif karbon yüzeyindeki muhtemel fonksiyonel grupların temsili görünüşü.....	27
Şekil 2.4.7. Mekanizmada potasyum çevrimi.....	30
Şekil 3.1.1. Konsantre şlempe ve cibre örneklerinin görünümü.....	41
Şekil 3.3.1. Piroliz sistemi-şematik.....	42
Şekil 3.3.2. Piroliz sistemi-fotoğraf.....	42
Şekil 3.4.1. I. seri ardışık deneylerin şeması.....	46
Şekil 3.4.2. II. seri ardışık deneylerin şeması.....	47
Şekil 3.5.1. Potasyum-struvit çöktürülecek ekstraktın elde edilmesinin akış şeması.....	48
Şekil 4.1.1. Cibre, konsantre şlempe ve $S/C=2$ oranındaki kurutulmuş karışımlarının FTIR spektrumları.....	57
Şekil 4.1.2. - 50 mesh fraksiyonundaki cibrenin partikül boyut dağılımı.....	58
Şekil 4.1.3. Cibrenin TG/DTA diyagramı.....	58
Şekil 4.2.1. Doğrudan şlempe ortamında çöktürülen struvit ürününün X ışını difraktogramı.....	60
Şekil 4.3.1 $S/C:2$, piroliz sıcaklığı 600°C , piroliz süresi: 120 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen piroliz ürünü, su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle stabilizasyon sonucu elde edilen aktif karbon ürününün X ışını difraktogramı.....	65
Şekil 4.3.2. $S/C= 2$ oranındaki kurutulmuş şlempe cibre karışımının TG/DTA diyagramı.....	69

Şekil 4.3.3. Cibrenin 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	70
Şekil 4.3.4. Şlempenin 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	71
Şekil 4.3.5. Ş/C=2 karışımının 400°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	72
Şekil 4.3.6. Ş/C=2 karışımının 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	73
Şekil 4.3.7. Ş/C=2 karışımının 800°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	74
Şekil 4.3.8. Cibrenin 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.....	75
Şekil 4.3.9. Şlempenin 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.....	76
Şekil 4.3.10. Ş/C=2 karışımının 400°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.....	77
Şekil 4.3.11. Ş/C=2 karışımının 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.....	78
Şekil 4.3.12. Ş/C=2 karışımının 800°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.....	79

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.3.13. Elde edilen aktif karbonun partikül boyut dağılımı.....	89
Şekil 4.3.14. Elde edilen aktif karbonun TG/DTA diyagramı.....	89
Şekil 4.4.1. Birinci etap çalışmanın akış şeması ve sonuçları.....	93
Şekil 4.4.2. İkinci etap çalışmanın akış şeması ve sonuçları.....	94
Şekil 4.4.3. Üçüncü etap çalışmanın akış şeması.....	95
Şekil 4.4.4. 3. Etap çalışmadaki 1 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.....	97
Şekil 4.4.5. 3. Etap çalışmadaki 2 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.	98
Şekil 4.4.6. 3. Etap çalışmadaki 3 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.	98
Şekil 4.4.7. 3. Etap çalışmadaki 4 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.	99
Şekil 4.4.8. 3. Etap çalışmadaki 5 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.	99
Şekil 4.4.9. 3. Etap çalışmadaki 6 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.	100
Şekil 4.4.10. 3. Etap çalışmadaki 7 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.	100
Şekil 4.4.11. 3. Etap çalışmadaki 8 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.	101
Şekil 4.4.12. 3. Etap çalışmadaki 9 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.....	101
Şekil 4.4.13. 3. Etap çalışmadaki 1 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.	102
Şekil 4.4.14. 3. Etap çalışmadaki 2 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.	102
Şekil 4.4.15. 3. Etap çalışmadaki 3 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.....	103

Sayfa No

Şekil 4.4.16. 3. Etap çalışmadaki 4 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.....	103
Şekil 4.4.17. 3. Etap çalışmadaki 5 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.....	104
Şekil 4.4.18. 3. Etap çalışmadaki 6 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.....	104
Şekil 4.4.19. 3. Etap çalışmadaki 7 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.....	105
Şekil 4.4.20. 3. Etap çalışmadaki 8 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.....	105
Şekil 4.4.21. 3. Etap çalışmadaki 9 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.....	106
Şekil 4.4.22. 3. Etap çalışmadaki 1., 2. ve 3. deneylerde elde edilen katı maddelerin 5000 ve 10000 büyötmelerle ve muhtelif noktalarda elde edilen SEM görüntüleri.....	107
Şekil 4.4.23. 3. Etap çalışmadaki 4., 5. ve 6. deneylerde elde edilen katı maddelerin 5000 ve 10000 büyötmelerle ve muhtelif noktalarda elde edilen SEM görüntüleri.....	108
Şekil 4.4.24. 3. Etap çalışmadaki 7., 8. ve 9. deneylerde elde edilen katı maddelerin 5000 ve 10000 büyötmelerle ve muhtelif noktalarda elde edilen SEM görüntüleri.....	109
Şekil 4.4.25. 3. Etap çalışmadaki 1., 2. ve 3. deneylerde elde edilen katı maddelerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	110
Şekil 4.4.26. 3. Etap çalışmadaki 4., 5. ve 6. deneylerde elde edilen katı maddelerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumlar.....	111
Şekil 4.4.27. 3. Etap çalışmadaki 7., 8. ve 9. deneylerde elde edilen katı maddelerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	112
Şekil 4.4.28. 3. Etap çalışmadaki 6. deneyde elde edilen katı maddenin TG/DTA diyagramı.....	113
Şekil 4.4.29. 3. Etap çalışmadaki 6. deneyde elde edilen katı maddenin partiköl boyut dağılımı.....	113

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.4.30. Dördüncü etap çalışmanın akış şeması.....	117
Şekil 4.4.31. Beşinci etap çalışmanın akış şeması.....	118
Şekil 4.4.30. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	123
Şekil 4.4.31. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	123
Şekil 4.4.32. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı.....	124
Şekil 4.4.33. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı.....	124
Şekil 4.4.34. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.....	125
Şekil 5.4.1. Şlempe ve cibreden potasyum-struvit ve aktif karbon elde edilme işlemlerinin akış şeması.....	136

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1.1 Amonyum struvitin çözünürlüğüne ait literatür değerleri.....	9
Tablo2.2.1. Değişik ülkelerde değişik kaynaklardan oluşan şlempelerin bileşimleri.....	15
Tablo2.2.2. Besi elementlerinin 2010 yılı tarımsal tüketimlerine göre, şlempedeki besi elementlerinin bunları karşılama potansiyel payları.....	17
Tablo 2.3.1. <i>Vitis Vinifera</i> L. üzümünden elde edilen cibrenin bileşimi.....	19
Tablo 2.3.2. Tipik bir cibre bileşimi.....	19
Tablo 2.3.3. Cibrenin değerlendirilmesi üzerine yapılmış bazı çalışmalar.....	20
Tablo 2.4.1. Aktif karbonun gözenek boyutları.....	25
Tablo 2.4.7. Çeşitli lignoselülozik maddeler ile alkali tuzlar kullanılarak yapılan aktivasyon çalışmaları.....	34
Tablo 4.1.1. Konsantre şlempenin bazı özellikleri.....	55
Tablo 4.1.2. Konsantre şlempenin elementel bileşimi.....	55
Tablo 4.1.3. Cibrenin Bazı Özellikleri.....	56
Tablo 4.1.4. Cibrenin Elementel Bileşimi.....	56
Tablo 4.3.1. Şlempe-cibre karışımlarının hazırlanması ve azot gazı akış hızının belirlenmesi için yapılan ön çalışmanın sonuçları.....	61
Tablo 4.3.2. Farklı Ş/C oranı ve piroliz sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerin sonuçları.....	68
Tablo 4.3.3. Elde edilen ara ürün ve son karbonizasyon ürününe ait bazı özellikler.....	80
Tablo 4.3.4. Elde edilen aktif karbona ait diğer bazı özellikler.....	81
Tablo 4.3.5. Karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların IR belirleme bölgeleri....	84
Tablo 4.3.6. Piroliz süresine ilişkin çalışmanın sonuçları.....	86
Tablo 4.3.7. Su ile ekstraksiyon süresine ilişkin çalışmanın sonuçları.....	87
Tablo 4.3.8. Su ile ekstraksiyonda sıvı/katı oranının etkisine ilişkin çalışmanın sonuçları.....	87
Tablo 4.3.9. Ardışık ekstraksiyon çalışmasının sonuçları.....	87

Sayfa No

Tablo 4.3.10. Piroliz ürününün ekstrakt kullanılarak yapılan ardışık ekstraksiyon çalışması sonuçları.....	88
Tablo 4.3.11. Elde edilen aktif karbonun özellikleri.....	90
Tablo 4.4.1. Piroliz ürününden Şekil 3.5.1'deki şemaya göre uygulanan işlemle potasyum ekstraksiyonuna ilişkin sonuçlar ve ekstraktın bileşimi....	91
Tablo 4.4.2. Konsantre ekstraktın bileşimi.....	91
Tablo 4.4.1. Üçüncü etap çalışmanın sonuçları.....	96
Tablo 4.4.2. Dördüncü etap çalışmanın sonuçları.....	118
Tablo 4.4.3. Beşinci etap çalışmadaki pH'nın etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları.....	119
Tablo 4.4.4. Beşinci etap çalışmadaki sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları.....	120
Tablo 4.4.5. Beşinci etap çalışmadaki sürenin etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları.....	120
Tablo 4.4.6. Beşinci etap çalışmadaki K:Mg:P oranının etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları.....	121
Tablo 4.4.7. Beşinci etap çalışmada elde edilen ürünlerin bazı özellikleri.....	122
Tablo 4.4.8. Değişik K:Mg:P oranlarında, amonyak ile yapılan çöktürmede elde edilen sonuçlar.....	126
Tablo 4.4.9. Potasyum-struvit içerikli ürünün çeşitli ortamlardaki çözünürlük deneylerinin sonuçları.....	128

EKLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo Ek. 3.3. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firmaları.....	161
Şekil Ek 4.1.1. 105°C’de kurutulmuş cibrenin X ışını difraktogramı.....	161
Şekil Ek 4.1.2. 105°C’de kurutulmuş şlempenin X ışını difraktogramı.....	162
Şekil Ek 4.1.3. 105°C’de kurutulmuş Ş/C :2 karışımın X ışını difraktogramı.....	162
Şekil Ek 4.1.4. Sadece cibrenin 600°C, piroliz süresi: 120 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen piroliz ürünü, su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle stabilizasyon sonucu elde edilen aktif karbon ürününün X ışını difraktogramı.....	163
Şekil Ek 4.1.5. Sadece şlempenin 600°C, piroliz süresi: 120 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen piroliz ürünü, su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle stabilizasyon sonucu elde edilen aktif karbon ürününün X ışını difraktogramı.....	164
Şekil Ek 4.1.6. Sadece cibrenin 600°C’de hava ortamında 6 saat süreyle yakılması sonucu elde edilen külün X ışını difraktogramı.....	165
Şekil Ek 4.1.7. Sadece şlempenin 600°C’de hava ortamında 6 saat süreyle yakılması sonucu elde edilen külün X ışını difraktogramı.....	165
Şekil Ek 4.3.1. Şlempe – cibre karışımının (Ş/C=1) azot atmosferinde 400°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.....	166
Şekil Ek 4.3.2. Şlempe – cibre karışımının (Ş/C=3) azot atmosferinde 400°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri...	167
Şekil Ek 4.3.3. Şlempe – cibre karışımının (Ş/C=1) azot atmosferinde 600°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.....	168

Şekil Ek 4.3.4. Şlempe – cibre karışımının ($\text{Ş/C}=3$) azot atmosferinde 600°C 'de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.....	169
Şekil Ek 4.3.5. Şlempe – cibre karışımının ($\text{Ş/C}=1$) azot atmosferinde 800°C 'de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.....	170
Şekil Ek 4.3.6. Şlempe – cibre karışımının ($\text{Ş/C}=3$) azot atmosferinde 800°C 'de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.....	171
Şekil Ek 4.3.7. $\text{Ş/C}: 1$, $\text{P}: 400^{\circ}\text{C}$ 'de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	172
Şekil Ek 4.3.8. $\text{Ş/C}: 3$, $\text{P}: 400^{\circ}\text{C}$ 'de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	173
Şekil Ek 4.3.9. $\text{Ş/C}: 1$, $\text{P}: 600^{\circ}\text{C}$ 'de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	174
Şekil Ek 4.3.10. $\text{Ş/C}: 3$, $\text{P}: 600^{\circ}\text{C}$ 'de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	175

Şekil Ek 4.3.11. Ş/C: 1, P: 800°C’de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	176
Şekil Ek 4.3.12. Ş/C: 3, P: 800°C’de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.....	177
Şekil Ek 4.3.13. Değişik Ş/C oranlarındaki karışımların 400°C’de pirolizi ile elde edilen aktif karbonların BET izotermi.....	178
Şekil Ek 4.3.14. Değişik Ş/C oranlarındaki karışımların 600°C’de pirolizi ile elde edilen aktif karbonların BET izotermi.....	179
Şekil Ek 4.3.15. Değişik Ş/C oranlarındaki karışımların 800°C’de pirolizi ile elde edilen aktif karbonların BET izotermi.....	180
Şekil Ek 4.4.1. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	181
Şekil Ek 4.4.2. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	181
Şekil Ek 4.4.3. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	182
Şekil Ek 4.4.4. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	182
Şekil Ek 4.4.5. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	183
Şekil Ek 4.4.6. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	183
Şekil Ek 4.4.7. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8’de çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	184
Şekil Ek 4.4.8. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	184
Şekil Ek 4.4.9. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	185

Sayfa No

Şekil Ek 4.4.10. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	185
Şekil Ek 4.4.11. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	186
Şekil Ek 4.4.12. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	186
Şekil Ek 4.4.13. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8, 8.5, 9'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri.....	187
Şekil Ek 4.4.14. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5, 10, 10.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri.....	188
Şekil Ek 4.4.15. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8, 8.5, 9'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri.....	189
Şekil Ek 4.4.16. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5, 10, 10.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri.....	190
Şekil Ek 4.4.17. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	191
Şekil Ek 4.4.18. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	191
Şekil Ek 4.4.19. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.....	192
Şekil Ek 4.4.20. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	193
Şekil Ek 4.4.21. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	193
Şekil Ek 4.4.22. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	194

Sayfa No

Şekil Ek 4.4.23. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	194
Şekil Ek 4.4.24. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri.....	195
Şekil Ek 4.4.25. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri....	196
Şekil Ek 4.4.26. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	197
Şekil Ek 4.4.27. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı.....	197
Şekil Ek 4.4.28. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	198
Şekil Ek 4.4.29. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	198
Şekil Ek 4.4.30. K:Mg:P oranı 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM.....	199
Şekil Ek 4.4.31. K:Mg:P oranı 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri.....	200
Şekil Ek 4.4.32. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı.....	201
Şekil Ek 4.4.33. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı.....	201
Şekil Ek 4.4.34. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı.....	202
Şekil Ek 4.4.35. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı.....	202
Şekil Ek 4.4.36. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı.....	203
Şekil Ek 4.4.37. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı.....	203

Sayfa No

Şekil Ek 4.4.38. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı.....	204
Şekil Ek 4.4.39. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı.....	204
Şekil Ek 4.4.40. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı.....	205
Şekil Ek 4.4.41. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı.....	205
Şekil Ek 4.4.42. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün XRD diyagramı.....	206
Şekil Ek 4.4.43. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün XRD diyagramı.....	206
Şekil Ek 4.4.44. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün XRD diyagramı.....	207
Şekil Ek 4.4.45. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	207
Şekil Ek 4.4.46. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	208
Şekil Ek 4.4.47. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı.....	208
Şekil Ek 4.4.48. K:Mg:P oranları 1:1:1; 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM.....	209
Şekil Ek 4.4.49. K:Mg:P oranları 1:1:1; 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde NH ₃ kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri.....	210

KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
Bx	: Katı madde muhteiyatı
Ş/C	: Şlempe/Cibre
Be	: Brix, katı madde yüzdesi
Å	: Angstrom
nm	: Nanometre
µ	: Mikron
XRD	: X ışını difraksiyonu
BET	: Braun Emmett Teller
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını analizi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
TG/DTA	: Termogravimetrik/ Diferansiyel termal analiz
G×Y×D	: Genişlik×Yükseklik×Derinlik
LS	: Lignoselülozik
pH _{zpc}	: Toplam net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri
v/w	: hacim/ağırlık
DTPA	: Di-etilen tri-amin penta asetik asit
Na ₂ EDTA	: Di-sodyum etilen di-amin tetra asetik asit
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
K	: KMgPO ₄ .6H ₂ O (XRD diyagramlarında)

F	: Na_3PO_4 (XRD diyagramlarında)
S	: K_2SO_4 (XRD diyagramlarında)
X	: $\text{C}_2\text{K}_2\text{O}_4$ (XRD diyagramlarında)
P	: K_2CO_3 (XRD diyagramlarında)
T	: KCl (XRD diyagramlarında)
M	: KCaCl_3 (XRD diyagramlarında)
C	: CaCO_3 (XRD diyagramlarında)
N	: $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (XRD diyagramlarında)
B	: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (XRD diyagramlarında)
P	: Piroliz ürünü (FTIR diyagramlarında)
S	: Piroliz ürününün su ile yıkanmasıyla elde edilen madde (FTIR diyagramlarında)
A	: Piroliz ürününün asit ile stabilize edilmiş son ürünü (FTIR diyagramlarında)
K.K.	: Kızdırma kaybı

1. GİRİŞ

Şekerli/nişastalı maddelerden çıkılarak alkol üreten fabrikalarda mayşenin damıtılmasından sonra destilasyon kolonunun alt akımı olarak alınan sıvı atık, şlempe (vinas, stilaj) olarak adlandırılır. Melastan alkol üreten fabrikalarının en büyük sorunu oluşan şlempenin değerlendirilmesidir. Üretilen 1 litre alkole karşılık yaklaşık 12-15 litre şlempe açığa çıkmaktadır (Web-1; Taygun, 1978; Bhattacharyya vd., 2012). Organik madde yükü de fazla olan şlempenin olduğu gibi atılması su kirlenmesine sebep olur. Bu yüzden, yakın geçmişte Türkiye'deki bazı şeker fabrikalarının melasını işleyen alkol fabrikaları üretimlerini durdurmak zorunda kalmıştır.

Şeker içeren (melas gibi) ve nişasta içeren (mısır, patates vs.) çıkış maddelerinden alkol üretilmesi durumunda elde edilen şlempe farklı özellikler gösterir. Bu nedenle değişik şlempelerin değerlendirilmeleri de farklı olur. Özellikle içerdiği tuz bileşiklerinin miktarının yüksek olması nedeniyle melas şlempesinin hayvan yemi olarak kullanılmasında dikkatli olunması gerekir. Melas orijinli şlempeden yararlanmak veya zararsız hale getirmek için en iyi yol doğrudan gübre olarak kullanılması, maya üretimi, bir kısmının mayşe hazırlamak üzere geri çevrilmesi ve arıtılmasıdır (Taygun, 1978). Miktarı fazla olan seyreltik şlempenin (8-10 Bx) doğrudan gübre olarak değerlendirilmesinde taşıma zorlukları vardır. Önceleri çevreye doğrudan atılan ve 60000-70000 mg/l KOİ ve 25000-30000 mg/l BOİ değerleriyle önemli bir kirlilik kaynağı olan şlempe, günümüzde çevreye atılmamakta ve değerli ürünlere dönüştürülmektedir. Günümüzde üretimlerini sürdüren melas çıkışlı alkol fabrikaları ürettikleri şlempeyi 60-65 Bx'e deriştirip bir sıvı gübre olarak kullanıma sunarken, bu fabrikalarda şlempeden potasyum sülfat da üretilmektedir (Web-2). Böylece bir endüstriyel atıktan katma değer yaratılmış olmaktadır.

Yüzey sularında karşılaşılan ve önlem alınmadığı takdirde deniz ve okyanuslarda dahi olabilecek ötrofikasyon endişeleri, bilim insanlarının durumdan antropolojik etmenler kadar kimyasal gübreleri de sorumlu tutmalarına sebep olmuştur. Bu itibarla, gerek çevresel ve gerekse ekonomik açıdan gübre kullanımı konusunda daha bilinçli ve daha duyarlı olunması gerektiği bir gerçektir. Bu yüzden günümüzde yavaş salımlı gübre kullanılmasına büyük önem verilmektedir.

Tarımda kullanılan gübrelerin çoğunluğunu teşkil eden mineral gübreler genellikle çözünürlüğü yüksek olan bileşiklerdir. Toprağa verildikten sonra yağışlarla ve sulama

esnasında yıkanma ve sürüklenmelerle kayıplara neden olmakta ve yüzey sularının ötrofik hale gelmesine yol açmaktadırlar. Mineral gübre bileşikler kükürtle, humik maddelerle, reçinelerle ve polimerlerle kaplama tekniğiyle yavaş veya kontrollü çözünür hale getirilmektedir (Shaviv, 2001). Besin elementini ihtiva eden gübrenin yavaş çözünmesinin bir yolu da besin elementinin çözünürlüğü düşük olan bileşiklerinin gübre olarak kullanılmasıdır.

Bitki için besin değeri taşıyan elementleri içeren ve normal su ve toprak ortamlarındaki çözünürlüğü sınırlı bir mineral grubu magnezyumun çifte fosfatlarıdır. Bunların en çok bilinen üyesi amonyum-struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) olup çok uzun zamandan beri bu maddenin yavaş çözünen bir gübre olarak avantajlı olduğu, üretimi, arıtım sistemlerinin nihai atıklarından yan ürün olarak kazanılması ve karakteristikleri ile ilgili çok fazla araştırma mevcuttur. Amonyum struvitin, yine değerli bir bitki besin elementi potasyumu içeren analogu olan potasyum-struvitin ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) üretimi ve özellikleri hakkında yapılmış çalışma sayısı sınırlıdır. Bu bileşiğin amonyum analoguna göre avantajı, toprağa verildikten sonra amonyum veya üre esaslı gübrelerin maruz kaldığına benzer şekilde, oluşabilecek bakteriyel bozunma (Salutsky ve Steiger, 1964) ile amonyak kaybı gibi yararlı olamadan bozunma şeklindeki dezavantajlarının bulunmamasıdır.

Şlempeden de yapılan potasyum sülfat sudaki çözünürlüğü yüksek olan bir bileşiktir (120 g/lt)(Lide, 1991). Bu yüzden, yağmur ve sulama suları ile yıkanması hızlıdır (Web-3). Buna karşılık $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin 2.4×10^{-11} olarak verilen (Taylor vd., 1963) çözünürlük çarpımından hesaplanan yaklaşık çözünürlüğü 0.08 g/lt'dir. Deneylerle bulunan çözünürlük değerleri daha yüksek olarak ve 2.0 g/lt civarında olduğu (Salutsky ve Steiger, 1964) ve bir çalışmada da 0.2 g/lt olarak çok daha düşük değer olarak belirtilmiştir (Lozano ve Sanvicente, 2002).

Ülkemizde şeker pancarı melasından çıkarak alkol üreten tesisler olarak Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.'ne ait Eskişehir, Turhal, Malatya ve Erzurum Şeker Fabrikalarının bünyelerinde toplam olarak yılda 60 milyon litre etil alkol üretebilecek kapasitede 4 adet alkol fabrikası vardır (Oruç, 2008; Web-4). Ancak bu fabrikalardan sadece Eskişehir Alkol Fabrikası düzenli olarak çalışmakta olup şlempe koyulaştırma ve potasyum sülfat üretme birimlerine sahiptir. Bir özel fabrika olan Amasya Şeker Fabrikası'nda da son zamanlarda günlük 60000 litre alkol üretimi kapasitesiyle bir tesis kurulmuş olup günde 110 ton konsantre şlempe üretimi yapabilecek ilave tesisler mevcuttur (Web-5). Ancak bu tesisler de etkin kapasite kullanımıyla çalışmamaktadır. Ayrıca, şeker pancarının yan ürünlerinden

biyoetanol üretimine yönelik olarak Pankobirlik tarafından Çumra Şeker Fabrikası bünyesinde yıllık kapasitesi 84 milyon litre olan etanol tesisi, kurulmuştur. Bu tesis de gübre amaçlı konsantre şlempe ve katkılı konsantre şlempe üretimi gerçekleştirmektedir (Web-6).

7 Temmuz 2012 tarihli 28346 sayılı resmi gazetede “Benzin Türlerine Etanol Harmanlanması Hakkında Tebliğ ile, (1) Rafineri lisansı sahipleri tarafından kara tankeri dolum üniteleri vasıtasıyla teslim edilen benzin türlerinin, (2) Dağıtıcı lisansı sahipleri tarafından bayilerine teslim edilen benzin türlerinin 01.01.2013 tarihinden itibaren en az % 2, 01.01.2014 tarihinden itibaren de en az % 3 oranında yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanol içermesi zorunludur” şeklinde tebliğ yayınlanarak yürürlüğe girmiştir (Web-7). Böylece biyoetanol karışım oranına gelen bu düzenleme ile 2013 yılından itibaren ülkemizde biyoetanol tüketim miktarı artmış olacaktır. Biyoetanol üretimindeki artışla, muhtemelen, şu anda düzenli üretim yapmayan şeker fabrikalarının alkol üretim tesisleri de düzenli üretime geçecek ve sonuçta oluşacak melas şlempe miktarı da artacaktır.

Bu perspektif içerisinde, melas şlempeinden, içerisindeki potasyumdan yararlanarak yavaş çözünen bir gübre olan potasyum magnezyum fosfat (potasyum-struvit) elde edilmesi akla gelmektedir. Bu amaçla yapılan ön çalışmalarda, lignoselülozik maddelere emdirilmiş şlempeinin pirolizinden sonra, suyla ekstraksiyonla potasyumun yüksek verimle çözelti ortamına alınabildiği ve elde edilen çözeltinin renksiz ve berrak olması yanında yüksek alkalinite de olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan, potasyum-struvitin çöktürülmesi için gerekli elverişli ortamın alkali olması bu ortamdan potasyum-struvitin çöktürülmesinde bazik bileşenler kullanma ihtiyacını da azaltacak oluşu şeklinde bir avantaj da içermektedir.

Bu çerçevede bir proses tasarlarlarken, üzüm cibresinin de bir miktar potasyum içermesi (Patti vd., 2009) lignoselülozik madde olarak bu materyalin kullanılmasını akla getirmiştir. Türkiye yıllık 4255000 ton üzüm üretimiyle dünya üretiminin % 5.8’ini karşılamakta ve dünya sıralamasında 6. sırada bulunmaktadır (Web-8; Web-9). Dünyadaki üzüm üretiminin yaklaşık % 80’i şarap yapımında kullanılmakta ve işlenen üzümün ağırlıkça % 20’si atık olarak çıkmaktadır (Lafka vd., 2007). Üzüm endüstrisi atıkları ve/veya yan ürünlerinin ülkemizdeki değerlendirilmesi bazı istisnalar dışında çok sınırlıdır.

Bu düşüncelerden hareketle, üzüm cibresi-şlempe karışımlarının pirolizi ve takibeden su ekstraksiyonunda potasyumun çözeltiye alınması ve daha sonra uygun yöntemle potasyum-struvitin çöktürülerek kazanılması şeklinde bir proses tasarlanmıştır. Piroliz ürününün su ile ekstraksiyonundan geriye kalacak karbonize maddenin ise, bünyedeki potasyum bileşikleriyle birlikte kızdırılmış olması nedeniyle yüzey özelliklerinin gelişmiş

olacağı ihtimali üzerine, aktif karbona dönüştürülebileceği düşünülmüştür. Böylece düşünülen proste, kullanılabilecek ikinci bir ürünün de elde edilebileceği gözönüne alınmıştır. Kendileri de çevreye zararlı atıklar olan şlempe ve cibreden çıkılarak çevre dostu bir gübre maddesi ve aktif karbon üretimi, bu çıkış maddelerinin sürdürülebilir kaynaklar olması itibariyle, ekonomik ve çevresel katma değerler ihtiva etmektedir. Yavaş veya kontrollü salınımlı gübrelerin üretimi ve kullanımının yaygınlaşması, daha az gübre ile kayıplar meydana gelmeden aynı faydanın sağlanabilmesi açısından değerlendirildiğinde, gübrelerin elde edildiği tabii kaynakların sonraki nesiller tarafından kullanılabilmesi için kaynak korunması da sağlayacaktır.

Bu çalışmada Eskişehir Şeker Fabrikası bünyesindeki Alkol Tesisleri'nden sağlanan konsantre şlempe ve Elazığ Sivrice'deki Eskibağlar Şarap Fabrikası'ndan sağlanan cibre karıştırılarak pirolize tabi tutulmuş ve daha sonra su ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraktan potasyum-struvit çöktürülerek elde edilirken, karbonize artık maddeden asit çözeltisi ile stabilize edilerek aktif karbon elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çerçevede ilk bölümde esas itibariyle potasyum kazanılması üzerine şlempe/cibre oranı, piroliz sıcaklığı ve süresi ile ardışık ekstraksiyon sayısı gibi parameterlerin etkileri araştırılmıştır. Takiben, elde edilen alkali ekstraktan uygun bir prosedürle potasyum-struvit kazanılması üzerine etki eden önemli parametreler araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Amonyum-Struvit ve Potasyum-Struvit ile İlgili Bilgiler

İlk defa Hamburg’da Ortaçağ kanalizasyon sistemlerinin kalıntılarında Heinrich Christian Gottfried von Struve tarafından tespit edilen magnezyum amonyum hekzahidrat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) struvite olarak adlandırılmıştır. Struvit, ürenin bakteriyolojik bozunmasından oluşan amonyum iyonu nedeniyle nötral ve alkali özellikteki idrarda da taş şeklinde oluşmakta ve üriner sistem taşlarının bir türünü teşkil etmektedir (Web-10; Coe vd., 2005). Mineral olarak tabiatta rastlanan struvitin guano (kuş sekresyonu) orijinli olduğu ifade edilmektedir (Cullen, 1988; Karkanas ve Goldberg, 2010).

Besi elementlerince zengin atıksuların arıtım sistemlerinde problemler meydana getirmesinin belirlenmesinden sonra struvit, birçok araştırmaya ilgi odağı olmuştur. Arıtım sistemlerinin vanalarında, boru dirseklerinde, ayırma eleklerinde, pompalarında, distribütörlerinde ve bazı aksesuarlarında teşekkül eden struvit birikintileri tıkanmalara yol açmakta ve işletme problemleri yaratmaktadır (Rawn vd., 1939; Borgerding, 1972; Mohajit vd., 1989; Ohlinger vd., 1998; Williams, 1999; Booker vd., 1999; Doyle vd., 2000; Doyle ve Parsons, 2002; Doyle vd., 2002; Stratful vd., 2004). Bu maddenin teşekkülü ve özellikleri, çözünürlüğünün düşük olmasından da hareket edilerek, önemli oranlarda amonyum azotu içeren atıksu arıtım son basamaklarında fosfat giderme için bir yöntem olarak da araştırılmasına motivasyon teşkil etmiştir.

Az çözünen bir bileşik olması itibariyle yavaş çözünen bir gübre oluşunun kıymetinin anlaşılmasından sonra da üretimi için çok fazla çalışmaya konu olmuştur. Struvitin atıksu arıtımında kazanılarak özellikle bahçecilik, fidan yetiştirme, golf sahaları ve çimenliklerde butik gübre olarak kullanılması düşünülmüştür. Struvitin oluşturduğu problemlere, atıksulardan ve çeşitli hayvanların ahırlarının sıvı artıklarından kazanılmasına ve fosfor giderme yöntemi olarak kullanılmasına, struvitin gübre olarak değerlendirilmesine ilişkin çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar derleme makalelerde özetlenmiştir (Brett vd., 1988; Greaves vd., 1999; De-Bashan ve Bashan, 2004; Shu vd., 2006; Le Corre vd., 2009; Liu vd., 2013; Rahman vd., 2014; Kelly ve He, 2014; Mehta vd., 2015).

Başta magnezyum, demir, çinko, bakır ve mangan olmak üzere iki değerli metallerin amonyum çifte fosfatları ($\text{MeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) çözünürlüğü az olan bileşikler olup bunların bitkiler için gerekli temel bes elementlerini ve mikro bes elementlerini içermeleri sebebiyle

gübre maddesi olarak kullanılabileceği çok eski yıllarda bir fikir olarak ortaya atılmıştır. Bunların, yavaş çözünmelerinden dolayı köklerde yanmaya sebebiyet vermeme ve pülverize edilerek yapraklara bile tatbik edilebilme avantajları vardır (Bridger vd., 1962). Çifte fosfatlar içerisinde en tipik grup magnezyumlu olanlar olup bunlar esas itibarıyla $MgMPO_4 \cdot 6H_2O$ ($M^+=K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$) formülü ile verilen (Banks vd., 1975) ortorombik kristal yapısında analog bileşikler topluluğudur (Mathew ve Schroeder, 1979).

Magnezyumlu çifte fosfatlar içerisindeki en karakteristik bileşik, gübrelerde fosfat tayininde kantitatif çöktürme ürünü olan magnezyum amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, mineral adlandırılmasıyla amonyum-struvit) bileşiğidir. Amonyum-struvitin gübre olarak düşünülmesindeki avantaj, içerdiği magnezyum, amonyum azotu ve fosfat fosforundan, yani üç elementten de bitkinin besin kaynağı olarak yararlanabilmesidir. Bu bileşiğin izostrüktürel analogu olan potasyum-struvitin ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) içerdiği elementler de tamamen bitki besin elementidir. Metal-potasyum fosfatların ($MeKPO_4 \cdot xH_2O$) yapılarının incelendiği bir araştırmada, Me yerine Mg, Mn, Cu, Zn, Co, Ni ve Cd ikame olabileceği çeşitli varyasyonların bulunduğu ve bu analog bileşiklerin hepsinin de çözünürlüklerinin sınırlı olduğu belirtilmiştir. Bunların, mikro besin elementi olan metalleri (Mn, Cu, Zn, Co gibi) içerenlerinin, amonyum-struvit ile kombine edilmesiyle, bitki için gerekli tüm makro ve mikro besin elementlerini içeren ve yavaş çözünen gübre türleri elde edilebileceği ifade edilmiştir (Salutsky ve Steiger, 1964). Struvitlerin gübre değeri üzerine başka çalışmalar (Johnstone ve Richards, 2003) ve dünyada sınırlı fosfor kaynakları bulunduğu itibarla bunların ortamlardan kazanılarak gübre olarak değerlendirilmesi gerektiği üzerine vurgular mevcuttur (Desmidt vd., 2014). Amonyum struvitin bakterilerle bozunma gibi bir özelliğinin bulunmasına karşılık, potasyum-struvit böyle bir özelliğe sahip değildir (Salutsky ve Steiger, 1964) ve daha stabil bir gübre bileşenidir ve daha az çevre sorunu yaratır. Schuiling ve Andrade (1999) struvitin, sekonder bir fosfat cevheri, diğer endüstriyel prosesler için bir fosfat kaynağı ve yavaş çözünen bir gübre olmak üzere en az üç potansiyel kullanımı olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca, struvitin kazanılarak gübre olarak kullanımı fosfat kayası çıkarılması ihtiyacını % 1.6 oranında düşüreceği hesaplanmıştır (Shu vd., 2006). Bu da rezervleri sınırlı olan fosfat kayası için önemli bir kaynak korunmasıdır.

Ötröfikasyon anahtar elementi olan fosforun atıksulardan giderilmesi için, azotun da birlikte giderildiği bir yöntem bu elementleri amonyum-struvit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) olarak çöktürmektir (Morse vd., 1998; Jaffer vd., 2002). Dünyamızdaki fosforlu cevher rezervlerinin sınırlı olması ve giderek tükenmekte oluşu, atıksu arıtım sistemlerinin nihai

atıklarında ve insan ve hayvanların idrarında bulunan azot ve fosforun giderilmesini ve bu arada yüksek gübre değeri olan amonyum-struvit olarak kazanılmasını amaçlayan araştırmalara önem verilmesine neden olmuştur. Japonya’da bir atıksu arıtım tesisinde fosfor gidermek için amonyum-struvit çöktürme yöntemi uygulanmış ve 1998’de kurulan bir tesiste üretilen amonyum-struvitin 27000 yen/ton (yakl. 270 US\$/ton) fiyatla gübre üreticilerine satılmakta olduğu ifade edilmiştir (Ueno ve Fujii, 2001). Avustralya için yapılan bir değerlendirmede amonyum struvit için 200-330 US\$/ton pazar değeri tespit edilmiştir (Doyle ve Parsons, 2002).

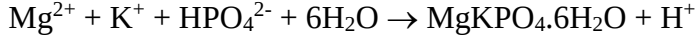
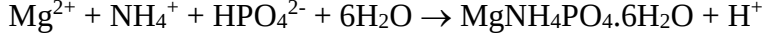
Amonyum esaslı struvitin kazanılması ve karakterizasyonuna dair oldukça fazla çalışma mevcuttur. Buna karşılık potasyum-struvitin, bir tür çimento oluşu itibariyle bu tarz bir kullanım için elde edilmesi hariç (ki bunların ekserisi katı faz reaksiyonları içeren proseslerdir) özellikle sulu çözeltilerden çöktürülerek elde edilmesine dair pek fazla çalışma yoktur. Hayvan ahırları sıvı artıklarından veya atıksu arıtımı artıklarından ortamda bulunan fosfat ve amonyumla az miktardaki potasyumun birlikte çöktürülmesi çalışmaları (Wilsenach vd, 2007; Xu vd, 2011; Xu vd, 2012;) dikkat çekmektedir. Başta çözünürlüğü olmak üzere kristal yapısının belirlenmesi için yapılmış bazı çalışmalar (Taylor vd, 1963; Jovanovski vd., 1997) ve çevresel amaçlı olarak fosfat gideriminde uygulamasını belirlemek üzere yapılmış ve çökme ve çözünme davranışını ve idrar içerikli artıklara uygulanmasını inceleyen bir çalışma (Kuşçuoğlu, 2008) ve bazı patentler (Dunseth ve Salutsky, 1965; Salutsky ve Sanborn, 1966; Braun ve Jahn-Held, 1971; Guithues ve Legal, 1979; Löblich, 1980; Löblich, 1985-a; Löblich, 1985-b; Löblich, 1991) dışında çalışma bulunmamaktadır. Gerek amonyum-struvit ile potasyum-struvitin gübre amaçlı olarak kullanılması ve gerekse yapılarındaki, özelliklerindeki ve elde edilmelerindeki benzerlikler nedeniyle bunlara literatürde çoğunlukla birlikte rastlanmaktadır. Bu nedenle çalışmanın amacına yönelik konularla ilgili bu bileşiklere ilişkin bazı bilgiler aşağıdaki paragraflarda birlikte özetlenmiştir.

Amonyum-struvit, ortorombik sistemde kristallenen ve kama şeklinde prizmalar ve iğneler görünümünde beyaz parlak kristaller oluşturan (Bassett ve Bedwell, 1933; Banks vd., 1975) $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stokiometrik formüle sahip olan (mol tartısı 245.43 g/mol) 1.711 g/cm^3 yoğunluğunda (Borderging, 1972) bir maddedir.

Doğal olarak bazı bölgelerde rastlanan potasyum-struvitin, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, yapı olarak amonyum-struvitin eşdeğeri olduğu belirtilmektedir (Greaser vd., 2008). Amonyum-struvitin izomorfı olan bir seri bileşikten birisi olup ortorombik sistemde kristallenir ve

çoğunlukla çubuk veya iğneler şeklinde oluşur (Banks vd., 1975). Hesaplanan yoğunluğu 1.864 g/cm³'dir (Greaser vd., 2008).

Amonyum-struvitin ve potasyum-struvitin çökme reaksiyonları, fosfat bileşeni örneğin HPO₄²⁻ olarak temsil edilmek suretiyle



şeklinde düşünülebilir. Ortaya çıkan H⁺ iyonunu uzaklaştırarak çökme elverişli hale getirilir. En önemli proses parametrelerinden birisi ortam pH'sı olup, yukarıdaki reaksiyonların gerektirdiği gibi, bir baz ilave edilerek ortam alkali yapılır. Yapılan çalışmalarda amonyum-struvitin çöktürüldüğü pH, 7-11.5 değerleri arasında olup (Rahman vd., 2014), tabiidir ki diğer parametrelerin farklı oluşuyla bu değer de farklılık gösterir ve uygun pH'nın muhtelif maddelerle ve çeşitli ortamlarda ve değişik sistemler kullanılarak gerçekleştirilmiş çalışmaların bir değerlendirilmesi olarak 7 -10 arasında olduğu ifade edilebilir (Burns ve Finlayson, 1982; Stratful vd., 2001; Altınbaş vd., 2002; Doyle ve Parsons, 2002; Nelson vd., 2003; Lee vd., 2003; Le Corre vd., 2005; Wang vd., 2005; Laridi vd., 2005; Hao vd., 2008; Ryu vd., 2008; Yetilmezsoy vd., 2009; Saidou vd., 2009; Rahman vd., 2014). Konuyu geniş bir perspektifte değerlendiren bir derleme makale birçok çalışmanın sonuçlarını vererek magnezyum amonyum fosfatın çöktürülmesi için en uygun pH'nın 8.5-9.0 oluşuna hükmetmektedir (Liu vd., 2013). pH 9'un üzerinde çözünürlüğün nispeten daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Stumm ve Morgan, 1970). Çözünürlüğün minimum olduğu durum optimum koşulları belirler ve ortamın iyonik kuvveti ve çözeltinin bileşimine de bağlıdır. Bir çalışmada pH 8.7'de saf ve kristalin yapıda struvit elde edilirken, pH 10'dan daha yüksek pH'larda amorf yapıda ve struvit saflığı daha düşük bir ürün elde edildiği ifade edilmiştir (Wang vd., 2005).

Diğer taraftan, ortam pH'sının 10 ve yüksek değerlerde olması halinde NH₄⁺-NH₃ dengesi NH₃ tarafına geliştiğinden struvit oluşum prosesi menfi yönde etkilendiği ifade edilmektedir (Wilsenach vd., 2007; Miles ve Ellis, 2001). Ayrıca, yüksek pH uygulamasının elde edilmesinde kostik tüketimini ve dolayısıyla da son akımın nötralleştirilme masrafını arttıracığı (Zeng ve Li, 2006) bir gerçektir.

Potasyum-struvitle ilgili olan ve hipotetik idrar modeli ortamından fosfor ve potasyumun birlikte çöktürüldüğü bir çalışmada, ortam pH'sı arttıkça fosfatın H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ ve PO₄³⁻ sırasında biri diğerine dissosye olduğu, örneğin pH 11 durumunun pH 10

durumuna göre fosfor gideriminde % 0.8 potasyum gideriminde % 0.6 daha fazla bir etkinlik olduğu ifade edilmiştir. pH 11 için pH 10 durumuna göre daha fazla NaOH gerekli olduğu gerçeği dikkate alınarak pH 10'un tercih edildiği vurgulanmıştır (Xu vd., 2011). Kuşcuoğlu (2008) potasyumun pH>7'de bariz olarak çöktüğünü ve pH 8-11 arasında potasyumun çökeltiye geçişinin fazlaca etkilenmediğini belirtmiştir.

Struvit çöktürülmesinin ve çözünürlüğünün termodinamiği ile ilgili çalışmalar da yine amonyum struvit üzerine yoğunlaşmıştır (Aage vd., 1997; Ali vd., 2005; Ronteltap vd., 2007; Bhuiyan vd., 2007; Ali ve Schneider, 2008; Hanhoun vd., 2011, Ohlinger vd., 1998). Amonyum-struvit 25°C'de suda 0.018 g/100 ml, 0.001 N HCl'de 0.033 g/100 ml, 0.01 N HCl'de 0.178 g/100 ml çözünür (Bridger vd., 1962). Amonyum-struvitin çözünürlük çarpımı için değişik kaynaklarda değişik değerler vardır (Tablo 2.1.1) (Hanhoun vd., 2011). Taylor vd., 1963 potasyum-struvitin çözünürlük çarpımını $pK_{sp}=10.62$ olarak vermiştir.

Çöktürme ile maddelerin elde edilmesinde doygunluk (satürasyon) indeksi önemlidir. Magnezyum amonyum fosfat için indeks

$$SI_{MAP} = \log \frac{[Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{\frac{K_{SMAP}}{\gamma_{Mg} \cdot \gamma_{NH_4} \cdot \gamma_{PO_4}}}$$

şeklinde temsil edilebilir (Pastor vd., 2008). Burada, SI, doygunluk indeksi, K_{SMAP} magnezyum amonyum fosfatın çözünürlük çarpımı, γ ise ilgili iyonların çözeltideki aktivite katsayılarıdır.

Doygunluk idexsinin $SI=0$ olması durumunda sistem denge halindedir, $SI<0$ olması durumunda çözelti doygunlukta değildir ve çökme olmaz, $SI>0$ olması durumunda ise sistem

Tablo 2.1.1 Amonyum struvitin çözünürlüğüne ait literatür değerleri (Hanhoun vd., 2011).

pK_{sp}	K_{sp}	Kaynak
13.15	7.08×10^{-14}	Taylor vd., 1963
9.41	3.89×10^{-10}	Borgerding, 1972
12.60	2.51×10^{-13}	Snoeyink ve Jenkins, 1980
13.12	7.59×10^{-14}	Burns ve Finlayson, 1982
9.94	1.15×10^{-10}	Abbona vd., 1982
13.27	5.37×10^{-14}	Ohlinger vd., 1998

aşırı doygunlukta olup kendiliğinden çökme meydana gelir (Marti vd., 2008; Le Corre vd., 2009; Pastor vd., 2010).

Bu durum dikkate alındığında, çökme ile oluşan çökeltideki bileşenlerden birisi temeli üzerine giderim/kazanım önemlidir ve gerek doygunluk indeksi ve gerekse çözünürlüğün minimum olduğu şartlar ve bunları etkileyen faktörlerin önem arzettiği anlaşılr.

10-60°C arasında sıcaklığın çözünürlük üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, çözünürlüğün 30°C'ye kadar arttığı ve ondan sonra azaldığı sonucuna varılmıştır (Bhuiyan vd., 2007). Uludağ-Demirer (2008), Yılmazel (2009) ve Aage vd. (1997)'ye dayanarak çözünürlüğün 50°C'ye kadar arttığını ve daha sonra 65°C'ye kadar azaldığını belirtmiş ve 65°C'nin üzerinde struvite yapısında değişiklik olduğunu ifade etmişlerdir. Frost vd. (2004) termal bozundurma deneylerinde struvitin 39.5°C'de hekzahidrat yapısından su ve amonyak uzaklaşarak bozunmaya başladığını, bozunmanın ısıtma hızına da bağlı olduğunu ve hızlı ısıtmada bozunma sıcaklığının 80°C civarında meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Salutsky ve Steiger (1964) ise benzer yapıdaki potasyum magnezyum fosfat hekzahidratın çözelti ortamındaki örnek hazırlama çalışmasında 25°C'de hekzahidrat elde edilirken 70°C'nin üzerinde hekzahidrat monohidrat elde edildiğini belirtmiştir.

Bileşenlerin oranları da elde edilen maddenin verim ve bileşimini etkiler. Örneğin, domuz ahır sularından fosfor giderimi amacıyla gerçekleştirilmiş bir çalışmada, optimum giderme pH'sının 9.5 olduğu belirtilerek, bu durumda % 97'lik bir fosfor giderimi için ekonomik Mg/P oranının 1.4 olduğu ifade edilmiştir (Song vd., 2007). Akışkan yataklı bir sistem kullanılarak yapılan bir çalışmada, pH 8-8.2 arasında ve çözeltinin geri devir oranı 5-9 arasında tutularak, aşırı doygunluk oranı 2-6 arasında uygulanmak suretiyle % 75-85 arasında bir fosfor giderimi elde edilmiş ve oluşan katı maddenin neredeyse saf amonyum struvit olduğu belirtilmiştir (Bhuiyan vd., 2008).

Munch ve Barr (2001) struvit çöktürme için ideal Mg:P oranının 1.3:1 olduğunu ifade etmiştir. 600 mg NH_4^+ içeren bir ortamdan $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ oranı 1:1.5:1.5 olan bir uygulama ile amonyum azotunun % 97 oranında giderildiği belirlenmiştir (Demeestre vd., 2001). Ancak oran arttıkça magnezyum fosfatların da çökmesi sözkonusu olduğu için tabii olarak struvitin saflığı düşer. Demeestre vd. (2001)'in çalışmasında belirtilen oranda elde edilen çökeltideki amonyum-struvit saflığı % 69 civarındadır.

Bir çalışmada, kümes hayvanları artıklarının bazı ön işlemlere tabi tutulmasının ardından elde edilen sıvıdan, değişik magnezyum ve fosfat bileşikleri ile çeşitli

kombinasyonlar kullanılarak 1300 mg/l amonyum azotu içerikli magnezyum amonyum fosfat yapısında yavaş çözünen gübre kazanıldığı belirtilmiştir (Yetilmezsoy ve Zengin, 2009). Söz konusu çalışmada, pH:9'da Mg:N:P 1:1:1 oranı uygulanarak amonyum azotunun yaklaşık % 85'inin, Mg:N:P 1.5:1:1 oranında ise % 89'unun magnezyum amonyum fosfat olarak kazanıldığı bildirilmiştir. Bu çalışmada fosfor kaynağı olarak KH_2PO_4 kullanıldığı halde potasyum-struvitin çöküp çökmediğine dair bir bilgiye rastlanmamaktadır.

Çeşitli hayvan besleme artıklarında, atıksu arıtım son artıklarının digestionu ile oluşturulan ortamlarda veya hipotetik model çözeltilerde belirli miktardaki amonyum azotunu ve fosforu gidermeyi/kazanmayı amaçlayan çalışmaların sonuçları bir derlemede özetlenmiştir (Rahman vd., 2014). Değişik tip ve miktarlarda magnezyum bileşiği ve bazı durumlarda fosfat bileşiği de kullanılarak değişik tip sistemlerde farklı stokiometrik oranlarla giderim/kazanım ilişkisini ve oluşan maddenin kristal yapısının verildiği bu derlemede, amonyum azotunun % 20-65, fosfatın ise % 67-99 arasında giderildiği belirtilmiştir. Bu çalışmalarda ürünlerde değişik tip kristal yapılar düzensiz şekilli, kaba-uzun kristaller, kübik granüller ve çubuk yapılı olarak sayılmaktadır (Rahman vd., 2014).

Struvit çöktürme ortamların birbirine benzemediği ve çok karmaşık olduğu, ayrıca giderimin mi yoksa kazanmanın mı önemli olduğu da dikkate alınarak en iyi pH'nın ve Mg:P oranının her durum için ayrı ayrı test edilerek optimize edilmek suretiyle belirlenmesi gerektiği söylenebilir. İstatistik (RSM) ve kimyasal termodinamik model (visual MINTEQ) uygulanarak yapılan bir amonyum-struvit çöktürme optimizasyonu çalışmasında, düşük başlangıç amonyum azotu içerikli çözeltiler için pH'nın, yüksek başlangıç amonyum azotu içerikli çözeltilerde P/N oranının sınırlayıcı faktör olduğu belirtilmiştir (Wu ve Zhou, 2012).

Nükleasyonun oluşması için geçen zaman olarak tanımlanan indüksiyon periyodunun çözeltilerin aşırı doygunluğuyla ters orantılı olduğu belirtilmiştir (Ohlinger vd., 1999). Sıcaklık ve pH'nın indüksiyon zamanını etkileyen faktörler olduğu ve bunların yükselmesiyle indüksiyon zamanının düştüğü ifade edilmiştir (Abonna vd., 1982). 8'in altındaki pH'larda struvit çöktürme yavaş olup birkaç gün sürebilmektedir (Battistoni vd., 1997). Anaerobik digestiyon sıvısında struvit çöktürme çalışmasında pH 7'de günler süren indüksiyon zamanının pH 8.5'da 1 saatten daha az bir zamana düştüğü ifade edilmiştir (Momborg ve Oellermann, 1992).

Struvit şeklinde fosfat giderilmesi (veya aynı zamanda gübre olarak kazanım) magnezyum bileşiğinin tipine de bağlıdır. Magnezyum bileşiği olarak MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , MgCl_2 ve MgSO_4 kullanıldığı belirtilmektedir (Zeng ve Li, 2006; Rahman vd.,

2014). Değişik magnezyum bileşiklerinin etkinlik sırasının $MgCl_2 > MgSO_4 > MgO > Mg(OH)_2 > MgCO_3$ olduğu ifade edilmiştir (Zeng ve Li, 2006). Mağnezit (Günay vd., 2008), mağnezitten magnezyum oksit üretim artışı (Quintana vd, 2008), deniz suyundan NaCl üretim artışı salamura (Li ve Zhao, 2002; Lee vd., 2003; El Divani vd., 2007; Etter vd., 2011; Ye vd., 2011); odun külü (Sakhtievel vd., 2012) gibi maddelerin magnezyum kaynağı olarak değerlendirilmesinin denendiği çalışmalar mevcuttur.

Diğer taraftan, yabancı iyonların varlığı ve miktarı da struvit oluşumunu, verimini ve saflığını belirler. Örneğin, ortamdaki kalsiyum hidroksi apatit olarak çökebilir (Le Corre vd., 2005). Wang vd. (2005), elde edilen struvitin saflığını maksimize etmek için Ca:P oranının 0.5'den küçük ve pH'nın da 8.7 civarında olması gerektiğini ifade etmiştir. Kompleksleştiricilerin varlığı da struvit çöktürme verimini menfi yönde etkiler (Nelson vd., 2003). Kabdaşlı vd. (2008) sodyum, kalsiyum, sülfat ve karbonat iyonlarının ortamda varlığının struvit oluşumundaki gerek induksiyon zamanı ve gerekse kristal morfolojisiyle parçacık boyutu üzerine etkili olduğunu ifade etmişlerdir. Ortamda hangi maddenin hangi miktarda bulunduğu da önemlidir. Örneğin, Mg^{2+} iyonlarının ortamdaki kompleksleştirici organik maddelerle kompleksleşmesiyle etkin aktivitesinin düşmesi (Nelson vd., 2003), aşırı doygunluğun azalması (Doyle ve Parsons, 2002) söz konusu olabilir. Ortamda EDTA varlığının çökmeyi çok olumsuz etkilediği ve çökme potansiyelini en fazla azaltan ligand olduğu ifade edilmiştir (Doyle ve Parsons, 2002; Atalay, 2006). İyonik kuvvetin artması çözünürlüğü artırmakta ortak iyon etkisi ise çözünürlüğü azaltmaktadır (Rahaman vd., 2006; Atalay, 2006).

Struvit teşekkülünü etkileyen bir diğer iyon olan potasyum, kendisi de struvit yapısında oluşan bir çökelti verir. Kendisi de bitki besin elementi olan potasyumun oluşan ürün içerisinde bulunması ve analog bir yapıda olması maddenin gübre değerini azaltmaz. Özelliklerinin benzerlikleri nedeniyle, amonyumun sodyum, potasyum rubidyum, sezyum ve talyumla; fosfatın arsenatla; magnezyumun diğer bazı iki değerlikli metal iyonlarıyla (Cd; Zn ve Ni) yer değiştirmesi söz konusu olabilir (Salutsky ve Steiger, 1964; Banks vd., 1975; Yılmazel, 2009).

Genel olarak iki değerlikli metallerin potasyumla oluşturduğu çifte fosfatları gübre olarak değerlendiren Salutsky ve Steiger (1964), Bassett ve Bedwell (1933)'in çeşitli fosfat bileşiklerinin elde edilme prosedürlerini verdikleri çalışmalarına göre magnezyum klorür ve dipotasyum hidrojen fosfat ve potasyum klorür çözeltilerinden magnezyum potasyum fosfatı çöktürerek hazırlamışlardır. Uzun süre digestion yapılarak elde edilen kristalin maddeleri

karakterize eden araştırmacılar, çöktürmenin oda sıcaklığında yapılması halinde hekzahidratın ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 60-70°C’de yapılması halinde de monohidratın ($\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) çöktüğünü ifade etmişlerdir. Anhidro bileşiğin (MgKPO_4) ise bu hidrate bileşiklerin 200°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kurutulmasıyla elde edildiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, hekzahidrat ve monohidrat bileşiklerinin suda potasyum çözünürlük değerleri sırasıyla 2.32 ve 0.52 (% K olarak) verilmiştir. Yapılan çalışmada, 1g monohidrat bileşiğinin 100 ml suda 25°C’de dengelenmesiyle, çözünürlüğün zamana bağlı olarak arttığı ve yaklaşık 40 saatte dengeye ulaştığı değerlendirilmiştir. 53 µm’den daha küçük partiküller içeren 2 g örneğin 25°C’de 45 saat süreyle karıştırılmasıyla oluşan denge durumunda monohidrat bileşiğinin 100 ml suda yaklaşık 0.21 g çözüldüğü belirtilmiştir. Bu değer hekzahidrat bileşiği için 0.23 g/100 ml olduğu ifade edilmiştir (Salutsky ve Steiger, 1964).

2.2. Şlempe Hakkında Bilgiler

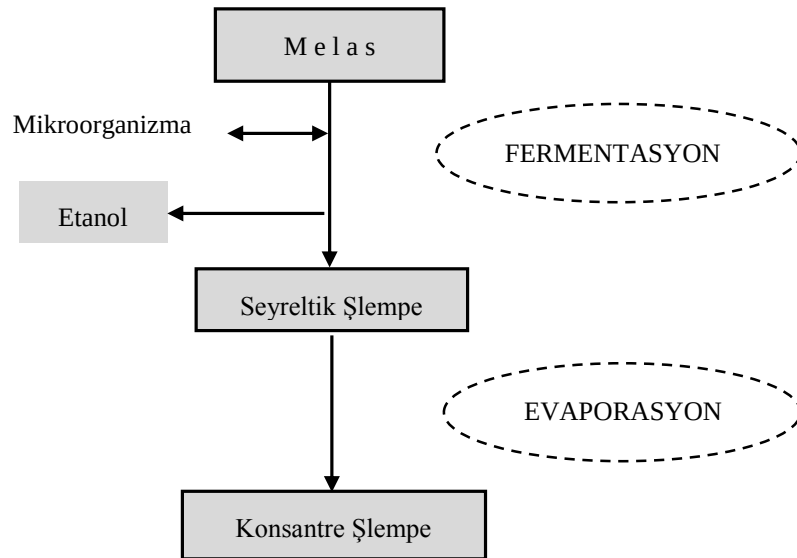
Fermantasyonla alkol üretimi çok değişik maddelerden çıkılarak yapılabilir. Temel prensip olarak karbonhidrat içeren ham madde fermente edilebilir şekerlere hidroliz edilir. Enzimler bu amaçla kullanılan katalitik araçlardır. Selülozik ve nişasta içerikli maddeler hidroliz işlemini gerektirirken, bazı ham maddeler veya endüstriyel yan ürünler (melas veya şerbetler) direkt olarak şeker içerdiklerinden ileri derecede hidrolize ihtiyaç göstermezler.

Melastan alkol üretiminde, melas önce uygun şeker konsantrasyonu oluşturmak üzere su ile seyreltilir, besi maddeleri olarak azot bileşikleri (amonyum sülfat veya üre şeklinde) ve gerektiğinde fosfor bileşiği (fosfat şeklinde) katılır. Sülfürik asit kullanılarak pH 5’in altındaki bir değere ayarlanır. *Saccharomyces cerevisiae*’nin % 5’lik aktif kültürü katılır ve fermentasyon yaklaşık 50 saat sürdürülür. Fermentasyon sonunda mayşede % 5-10 alkol meydana gelir. Mayşedeki çamur (% 30 katı madde içerikli) ayrıldıktan sonra kalan sıvı, alkol elde etmek üzere destilasyona tabi tutulur. Alkol üretiminden arta kalan sıvı madde alkol üretiminin başka bir artığı olup şlempe, vinas, stilaj gibi isimlerle anılır. Mayşe çamuru ve şlempe bu endüstrinin önemli artıklarıdır. Bazı durumlarda bu iki artık birleştirilir. Melastan alkol üretiminde 1 litre alkol üretimi için 3-10 kg melas kullanılır ve yaklaşık 10-15 litre şlempe meydana gelir (Anonim, 1998; Saha vd., 2005; Mohana vd., 2009). Hammadde olarak kullanılan maddelerin bileşimlerine bağlı olarak oluşan şlempenin bileşimi de farklı olur. Şlempe, kullanım alanları bulunduğundan, günümüzde konsantre

edilerek değerlendirilmektedir. Melastan alkol üretiminde meydana gelen şlempenin oluşum ve konsantre şlempenin yapımı şeması Şekil 2.2.1’de görülmektedir.

KOI miktarı çok yüksek olan (7-8 kuru maddeli şlempe, 100 g-O₂/l değerine kadar çıkabilen KOİ) (Satyawali ve Balakrishanan, 2008; Kujala, 1976; Jackman, 1977; Web-1) bu endüstriyel artık, fena kokulu, organik maddeler yanında aynı zamanda yüksek miktarda inorganik madde içeren ve kahve renkli bir sıvı olup, tehlikeli atıklar arasında sayılmaktadır (Pant ve Adholeya, 2007). Orijinine ve çıkış maddesinin cinsine bağlı olarak oluşan şlempenin içeriği de farklı olur. Şeker fabrikası yan ürünü olan melas kaynaklı bazı şlempelerin bileşimleri Tablo 2.2.1’de verilmiştir.

Taygun (1978), şlempe külünün yaklaşık % 50 oranında potasyum karbonattan kalanının ise değişik potasyum ve sodyum tuzlarından ibaret olduğunu ifade etmiştir. Aynı araştırmacı tarafından yapılan analizlerde şlempenin alkol biriminden çıktığı şekliyle 60000-70000 mg/l KOİ değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu da şlempenin kirlilik potansiyelinin ve organik içeriğinin çok yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Aynı araştırmacı ve grubu (Taygun vd., 1978) çevre için tehlikeli olduğunu belirttiği bu atığın miktarını azaltmak üzere, alkol üretiminde mayşe hazırlamaya geri alınması için bir araştırma yapmışlar ve Eskişehir şeker fabrikasının alkol üretim tesislerinde fabrika şartlarında uygulamışlar ve kısmen başarılı sonuçlar elde etmişlerdir.



Şekil 2.2.1. Şlempe oluşumuna yol açan endüstriyel fermentasyon prosesi (Parnaudeau vd.,2008).

Tablo 2.2.1. Değişik ülkelerde değişik kaynaklardan oluşan şlempelerin bileşimleri (Cortez ve Brossard, 1997).

Şlempe orijini	Kaynak	Bileşim, %						Toplam katı %	Organik katılar %	pH
		K	P	N	Ca	Mg	Kül			
Brezilya	Melas	0.48	0.01	0.04	0.07	0.02	1.95	*	4.63	4.8
Brezilya	Şerbet	0.17	0.007	0.01	0.04	0.01	1.5	6.69	5.14	4.6
Avustralya	Melas	0.86	0.002	0.31	0.11	0.15	3.2	v	v	v
Avustralya	Melas	1.05	0.012	0.18	0.2	0.13	v	9.0	v	v
Hindistan	Melas	0.4-1.2	0.5-1.5	0.12	v	v	v	6-8	v	4.3-5.3
Louisiana	Melas	0.89	0.0001	0.015	0.014	0.006	5.0	v	v	4.5

*% 46.47 değeri verilmiş ancak çok yüksek bir değer olduğu için tabloya konulmamıştır.
v-değer verilmemiştir.

Doğrudan alıcı ortamlara verildiği dönemlerde, çevre için çok büyük tehlikeler yaşanmasına sebep olmuştur (Korndorfer ve Anderson, 1997; Dematte vd., 2004; Christofolletti vd., 2013). Hatta, Türkiye'deki bazı şeker fabrikalarının alkol tesislerinin üretimlerini durdurmalarına sebep olmuştur (Kişisel Görüşme, Aya, 2015). Bazı bitkiler için gübre olarak kullanımı ve kullanımdan sonra toprak ve yeryüzü/yeraltı sularındaki etkileri bazı çalışmalarda değerlendirilmiştir (Rajkishore ve Vignesh, 2012; Christofolletti vd., 2013). Buğday kaynaklı şlempe ile melas, meyveler, patates, pirinç kaynaklı olanlar arasında protein ve sakkaritlerin farklı oluşu nedeniyle biodegradabilite farkı vardır (Omolola, 2007). Bu artığın arıtımı ve biyogaz kaynağı olarak değerlendirmek suretiyle atık tehlikesinin azaltılması üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır (Seth, vd., 1995; Salomon vd., 2011; Tauk, 1982; Shrihari ve Tare, 1989; Fitzgibbon vd., 1995; Kida vd., 1995; Pant ve Adholeya, 2007; Omolola, 2007; Satyawali ve Balakrishanan, 2008; Mohana, vd., 2009; Belhadj vd., 2013; Espana-Gamboa vd., 2012; Moraes vd., 2015; Budiyono vd., 2013; Budiyono vd., 2014; Saha vd., 2005; Krzywonos ve Seruga, 2012). Fuel oil olarak enerji üretmek üzere yakılması da araştırılmıştır (Cortez ve Brossard, 1997). Şlempeden fermentasyonla protein içerikli biyokütle ve maya elde edilmesi (Işık, 1977; Sheehan ve Greenfield, 1980; Shojaosadati, vd., 1999; Selim vd., 1991; Silva vd., 2011) potasyum sülfat elde edilmesi (Reich, 1945-a; Reich, 1945-b; Anonim, 1998; Paannanen vd., 1998; Moral 2013) betain elde edilmesi (Paannanen, 1982; Caqueret, 2008) ve bazı kimyasal maddeler (Lafka vd., 2007; Bhattacharyya vd., 2012) elde edilmesi araştırılmıştır.

Şlempenin gübre olarak değerlendirilmesi ortadan kaldırması için iyi bir yoldur (Tauk, 1982; Prado vd., 2013). Vadiel vd. (2014), tüm ülkelerde ortaya çıkan şlempenin besi elementi bazında gübre olarak kıtasal ihtiyaçları karşılama potansiyelini değerlendirmiştir

(Tablo 2.2.2). Ancak alkol üretim tesisinden çıkan orijinal şlempe'nin kuru madde içeriğinin % 7-8 olduğu düşünülürse, bunu taşımanın maliyeti yüksek olur ve ancak tesis civarında uygulanabilir. Bu nedenle şlempe'nin konsantre edilmesine de önem verilmiştir. Kirlilik potansiyelini azaltmak ve değerlendirilebilmesini kolaylaştırmak için konsantre etmek üzere çeşitli teknikler araştırılmış ve kullanılmıştır (Fitzgibbon vd., 1995; Almeida ve Sampaio, 2010; Navarro vd., 2000; Carvalho ve Silva, 2011; Gomes vd., 2011; Thereza vd., 2012; Larssone ve Tengberg, 2014). Kentsel artıkların katı kısımlarının şlempe ile kompostlaştırılarak gübre olarak değerlendirilebileceği ifade edilmiştir (Vaccari vd., 1999; Vaccari vd., 2005). Konsantre edilen melas şlempe'sinin sıvı gübre olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır (Turner vd., 2002). Korndorfer ve Anderson (1997) alkol üretim artığı şlempe'nin şeker kamışı yetiştiriciliğinde gübre olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceğini belirtmiştir. Ancak, şlempe'nin direkt tarımda kullanılması sonucu toprak alkalinitesinde ve mangan miktarında düşme ve tohum germinasyonunu inhibe etme, tuzluluğu artırma ve bazı toksik maddeler oluşması gibi negatif etkilerinin bulunduğu belirlenmiştir. Bu nedenle sulara ve tarım topraklarına verilmeden önce özelliklerinin ıslah edilmesinin gerektiği belirtilmiştir (España-Gamboa vd., 2011; Bustamente vd., 2005). Ülkemizde de konsantre şlempe'nin potasyum ve azot içeriğine binaen ve humik asit, fulvik asit ve bazı diğer mikro besi elementleri ile de kombine edilerek sıvı gübre olarak satıldığı bilinmektedir (Web 6).

Türkiyede alkol fabrikalarında ortaya çıkan şlempe, eskiden olduğu gibi atılmamakta, konsantre edilerek içerisinden potasyum sülfat elde edilmektedir (Web 2; Moral, 2013). Protein değeri yüksek olduğundan bir zamanlar hayvan yemine katılarak değerlendirilmiş, ancak, konsantre şlempede veya potasyum sülfat elde edildikten kalan kısımda potasyumun % 3'den fazla olduğu durumda bu madde, hayvanlar tarafından alınmasında sakınca arz etmektedir ve hayvanlara yedirilmesi yasak olan maddeler arasında bulunmaktadır (Web 1; Tebliğ, 2005).

7-8 Bx kuru madde içerikli şlempe konsantre edilme sırasında evaporatörlerin sondan önceki kademesinde (yaklaşık 30 Bx'e geldiği sırada) 66 Be'li sülfürik asit kullanılarak pH'sı yaklaşık 4'e ayarlanır ve evaporatörlerden 60-65 Bx'te çıkan konsantre şlempe içerisinde kristal halinde K_2SO_4 içerir. Kristaller olgunlaştıktan sonra konsantre şlempe- K_2SO_4 kristalleri karışımı santrifüj separatörlerde ayrılır. K_2SO_4 ayrıldıktan sonra kalan konsantre şlempe hala % 3 oranında potasyum içerir, ancak sülfat miktarı orijinaline göre artmış olur (Kişisel Görüşme, 2015). Eskişehir şeker fabrikası alkol üretim tesislerinde 2005-2007 yılları arasında toplam 1361 ton potasyum sülfat üretilmiştir (Oruç, 2008). Halihazırda,

% 60-65'e konsantre edilmiş şlempe gübre olarak pazar bulduğu için ayrıca potasyum sülfatının ayrılarak değerlendirilmesine ihtiyaç duyulmamaktadır ve bu nedenle, Eskişehir Şeker Fabrikası Alkol Üretim Tesislerinde son yıllarda potasyum sülfat üretiminden vazgeçilmiştir (Kişisel görüşme, 2015).

Aya (1997) yaptığı çalışmada 18-crown-6 taç eter kullanarak şlempedeki potasyumun yaklaşık % 76'sının taç eterle bağlanarak ekstrakte edilebileceği sonucuna varmıştır. Konsantre edilmiş şlempenin yakılmasıyla elde edilen külden potasyum tuzlarının liç edilerek kazanılmasıyla çevreye zararı olmayan artıksız alkol endüstrisi tanımlanmıştır (Chakrabarty, 1964, Gupta vd., 1968). Başka bir yol olarak biyometanasyonla değerlendirilmiş olan şlempe artığının konsantre edilip yakılmasıyla külden potasyum kazanılmasının mümkün olduğu belirtilmektedir (Nandy vd., 2002).

Şeker üretiminde ortaya çıkan ve pancardan gelen bazı koloidal maddeleri de içeren ve çok büyük oranda CaCO_3 'tan ibaret olan karbonatlama çamuru ile birlikte kapalı mufla fırında pirolize tabi tutulan şlempedeki potasyumun su ile temiz bir şekilde ekstrakte edilebildiği ve geriye kalan karbonize madde-kireç karışımı artığın bazik boyaları içeren atıksuların arıtılmasında kullanılabileceği belirtilmiştir (Altın vd., 2009; Taşar vd., 2010). Bir çalışmada şlempe talaş ile karıştırılarak kurutulduktan sonra havasız ortamda karbonize edilmiş ve elde edilen char sıcak su ve takiben seyreltik hidroklorik asit çözeltisiyle yıkanarak tuzlarından uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 800-900°C'de akışkan yataklı bir sistemde CO_2 ve su buharıyla aktive edilerek aktif karbon elde edilmiştir. Sonuçta

Tablo 2.2.2. Besi elementlerinin 2010 yılı tarımsal tüketimlerine göre, şlempedeki bes elementlerinin bunları karşılama potansiyel payları (Vadivel vd., 2014).

Kıta	Şlempe üretimi (milyar litre)	Şlempede bes maddesi içeriği (g/l)			Besi maddesi tüketimine göre Potansiyel payı (%)		
		N	P_2O_5	K_2O	N	P_2O_5	K_2O
Kuzey ve Orta Amerika	844.0	1.34	1.41	7.26	7.00	25.07	119.84
Güney Amerika	644.2	0.35	0.24	1.54	3.50	2.66	17.81
Avrupa	66.3	32.50	0.26	34.0	15.8	0.49	54.34
Asya	82.01	5.30	0.20	11.4	0.60	0.07	6.27
Avustralya	4.9	1.83	*	1.01	0.70	*	2.64
Afrika	2.1	0.83	1.11	0.22	0.10	0.11	0.12

şeker endüstrisinde şerbet renginin açılmasında değerlendirilebilecek bir aktif karbonun elde edilebileceği ifade edilmiştir (Öztürk, 1975).

Bu kısım özetlenirse, alkol endüstrisi artığı/atığı olan şlempe özellikle içerdiği maddelerin kazanılması yönünden önemli bir kaynaktır. Bu itibarla ayrıca, yeraltı ve yeryüzü suları için tehlikeli bir atık olan şlempenin özellikle gübre olarak değerlendirilmesi önemli bir bertaraf etme yöntemidir. Böylece, hem tehlikeli bir atık ortadan kaldırılmış olur ve hem de içeriğinde değerlendirildiği maddenin kaynağının korunması gibi bir yarar sağlar. Örneğin gübre olarak değerlendirildiğinde doğada bulunan potasyum vs. maddeler sonraki kullanımlar için tasarruf edilmiş olur yani potasyum kaynağı korunmuş olur.

2.3. Cibre ile İlgili Bilgiler

Dünyada en çok üretilen meyve olan üzümün yıllık üretimi yaklaşık 75 milyon ton (2013 yılı itibarıyla) olup (Web 8) dünyadaki ortalama üzerinden bunun % 80'i şarap yapımında kullanılmaktadır. Türkiye 2013 yılı itibarıyla yıllık 4 milyon tondan daha fazla üzüm üretimiyle dünya üretiminin % 5'inden fazlasını karşılamakta ve dünya sıralamasında 6. sırada bulunmaktadır (Web 8; Web 9). Türkiye büyük miktarlarda üzüm üreten bir ülke olmasına rağmen, üzümlerin yaklaşık % 2.5-3'lük kısmı şarap üretiminde kullanılmakta ve yılda yaklaşık 30 milyon litre şarap üretilmektedir (Şenuyar vd., 2014; Karaoğlu, 2007; Web 11).

Şarap yapımında önemli bir yan ürün olan cibre (grape marc/grape pomace) üzümden şıra yapımı aşamasında ortaya çıkan üzüm sapı, üzüm kabuğu, pülp ve çekirdeklerden ibaret bir kalıntıdır. Bileşimi üzümün cinsine ve şarap üretim tekniğine bağlı olarak değişir (Schieber vd., 2001). Tipik cibre bileşimleri Tablo 2.3.1 ve Tablo 2.3.2'de görülmektedir.

Üzümün şarap yapımı amacıyla işlenmesi sırasında ağırlığının yaklaşık % 20'si cibre olarak atılır. Buna göre dünya genelinde şarap üretimi sırasında 9 milyon ton cibre ortaya çıkmaktadır (Schieber, vd., 2001; Lafka vd., 2007). Her ne kadar, Türkiye'de üretilen üzüm yukarıda dünya için belirtilen oranda şarap üretiminde kullanılmasa da yine de bu endüstriden çok fazla miktarda artık çıkmaktadır. Yukarıdaki veriler dikkate alınarak Türkiye'deki şarap üretiminde yılda yaklaşık 25000 ton cibre çıktığı hesaplanabilir. Cibre, şayet değerlendirilmez ise civarda birikip kirlilik oluşturur.

Genellikle bu tür tarımsal endüstri artıkları hayvan yemi olarak değerlendirilir veya toprağa karıştırılarak ıslah özelliğinden veya gübre etkisinden yararlanılır. (Louli vd., 2004;

Lafka vd., 2007). Hazmı zor lignin içeriği hayvan yemine katkı şeklindeki değerlendirmede menfi etkiye sahiptir (Fontana vd., 2013; Kammerer vd., 2005). Yüksek fenolik madde içeriği nedeniyle germinasyon özelliğini inhibe etmekte ve deşarj edildiği yerde flora ve faunada detrimental etki göstermektedir (Bonilla vd, 1999; Louli vd, 2004; Schieber vd, 2001). Açıkta biriktirildiği yönüyle ve fazla organik madde içeriği nedeniyle atmosferik yağışlarla civar yeryüzü ve yeraltı sularında kirlilik potansiyeli vardır. Bustamante (2008), şarap endüstrisinin farklı atıklarını karakterize etmiş ve kirlilik boyutunun çok yüksek olduğunu belirtmiştir. Çevre duyarlılığının arttığı günümüzde, usulsüz atık atmanın cezaları

Tablo 2.3.1. *Vitis Vinifera* L. üzümünden elde edilen cibrenin bileşimi (Sousae vd., 2014).

Bileşen*	Değer	Bileşen*	Değer
Nem	3.33	Toplam antosiyaninler	131
Kül	4.65	Ca	0.44
Toplam yağ	8.16	Mg	0.13
Protein	8.49	Na	0.044
Karbonhidrat	29.20	K	1.40
Pektin	3.92	Fe**	18.08
Fruktoz	8.91	Mn**	0.817
Glukoz	7.95	P**	0.183
Toplam diyet lif	46.17	S**	0.089
Toplam kalori	224	Zn**	0.98
Vitamin C	26.25		

*100 kuru madde üzerinden g olarak, **mg/100 g olarak

Tablo 2.3.2. Tipik bir cibre bileşimi (Dominguez vd., 2014).

Bileşen*	Değer
Toplam karbon	484
Toplam azot	20.19
Toplam fosfor	4.03
Potasyum	30.46
Lignin	516.32
Selüloz	225.3
Hemiselüloz	100.6

*Kg kuru madde başına g olarak

artmış ve örneğin İspanya’da en basit kusurda 30000-40000 Eu ceza, kirlenen yerin dekontaminasyonu ve hapis cezaları getirilmiştir (Devesa-Rey vd., 2011).

Cibrenin değerlendirilmesi ve içerisinde bazı maddelerin elde edilmesi üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmaların bir kısmı Tablo 2.3.3’de verilmiştir. Bustamante vd (2008) mikrobese yönünden zayıf olan, polifenoller gibi fitotoksik maddeleri içeren ve organik madde ve potasyum gibi toprak fertilitesi için müspet elemanları bulunduran şarap üretimi atıklarının kompostlandıktan sonra kullanılması gerektiğini ifade etmiştir. Tek başına ve bazı başka artıklarla birlikte kompostlanarak ve bazı maddelerle kombine edilerek gübre şeklinde kullanılması akla en yakın yoldur. Sonuç olarak bu artığın etkin, az masraflı ve çevresel zararı indirgenmiş şekilde değerlendirilerek ortadan kaldırılması gerekir. Bu nedenle yeni kullanım alanı bulunmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

Tablo 2.3.3. Cibrenin değerlendirilmesi üzerine yapılmış bazı çalışmalar.

Kullanım alanı veya elde edilen madde	Yazarlar
Genel	Arvanitoyannis vd. 2006-a; Arvanitoyannis vd. 2006-b
Hayvan yemine katkı	Fontana vd. 2013; Kammerer vd. 2005
<i>S. cerevisiae mayası</i>	Curto ve Tripodo, 2001
Hidrolitik enzim	Botella vd. 2005
Ahşap yapıştırıcı tanen	Ping vd. 2011
Yağ	Kamel vd. 1985; El-Shami vd. 1992; Rayan vd. 1998; Baydar ve Akkurt, 2001; Beveridge vd. 2005; Crews vd. 2006; El- Matthaous 2008; Lutterodt vd. 2011
Sitrik asit, tartarik asit ve tartarat	Hang ve Woodams, 1986; Nurgel ve Canbaş, 1998; Shahvelayati vd. 2001; Palma ve Barroso, 2002; Yalcin vd. 2008; Kherici vd. 2013
Antosiyaninler, gıda katkı maddesi diyet lifleri, antioksidanlar ve fenolik maddeler	Bonilla vd. 1999; Guerrero vd. 2008; Valiente vd. 1995; Tseng, 2013; Philip, 1974; Abou-Rayana, 1997; Negro vd. 2003; Monagas vd. 2006; Lafka vd. 2007; Pinelo vd. 2007; Alvarez-Casas vd. 2014
Kompostlama, gübre ve toprakta mineralizasyon	Diaz vd. 2002; Bertran vd. 2004; Burg vd. 2014; Nerantzis ve Tartaridis, 2006; Moldez vd. 2007; Bustamante vd. 2007; Bustamante vd. 2009; Seenappa, 2012. Dominguez vd. 2014
Biyometanol	Tartaridis vd., 2005; Nerantzis ve Tartaridis, 2006; Zheng vd., 2012; Corbin, vd. 2015
Biyogaz	Faila ve Restuccia, 2014; Cacaress vd. 2012; Rebecchi vd. 2013; Gersl vd. 2015
Aktif karbon	Özdemir vd. 2014 (bu çalışmada üzüm sapı kullanılmıştır); Deiana vd. 2009; Al Bahri vd. 2012; Saygılı vd. 2015

2.4. Aktif Karbon ve Aktif Karbon Hazırlanmasında Potasyumlu Bileşiklerle Gerçekleştirilen Aktivasyon Çalışmalarına İlişkin Bilgiler

Nüfus artışına bağlı olarak gelişen endüstrileşme ve buna bağlı çevre kirlenmesi beraberinde yeni teknolojilere ve kullanışlı yeni malzemelere ihtiyaç göstermektedir. Kullanışlı özelliklere sahip yeni malzemelerin içerisinde aktif karbon önemli bir yer teşkil etmektedir. Yüksek yüzey alanı ve gerektiğinde ayarlanabilir porozitesi enerji depolama (süper kapasitörler, piller, hidrojen gazı sorpsiyonu), enerji dönüştürme (yakıt pilleri, güneş pilleri), çevre koruma (otomobillerde SO_x ve NO_x emisyon kontrolü), gıda saflaştırma, çevre kirliliği yaratan mikrokirleticilerin hava ve su ortamından uzaklaştırılması; altın ve gümüş vs. gibi kıymetli metallerin hidrometallurjik kazanımı; gaz maskelerinin, filtrelerin, bazı sensörlerin, katalizörlerin ve katalizör destek malzemelerinin yapımı gibi çok önemli uygulamaları vardır (Dicks, 2006; Auer vd., 1998; Endo vd., 2000; Pandolfo ve Hollenkamp, 2006; Soleimani ve Kaghazchi, 2008; Arriagad ve Garcia, 1997). Bu itibarla aktif karbonlar son yüzyılın çok amaçlı kullanıma sahip malzemelerinden birisidir.

Aktif karbon özel işlemlerle yüzey alanı 300-2000 m²/g olacak şekilde geliştirilmiş karbonun amorf şeklidir. Yüzey alanın büyüklüğü içyapıdaki gözeneklerin fazlalığı anlamına gelir. Bu malzemeler gazlardan, buharlardan ve sıvılardan bazı maddeleri kendi yüzeyinde tutma yeteneğine sahiptirler. Literatürde kullanılan iki farklı ticari tipi vardır. Sıvı faz ya da renk gidermede kullanılan aktif karbonlar hafif ve mukavemetsiz tip aktif karbonlardır. Gaz fazda veya buhar ortamında kullanılan aktif karbonlar ise mukavemetli ve yoğun granüller veya peletler halindedir (Guo ve Lua, 2002; Hayashi vd., 2005, Dias, vd., 2007).

Aktif karbon, adsorbent özelliği ile ilk çağlardan beri bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18. yüzyıl sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. Aktif karbonun endüstriyel uygulaması 18. yüzyılda İngiltere şeker endüstrisinde şerbetlerin renklerini giderme amaçlı olarak kullanılması ile başlamıştır. 18. yüzyılda aktif karbon üretim prosesleri için patentler alınmıştır. Bunların çoğu günümüzdeki endüstriyel aktif karbon üretim proseslerinin temellerini teşkil etmektedir. Aktif karbonun önemli uygulamalarından birisi sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Bunlara ilave olarak ecza (ilaç) ve kimyasal ürünlerin saflaştırılmasında gaz faz uygulamaları sayılabilir. Son zamanlarda aktif karbonun

hidrometalurji alanında bazı değerli metallerin geri kazanımındaki uygulamaları giderek yaygın olarak araştırılmaktadır (Ioannidou ve Zabniotou, 2007; Dias vd., 2007; Soleimani ve Kaghazchi, 2008).

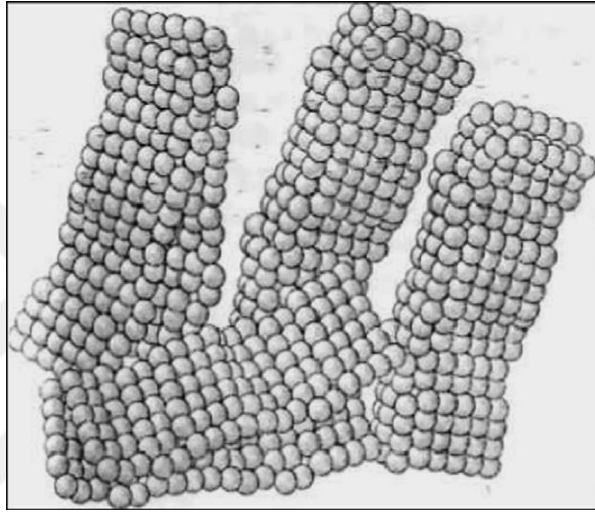
Son zamanlarda atıksularda bulunan organik ve inorganik yapıdaki kirleticilerin fizikokimyasal arıtım yöntemlerinden birisi olan adsorbsiyon yöntemi kullanılarak giderilmesi üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu yöntemdeki en etkin olan malzeme aktif karbondur. Ticari aktif karbonun çok pahalı olması nedeniyle, araştırmalar, fosil kaynaklar ve biyokütle gibi yenilenebilen lignoselülozik tarımsal ve endüstriyel artıklar şeklindeki başlangıç maddelerinden yararlanarak, karbon temelli gözenekli adsorbentlerin düşük maliyetli olarak üretimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu amaçla turba ve kömür orijinli maddeler yanında portakal kabuğu, elma posası, muz kabuğu, pamuk artıkları, ağaç kabuğu, bagas, mısır koçanı, mısır kabuğu, buğday samanı, arpa kabuğu ve su mercimeği bitkisi gibi çok çeşitli tarımsal artıklar ve biyoküteller bu alanda araştırılmıştır (Ioannidou ve Zabniotou, 2007; Waranusantigul ve diğ., 2003; Robinson ve diğ., 2001; Yahya vd., 2015; Robinson ve diğ., 2002; Dias vd., 2007).

Aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa bu yönüyle yaşamın ve endüstrinin vazgeçilmez bir malzemesi haline gelmiştir. Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 1.5 milyon ton olup, bu değer her yıl yaklaşık olarak %10 oranında artış göstermektedir (Web 1).

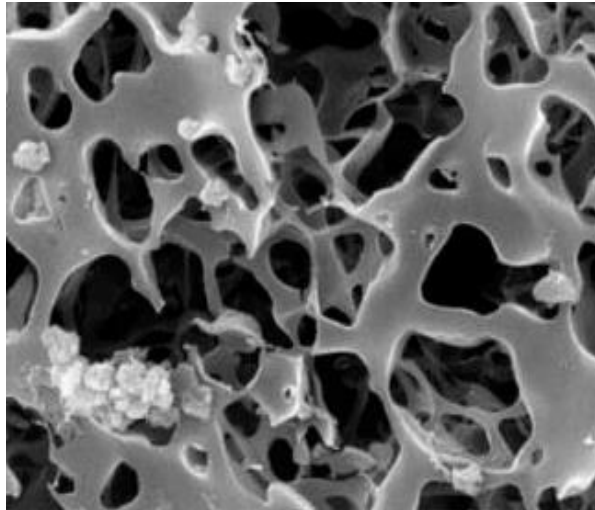
Aktif karbon, grafitteki gibi tabakalar halinde olup tabakalar arasındaki mesafe 3.0-3.5 Å kadardır. Bu tabakalar heksagonal düzlemsel şeklinde olup mikro kristal yapılardan ibarettir. Ancak aktif karbondaki tabakalar grafitteki gibi düzenli olmayıp gelişi güzel oluşmuştur. Mevcut olan bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar adsorpsiyon olaylarında büyük öneme sahip olan poroziteyi meydana getirmektedir (Yahya vd., 2015; Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Şekil 2.4.1’de aktif karbon ve grafitin kristal yapısı görülmektedir.

Aktif karbondaki grafit bölümleri çoğunlukla 6-7 tabakadan oluşur ve şekilden de görüldüğü gibi her bir bölümün ortalama çapı yaklaşık olarak 10 nm’dir. Grafit tabakalar yoğun ve düzenli heksagonal halkalardan oluşmaktadır ve iki bitişik tabaka 0.3354 nm aralık ile ayrılmaktadır. Tabaka üzerindeki iki komşu karbon atomunun mesafesi 0.142 nm’dir. Bu durum, grafit için baskın yapı anlamına gelmektedir. Grafit bölümün boyutu üretimde uygulanan inert atmosfer ve yüksek sıcaklık (>1000 °C) uygulaması ile arttırılabilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

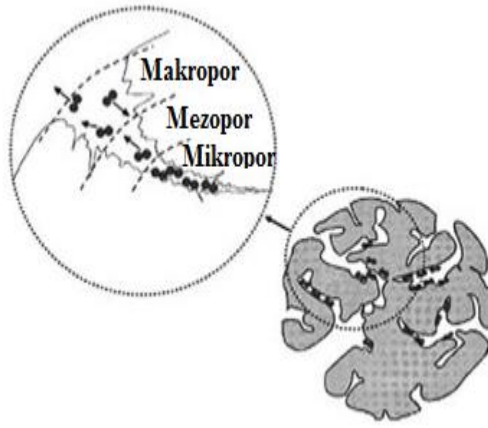
Ticari aktif karbonlar, $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar yüzey alanına ve $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan fazla boşluk hacmine sahip poröz malzemelerdir. Aktif karbonun gözenekliliği ve yapısı; hazırlanmasında kullanılan ham maddelerin, ön işlem boyutunun ve kullanılan aktifleştirme yönteminin bir fonksiyonudur (Dias vd., 2007). Aktif karbonun taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiş tipik bir görünüşü Şekil 2.4.2'de görülmektedir (Park ve Jung, 2002). Aktif karbonun yapısında bulunan boşluklar, makro, mezo ve mikro gözenekler olarak üç gruba ayrılır. Tipik klasik bir aktif karbonda gözenek dağılımı ve mikroporlarının yapısı Şekil 2.4.3 ve Şekil 2.4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4.1. Grafit ve karbonun yapısı (Yahya vd., 2015).



Şekil 2.4.2. Aktif karbonun gözenek yapısı (Park ve Jung, 2002).



Şekil 2.4.3. Aktif karbonun gözenek yapısı (Culp ve Culp, 1974).



Şekil 2.4.4. Aktif karbonun mikroporlarının yapısı (Stoeckli, 1990).

Çapları 500 Å'dan daha büyük olan gözenekler kapiler kondenzasyonla doldurulamayacak kadar büyük olup makro gözenek olarak isimlendirilmiştir. Makro gözenekler büyük boşluklara sahip olduğundan dolayı difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak maddenin, karbonun mezo ve mikro gözeneklerine ulaşmasını sağlar. Aktif karbonlar kullanım alanlarına göre iki sınıfa ayrılırlar. Bunlar granül veya pelet halinde üretilen ve gaz faz için kullanılan aktif karbonları ile toz halinde üretilen ve sıvı faz veya renk açma amacıyla kullanılan aktif karbonlardır. Bu iki tip aktif karbon arasındaki temel fark gözenek boyut dağılımından ileri gelmektedir. Gaz fazda kullanılan aktif karbonlarda gözenek çapı genellikle 100 Å'dan daha düşüktür. Buna karşılık sıvı fazda kullanılan aktif karbonlarda gözenek çapı 5 – 10⁵ Å arasında değişebilmektedir (Yahya, vd., 2015; Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granül ürünler ve pelletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüler haldeki aktif karbonların, işlemlerden sonra kazanılıp yeniden kullanılabilirlikleri için atık su arıtım sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Granüler ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de uzun süreden beri kullanılmaktadır (Yahya vd., 2015).

Aktif karbonlar polar yüzey fonksiyonel gruplara sahip olduğundan iyonik türleri adsorplayabildikleri gibi, hidrofobik yüzey özelliklerine de sahip olduklarından sıvı ve gaz fazda bulunan apolar ve organik esaslı maddeleri de etkili bir şekilde adsorplayabilmektedirler. Aktif karbon yüzeyinde Van der Waals kuvvetlerinin etkin olması durumunda polar özellikteki maddelerin adsorplanması mümkündür. Aktif karbon yüzeyindeki polar bölgeler heteroatomlar tarafından sağlanmaktadır. Bu atomlar aktif karbonun yapısında bulunan kül ve kimyasal bağlar ile bağlı olan hidrojen ve oksijen atomlarıdır.

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal özellikleri ile de tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli polar gruplar bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksijenli gruplar arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları ve bunların anhidro şekli, fenolik gruplar, lakton ve kinon esaslı yapı birimleri bazı durumlarda peroksi gruplarıdır. Tipik ve muhtemel fonksiyonel gruplar Şekil 2.4.5’de (Figueiredo vd.,1999) ve Şekil 2.4.6’da (Yahya vd., 2015) temsil edilmiştir.

Tablo 2.4.1. Aktif karbonun gözenek boyutları (Henning ve Degel, 1990).

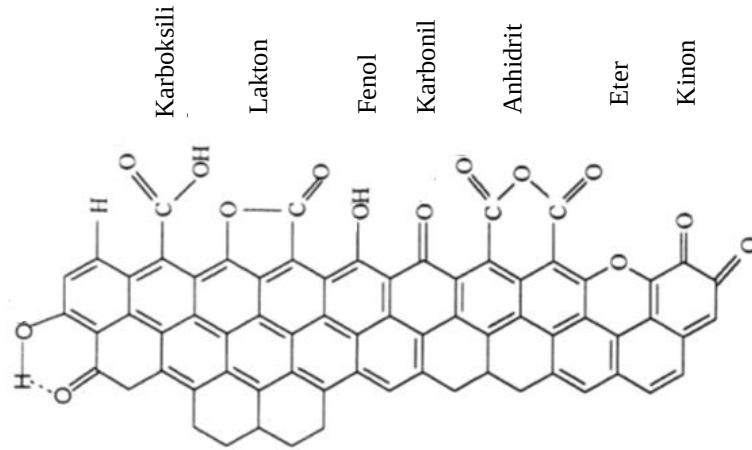
	Mikro gözenek	Mezo gözenek	Makro gözenek
Çap, (Å)	< 20	20-500	>500
Gözenek hacmi, (cm³/g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Yüzey alanı, (m²/g)	100-1000	10-100	0.5-2

Aktif karbon değişik proseslerle elde edilir. Bu amaçla fiziksel veya gaz aktivasyonu esaslı ve kimyasal esaslı yöntemler kullanılır.

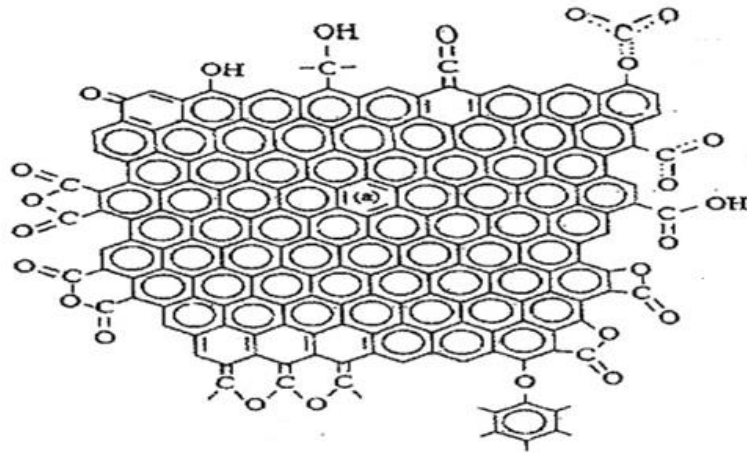
Fiziksel veya gaz aktivasyonu yönteminde genel olarak karbon içerikli bir ham maddenin 800°C'nin altındaki bir sıcaklıkta havasız ortamda karbonize edilmesinden sonra CO₂, su buharı, hava veya bunların karışımları kullanılarak aktive edilir. Bunlar arasında CO₂ en yaygın kullanılan aktivasyon aracıdır. Karbonizasyon sıcaklığı 400-850°C (bazen 1000°C'ye ulaşılır), aktivasyon sıcaklığı da 600-900°C'de uygulanır. Fiziksel aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların adsorbent veya filtre olarak kullanım için tatminkar özelliklere sahip olmadığı ifade edilmiştir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyonda iki aşamada gerçekleştirilen karbonizasyon ve aktivasyon, tek basamakta eşzamanlı olarak ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve poröz yapısı çeşitli amaçlar için daha uygun ürünler elde edilir. Kullanılan kimyasalların geri kazanımı mümkündür. Bazı uygulamalarda hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyonu kapsayacak kombine yöntemler tatbik edilir. Çok sayıda kimyasal maddenin aktif karbon üretiminde araştırıldığı bilinmektedir. Ancak gerek kullanılan kimyasal maddenin geri kazanımı ve gerekse etkinliğinin tatmin edici oluşu nedeniyle literatürdeki araştırmaların büyük kısmı H₃PO₄, ZnCl₂, KOH (veya NaOH) ve K₂CO₃ (veya Na₂CO₃) üzerine yoğunlaşmıştır. Bu husustaki bilgiler konuyla ilgili derleme makalelerde bulunmaktadır (Mui vd., 2004; Hesas vd., 2013; Ioannidou ve Zabaniotou, 2007; Mohammad-Khah ve Ansari, 2009; Alsaiibi vd., 2013; Rafatullah vd., 2013). Aktifleştirme yönteminin seçimi başlangıç maddesine (düşük veya yüksek yoğunluklu oluşuna) ve toz ya da granüle aktif karbondan hangisinin üretileceğine bağlıdır (Mohammad-Khah ve Ansari, 2009).

Kimyasal aktifleştirme yönteminin, tek adımda gerçekleştirilmesi, fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklığa ve süreye ihtiyaç göstermesi, daha yüksek katı ürün verimi elde edilmesi, gelişmiş mikro gözenek hacmi ve daha büyük yüzey alanı elde edilmesi gibi üstünlükleri vardır. Olumsuz yönleri ise kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisinin olma ihtimali, kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıkların karbon bünyesinde kalabilmesi ve aktivasyon işlemi sonrasında yıkamaya ve belki özel kimyasal madde çözeltileri ile işlemeyle stabilizasyon basamağına gerek duyulmasıdır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).



Şekil 2.4.5. Karbonda yüzey fonksiyonel gruplar (Figueiredo vd. (1999)’dan alınıp düzenlenmiştir)



Şekil 2.4.6. Bir aktif karbon yüzeyindeki muhtemel fonksiyonel grupların temsili görünüşü (Yahya vd., 2015).

Önemli olan husus aktif karbon üretim proseslerinde açığa çıkan gaz veya sıvı artıkların ikincil kirletici ihtiva etmemeleri gerektiğidir. Tabii ki aktif karbon uygulamasında da aynı sakıncaları gözetmek gerekir ve örneğin, atık su arıtımında kullanılan aktif karbonun içerebileceği safsızlıklarla içme suyu saflaştırılması için kullanılan aktif karbonun izin verilebilen içeriği aynı olmaz.

Aktif karbonların özellikleri ve buna bağlı olarak da uygulamaları geniş ölçüde değişmektedir. Bir aktif karbonun uygulama alanını belirlemede en önemli özellikler spesifik yüzey alanı, por çapı dağılımı, toplam por hacmi, yüzey fonksiyonel gruplarının tür

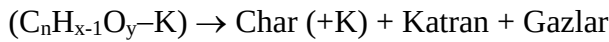
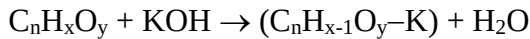
ve miktarlarıdır. Bu özellikler büyük ölçüde kullanılan çıkış maddesinin bileşimine ve özelliklerine ve aktif karbon üretiminde uygulanan işlemlere bağlıdır.

Aktif karbon elde edilmesinde çok çeşitli kimyasal maddeler kullanılır. Bunların başlıcaları H_3PO_4 , $ZnCl_2$, potasyum ve sodyumun hidroksitleri ve karbonatlarıdır.

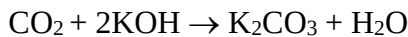
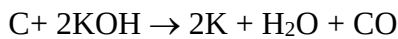
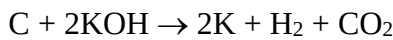
Genel olarak alkali metal tuzları ve özellikle potasyum bileşikleri aktif karbon yapılmasında kullanılan kimyasal aktivatörlerin önemli grubunu teşkil eder. Bu çalışma ile yakından ilgisi nedeniyle alkali metal bileşikleri ile gerçekleştirilen aktivasyondaki mekanizmayı incelemek gerekir.

KOH aktivasyonu yüksek yüzey alanı ve por gelişimi gösteren bir aktivasyon yöntemidir. Bu yöntemle elde edilen aktif karbonların daha ziyade mikroporoz yapıda olduğu belirtilmiştir (Okman vd., 2014; Hui ve Zaini, 2015; Prahas vd., 2008; Sudaryanto vd., 2006). Ancak, bu yöntemde elde edilen verim alternatif aktifleştiriciler olan H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ bileşikleriyle yapılan aktivasyonlara göre daha düşük olup (çıkış maddesinin karbon muhteviyatından düşük) tipik olarak % 10-40 arasındadır. Karbon kaybının diğer yöntemlere göre fazla olmasının, karbon matriksinin arasına giren elementel potasyumun porları açmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Hui ve Zaini, 2015; Sudaryanto, 2006; Prahas vd., 2008).

Karbonizasyon evresinden (semi karbonizasyon adımı) önce, KOH bir dehidrasyon aracı olarak rol oynayıp çıkış maddesinin içerisindeki suyu uzaklaştırır, bu arada tar oluşumu nedeniyle porlar tıkanır (Joseph vd., 2006; Hui ve Zaini, 2015). Mekanizma esas itibarıyla, değişik kaynaklarda küçük ifade farklarıyla ve birisi diğeriyle kombine edilerek, aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmaktadır (Guo ve Lua, 2002; Lillo-Rodenas vd, 2003; Joseph vd, 2006):



Char genellikle büyük ölçüde karbon (~% 75-80), kısmen de oksijen (~%15-17) ve hidrojen (~<3) içerir. Tar ise asetik asit, metanol, aseton ve molekül ağırlığı yüksek hidrokarbonları içerir. İkinci basamakta aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:



Oluşan metalik potasyum karbon matriksinde tabakalar arasına girer ve genişlemeye ve yeni porların oluşumuna yol açar (Ottawa vd., 1990). Bu araştırmacılar KOH'in önce matriksi tahrip ettiği ve oluşan elementel potasyum ile oksitlerinin tabakalar arasına girerek yüksek yüzey alanı oluşturduğunu mekanizma olarak önermişlerdir. 973K'den yukarıdaki sıcaklıklarda metalik potasyumun fazla miktarda oluştuğunu ifade etmişlerdir. Potasyum çevrimi olarak tanımlayarak oluşan olaylar için de Şekil 2.4.7'deki şemayı önermişlerdir.

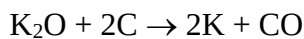
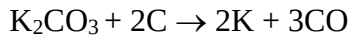
Hu ve Vansant (1995) Hindistan cevizinden aktif karbon eldesi çalışmalarında aynı çevrimi gözönüne alarak mekanistik açıklamalar yapmışlardır. KOH ile yapılan aktivasyonda da K₂CO₃ oluşması gerektiğini düşünen Diaz-Teran vd. (2003) mekanizmaya ilişkin yaptıkları çalışmada aktivasyon işleminde K₂CO₃ oluştuğunu XRD ile tespit ederek belirlemişlerdir.

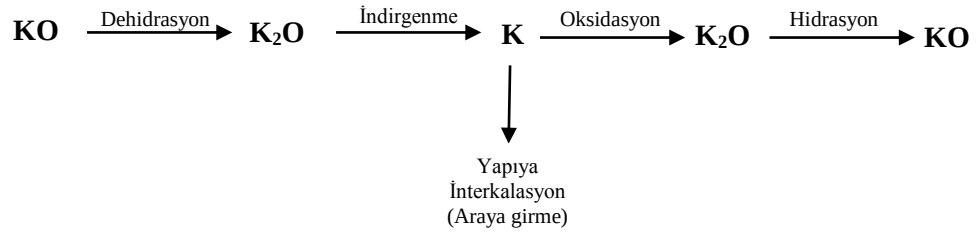
Reaksiyon şartlarında su, karbon ve potasyum hidroksit arasında K₂CO₃ oluşacak sekonder reaksiyonlar meydana gelir:



Oluşan K₂CO₃ ekstra yanma kayıplarını önler ve böylece iç porozitenin gelişmesini sağlar (Abechi vd., 2013). K₂CO₃'ün karbotermik indirgenmesi ve takibeden reaksiyonlarda oluşabilecek C-K bağları, stabilizasyon için ürünün asitle yıkanması sırasında C-H bağlarına dönüştüğünden, nihai ürün aktif karbonun H miktarında bir artış olduğu (örneğin hidrojen muhtevisinin % 2.63'den % 3.5'e arttığı) ifade edilmiştir (Viswanathan vd., 2009).

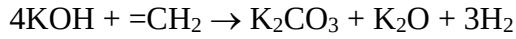
Potasyum karbonattan çıkılarak portakal kabuğundan aktif karbon yapılması amacıyla yapılan bir aktivasyon çalışmasında, mekanistik olarak inert atmosferde K₂CO₃'ün indirgenmesiyle aşağıdaki reaksiyonlara göre K, K₂O, CO ve CO₂ meydana geldiği ifade edilmiştir. Teşekkül eden potasyum bileşiklerinin char matriksinin iç yapısına diffüzlenerak mevcut porları genişlettiği ve yeni porların teşekkülüne yol açtığı belirtilmiştir.



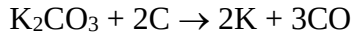
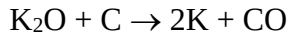


Şekil 2.4.7. Mekanizmada potasyum çevrimi (Ottawa vd.,1990).

Alkali hidroksit ve karbonat bileşikleri ile kömürlerin birlikte pirolizinin incelendiği bir çalışmada (Ehrburger vd. 1986) aktivasyon için önerilen mekanizmada karbon yüzeyinde kompleks tuzlar meydana geldiğini ve bunların aktif noktalar olarak davrandığını ifade etmişler ve K_2CO_3 kullanıldığında farklı bir durum olmadığını ifade etmişlerdir. Araştırmacılar, KOH ile yapılan aktivasyon prosesi için birinci adımda K_2CO_3 teşekkülü,

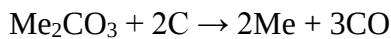
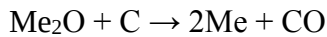
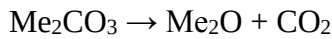


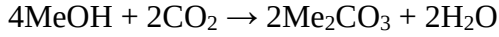
ikinci adımda K_2CO_3 'ün kömür veya charla 750K civarında karbon yüzeyinde C-O-K kompleks tuzları oluştuğu ve son adımda, 920K'den yukarıda da, K_2O ve K_2CO_3 'ün karbonla



reaksiyonlarını oluşturduğunu önermişlerdir.

Aktivatör olarak alkali hidroksitler karbon kaynağı olarak da kömürün kullanıldığı bir aktivasyon çalışmasında gaz bileşenlerin tayinleri de yapılarak aktivasyon mekanizması potasyum ve sodyum Me ile temsil edilmek suretiyle aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilmiştir (Alcaniz-Monge ve Illan-Gomez, 2008).





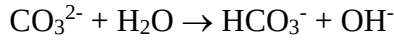
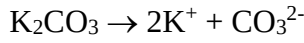
Buna göre, diğer mekanizmalarda olduğu gibi, önce karbonatlar oluşmakta, karbonatın kalsinasyonu ile metal oksit meydana gelmekte ve ortamdaki veya oluşan karbonun indirgeme etkisiyle elementel metale indirgenecek şekilde reaksiyonlar vermektedir. Spesifik yüzeydeki genişleme mekanizması dehidrasyon, dehidrojenasyon, karbonun kısmen gaz bileşenlere dönüşmesi, metaloksitlerin karbonla reaksiyonu ile gaz bileşenlerin (CO , CO_2 , H_2O) oluşması, metalin interkalasyonu gibi silsile ile gelişen reaksiyonlara bağlanmaktadır. Araştırmacılar mekanizmanın, birbiriyle de ilişkili karbonlu çıkış maddesinin heteroatom içeriği, mikro strüktürü ve uygulanan deneysel şartlara bağlı olarak değişeceğinden özel şartlarda yapılan bir prosesin mekanizmasının diğerine teşmil edilemeyeceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, KOH ve NaOH 'ın kömürün rankından bağımsız olarak her ikisinin de dar aralıklı bir mikroporozite oluşturduğu ve KOH 'ın yapıda mikroporoziteden de küçük boyutlu (süpermikroporozite) bir yapı oluşturduğu belirtilmiştir. Görüldüğü gibi önerilen mekanizmalar genel bakışla biri diğerinin benzeri şeklindedir.

Artık biyokütleden (soya yağı ekstraksiyon artığı) K_2CO_3 ve KOH ile aktivasyonla aktif karbon elde edilmesini araştıran Tay vd. (2009) K_2CO_3 'ün daha etkin bir aktifleştirici olduğunu rapor etmişlerdir. Çalışmada, K_2CO_3 kullanılarak 800°C 'de yapılan aktivasyonda elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanının $1353 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu ve bu değer ticari aktif karbonlar için istenilen sınırlarda olduğu ifade edilmiştir.

Diaz-Teran vd. (2003) lignoselülozik maddelerin KOH ile aktivasyon prosesini XRD ve XPS tekniği kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarında, aksine, KOH ile yapılan aktivasyonun K_2CO_3 ile yapılabildiği göre daha etkin olduğunu belirtmişlerdir. Ara basamaklarda KOH 'in hemiselüloz ve selülozun degradasyonunda ortaya çıkan CO_2 ile K_2CO_3 'ü oluşturduğu ve esas aktifleştiricinin zaten K_2CO_3 olduğunu vurgulamışlardır. Sürekli olarak oluşan K_2CO_3 'ün çalışılan sıcaklık aralığında giderek daha fazla oluştuğu ve yüzey alanının gelişmesinde fazla miktarda oluşan K_2CO_3 'ün mezopor oluşumunu artırdığı ifade edilmiştir.

K_2CO_3 'ün sulu çözeltisi çıkış maddesine veya ilk etapta elde edilen chara emdirilerek kurutmayı takiben piroliz yapıldığında tüm işlemlerdeki olaylar mekanizma olarak KOH ile

yapılan aktivasyonunkinden fazla farklı değildir. Zira K_2CO_3 su ortamında hidroliz olarak kısmen hidroksitlere dönüşür.



Bilindiği üzere, potasyum karbonat çözeltisinin alkali özellik göstermesinin sebebi de hidroliz olayıdır. Bu durumda derin detay dışında, K_2CO_3 ve KOH ile yapılan aktivasyonların mekanizması birbirine çakışmaktadır.

Literatürde rastlanan ve alkali bileşiklerle yapılan ve değişik çıkış maddelerinden tipik aktif karbon elde edilmesi çalışmaları ve elde edilmiş aktif karbonların özellikleri Tablo 2.4.7’de verilmiştir. Bu çalışmalara, kullanılan aktifleştirici madde miktarı dikkate alınarak bakıldığında, iyi denilebilecek spesifik yüzey alanı elde edilebilmesi için yüksek miktarda aktifleştirici kullanıldığı anlaşılr.

Örneğin, Hameed vd. (2007) bambu çıkış maddesi ile önce $700^\circ C$ ’de piroliz yapmışlar, sonra Çar/KOH 1/1 oranında KOH kullanarak ve CO_2 atmosferinde $850^\circ C$ ’de yaptıkları aktivasyon çalışmasında elde ettikleri aktif karbon için spesifik yüzey alanı, toplam por hacmi ve por çapı olarak sırasıyla $1896 \text{ m}^2/\text{g}$, $1.109 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve 2.34 nm değerlerini elde etmişlerdir. Bu aktif karbonu kullanarak yaptıkları metilen mavisi sorpsiyonu testlerinde 454.2 mg/g kapasitesine ulaşmışlardır. Başka bir çalışmada, Kim vd. (2006) yine bambu kullanarak Ar atmosferinde $700^\circ C$ ’de yapılan karbonizasyon sonucunda, $800^\circ C$ ’de uyguladıkları KOH aktivasyonu ile elektrik çift tabaka kapasitörleri için uygun potansiyeli bulunan elektrod malzemesi elde etmişlerdir. KOH/ Karbonize madde oranı 3 olarak uygulanarak elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanı $894 \text{ m}^2/\text{g}$, mezopor ve mikropor oranı yüksek seviyede ve spesifik kapasitansı maksimum olarak değerlendirilmiştir. Bu iki tipik çalışma aktifleştirici miktarının çok yüksek olduğu kanaatimizi ifade etmek üzere özetlenerek verilmiştir.

Diğer taraftan sodyum, potasyum ve kalsiyumun organik asitlerle oluşturduğu tuzların basit ısı işlemlere tabi tutulmasıyla porozitesi yüksek karbonların elde edilmiş oluşuna dair bilgiler (Sevilla ve Fuertes, 2013) yeni fikirler oluşturması bakımından önemlidir. Alkali organik tuzların nispeten düşük sıcaklıklarda ($500-650^\circ C$) bozunmasıyla karbonatların (K_2CO_3 ve Na_2CO_3) teşekkül ettiği, daha yüksek sıcaklıklarda bu karbonatların oksitlerine kalsine olduğu ve bu arada oluşan CO_2 ’in karbonla reaksiyona girerek CO verdiği ifade edilmiştir. Bu arada kısmi bir mikroporozite olduğu, eşzamanlı olarak, oluşan metal

oksitlerin elementel alkali metal haline dönüştüğü bunların da ekstra porozite oluşturduğu belirtilmiştir. Yapılan açıklamaya göre, bu durumda, elementel alkali metallerin buharlarının grafen tabakaları arasına girmesiyle şişme meydana gelmekte ve porlar açılmaktadır. Yapılan araştırmada sodyum, potasyum ve kalsiyumun glukonat, sitrat ve alginat tuzları azot atmosferinde 800°C’de ısıtılmış ve elde edilen piroliz ürünü HCl çözeltisiyle yıkanarak poroz karbonlar elde edilmiştir. Sonuçta BET yüzey alanı 650-1960 m²/g arasında değişen poroz karbonlar elde edilmiş ve bu ürünlerin süperkapasitörlerde, Li-iyon pillerde elektrod, katalizör desteği ve yüksek performanslı adsorbent olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Çay artıklarından çıkarak ve aktivatör olarak da potasyum asetat kullanmak suretiyle (PA/ÇA:2, 800°C şartlarında) elde edilen bir aktif karbonun yüzey alanı 820 m²/g olarak bulunmuş ve bu malzemenin Asit mavi 25 boyasını adsorpsiyon kapasitesi 203 mg/g olduğu ifade edilmiştir (Auta ve Hameed, 2011). Bu aktif karbonun oluşum mekanizması, potasyum asetatın önce hidrolizle KOH oluşturduğu ve geri kalan mekanizmanın yukarıda açıklananlara benzer şekilde KOH ile yapılankilere benzer cereyan edebileceği belirtilmiştir. Potasyumca zengin bileşimli (% 4.58 potasyum) Amerikan üzümü (pokeweed) olarak tanımlanabilecek bir materyal argon atmosferinde hiçbir yardımcı aktifleştirici kullanmadan, önce 450°C’de bir saat süre ile karbonize edilmiştir. Çalışmada, takiben, 900°C’de ısıtılarak aktive edilmek ve soğuduktan sonra HCl çözeltisiyle ve takiben de suyla yıkamak ve kurutmak suretiyle aktif karbon üretildiği ifade edilmiştir (Chen vd., 2012). Bu materyalin ham halinden kül oluşturmaması için yıkandıktan sonra aynı işlemlere tabi tutularak kontrol karbonize madde elde edilmiş ve bunun özellikleri önceki durumda elde edilen aktif karbonun özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Potasyumu içeren orijinal maddeyle % 19.7, ham haldeyken külsüzleştirilmek amacıyla yıkanmış üründen % 15.3 verimle elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları sırasıyla 718 ve 365 m²/g olarak elde edildiği ve ilkinin mezopor ağırlıklı bir aktif karbon olduğu ifade edilmiştir. Bu durum, potasyum içerikli bu materyalde, herhangi bir aktifleştirici kullanmadan, bünyedeki potasyumla önemli bir aktivasyon sağlandığı ve bu materyalin Langmuir fenol adsorpsiyonu kapasitesinin yaklaşık 172 mg/g olduğu belirlenmiştir. Sonuçta % 5 civarında potasyum içerikli bu maddenin başka bir yardımcı madde kullanmadan aktif karbona dönüştürüldüğü, ilginç bir fikir olarak değerlendirilebilir.

Tablo 2.4.7. Çeşitli lignoselülozik maddeler ile alkali tuzlar kullanılarak yapılan aktivasyon çalışmaları.

Kaynak	Lignoselülozik Atık	Kullanılan Aktifleştirici	Aktifleştirici /LS Madde (kütlece oran)	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Önemli Bulgular
Cazetta vd. 2011	Hindistan cevizi kabuğu	NaOH	1-3	500-700°C, 1.5-2 saat	783-2825 m ² /g (BET)
Tseng 2007	Erik çekirdeği	NaOH	0-4	450-780°C, 1 saat	113- 1887 m ² /g (BET)
Sütçü ve Demiral 2009	Malta eriği çekirdeği	NaOH, KOH	2-4	600-1000°C, 1-2 saat	NaOH ile 1100-1600 m ² /g, KOH ile 1500-2900 m ² /g (BET)
Kılıç vd. 2012	Euphorbiarigida bitkisi	ZnCl ₂ , K ₂ CO ₃ , NaOH, H ₃ PO ₄	0.25-1	700°C, 2 saat	ZnCl ₂ ile 123-845 m ² /g, K ₂ CO ₃ ile 785-1804 m ² /g, NaOH ile 105-396 m ² /g, H ₃ PO ₄ ile 188-790 m ² /g
Okada vd. 2003a	Atık gazete kağıtları	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , Rb ₂ CO ₃ , Cs ₂ CO ₃ , NaOH, KOH	1	800°C, 2 saat	Aktifleştirici sırasına göre 790, 610, 880, 1230, 1370, 610, 1240 m ² /g (BET)
Wu ve Tseng 2008	Köknar ağacı talaşı	NaOH	2-4	450°C, 2 saat	380-2406 m ² /g (BET)
Hu vd.1999	Hindistan cevizi kabuğu	KOH	0.25-1.5	400-800°C, 1-3 saat	709- 1806 m ² /g (BET)
Tay vd. 2009	Soya fasulyesi küspesi	KOH, K ₂ CO ₃	1	600-800°C, 1 saat	KOH ile 600-619 m ² /g, K ₂ CO ₃ ile 644-1353 m ² /g (BET)
Chandra vd. 2009	Düryen kabuğu	KOH	0.25-1	400-650°C, 1 saat	1 oranı için yüzey alanları 663-979 m ² /g (BET)
Olivares-Marin vd. 2006	Kiraz çekirdeği	KOH	3	400-900°C, 1-2 saat	7-1624 m ² /g (BET)
Carvalho vd. 2003	Mantar atığı	KOH	0.25-4	300-800°C, 2 saat	251-1336 m ² /g (BET)
Guo ve Lua 2002	Hurma çekirdeği	KOH	0.5-3	600-800°C, 1-2 saat	870-1408 m ² /g (BET)
Ubago-Perez vd. 2006	Zeytin çekirdeği	KOH	1-5	800-840°C, 1-2 saat	450-1100 m ² /g (BET)
Hameed vd. 2007	Bambu	KOH	1	700°C'de piroliz, 850°C'de CO ₂ atm. 2 saat akt.	1896 m ² /g (BET)

Tablo 2.4.7. Çeşitli lignoselülozik maddeler ile alkali tuzlar kullanılarak yapılan aktivasyon çalışmaları (Devam 1).

Kaynak	Lignoselülozik Atık	Kullanılan Aktifleştirici	Aktifleştirici /LS Madde (kütlece oran)	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Önemli Bulgular
Tseng ve Tseng 2005	Mısır koçanı	KOH	0.5-6	450-780°C, 1-1.5 saat	841- 2595 m ² /g (BET)
Adinata vd. 2007	Yağ hurması kabuğu	K ₂ CO ₃	0.5-2	600-1000°C, 2 saat	319-1170 m ² /g (BET)
Mestre vd. 2011	Sisal bitkisi	K ₂ CO ₃	0.25-1	600-800°C, 1 saat	394-1038 m ² /g (BET)
Muroyama vd.1996	Fasulye sapı	H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂ , NaOH, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	1	700°C, 2 saat	600-2660 m ² /g (BET)
El-Hendawy 2007	Mısır koçanı	KOH	0.33-0.75	700°C, 1saat	1684 m ² /g (BET) % 85 mikropor içerikli
Hayashi vd. 2000	Kraft Lignini	ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , NaOH, KOH	1	500-900°C, 1 saat	ZnCl ₂ ile 750 m ² /g, H ₃ PO ₄ ile 800 m ² /g, K ₂ CO ₃ ile 2000 m ² /g, Na ₂ CO ₃ ile 700 m ² /g, NaOH ile 1300 m ² /g, KOH ile 1600 m ² /g
Hayashi vd. 2002a	Nohut kabuğu	K ₂ CO ₃	1	500-900°C, 1 saat	500-1800 m ² /g (BET)
Hayashi vd. 2002b	Hindistan cevizi kabuğu, yağ hurması kabuğu, badem kabuğu, antep fıstığı kabuğu ve ceviz kabuğu	K ₂ CO ₃	1	500-900°C, 1 saat	Kullanılan lignoselülozik atık sırasına göre yüzey alanı 1700, 1200, 1200, 1800, 1100 m ² /g (BET), yüksek mikropor içerikli
Sudaryanto vd. 2006	Manyok (cassava) kabuğu	KOH	0.5-2.5	450-750°C, 1-3 saat	972-1378 m ² /g (BET), yüksek mikropor içerikli
Guo ve Lua 2002	Hurma çekirdeği	KOH	1-5	500-900°C, 1 saat	853-1208 m ² /g (BET)
Okada vd. 2003b	Atık gazete kağıtları	K ₂ CO ₃	1	850-900°C, 2 saat	1260-1740 m ² /g
Gao vd. 2015	Su Yosunu (Enteromorphaprolifera)	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ SiO ₃ , Na ₂ SiO ₃ , K ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ Al ₂ O ₄ ,	2.5	800°C, 1 saat	Aktifleştirici sırasına göre yüzey alanı 2395, 477, 1770, 738, 492, 1329 m ² /g (BET)

Tablo 2.4.7. Çeşitli lignoselülozik maddeler ile alkali tuzlar kullanılarak yapılan aktivasyon çalışmaları (Devam 2).

Kaynak	Lignoselülozik Atık	Kullanılan Aktifleştirici	Aktifleştirici /LS Madde (kütlece oran)	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Önemli Bulgular
Evans vd. 1999	Şeker kömürü (sülfürik asit ile etkileştirilmiş), kahve telvesi, ceviz kabuğu	KOH	4	400-950°C, 1-4 saat	Lignoselülozik atık sırasına göre yüzey alanı 2460, 2030, 2305 m ² /g (BET)
Martinez vd. 2006	Zeytin çekirdeği ve ceviz kabuğu	KOH	0.5-0.75	600°C, 1 saat	İyot sayısı cinsinden karakterize edilmiş ve sırasıyla 1300 ve 1200 mg/g
Li vd. 2013	Kraftl lignini	K ₂ CO ₃	0.6	500-900 °C, 2 saat	0.5- 440 m ² /g (BET)
Hameed vd. 2007	Hint kamışı talaşından	KOH	1	850°C, 2 saat	1083 m ² /g (BET)
Sun ve Webley, 2010	Mısır koçanı	KOH, K ₂ CO ₃ , NaOH	1 g karbonize ürüne / 24 ml 3 mol/l Aktifleştirici	800°C, 2 saat	Aktifleştirici sırasına göre yüzey alanı 3012, 2080, 1006 m ² /g (BET)
Hameed ve El-Khairay, 2008	Bambu	K ₂ CO ₃	1	850°C, 2 saat	1724 m ² /g (BET)
Carvalho vd. 2004	Mantar atığı	K ₂ CO ₃	1-5	500-800°C, 1 saat	960-1033 m ² /g (BET)
Manoocheri vd. 2012	Ceviz kabuğu	K ₂ CO ₃ ve H ₃ PO ₄	1 g karbonize ürüne / 5 ml % 50'lik H ₃ PO ₄ ve 5 ml % 20'lik K ₂ CO ₃	700°C, 1 saat	Kurşun gidermede kullanılmış. Aktifleştiriciler için sırasıyla Langmuir sorpsiyon kapasiteleri 58.82 ve 14.43 mg/g
Aktaş, 2008	Çay bitkisi atıkları, kullanılmış çay atıkları, domates bitkisi atıkları	K ₂ CO ₃	1	800°C, 1 saat	LS atık madde sırasına göre yüzey alanı 1449, 1580, 950-1258 m ² /g (BET)
Abedi ve Bahreini 2010	Calotropis Gigantea (Bir tür bitki)	K ₂ CO ₃ , KHCO ₃	0.5-1.5	400-700°C, 1 saat	Aktifleştiriciler için sırasıyla metilen mavisi Langmuir sorpsiyon kapasiteleri 163.93 ve 102.04 mg/g
Tsai vd. 2001a	Mısır koçanı	KOH, K ₂ CO ₃	0.1-0.375	700-800°C, 1saat	KOH ile 548-1963 m ² /g, K ₂ CO ₃ ile 668-1953 m ² /g (BET)
Kim vd. 2006	Bambu	KOH	1-4	(Karb.) 700°C 2 st ve (Akt) 800°C'de 1 st	1010-1413 m ² /g (BET)

Tablo 2.4.7. Çeşitli lignoselülozik maddeler ile alkali tuzlar kullanılarak yapılan aktivasyon çalışmaları (Devam 3).

Kaynak	Lignoselülozik Atık	Kullanılan Aktifleştirici	Aktifleştirici /LS Madde (kütlece oran)	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Önemli Bulgular
Li vd. 2008	Tütün bitki kökü	K ₂ CO ₃	1.5	500°C, 1saat karbonizasyon MD ile 700 W, 30 dk	2557 m ² /g, por hacmi 1.647 cm ³ /g
Foo ve Hameed, 2011-a	Ayçiçeği tohumları	K ₂ CO ₃	1.5	700 °C, 1saat karbonizasyon MD ile 600 W, 8 dk	1411.6 m ² /g
Galhetas vd. 2014	Çam odunu ve düşük kaliteli maden kömürü	K ₂ CO ₃	1/3	700-900°C, 0.5-2 saat	1509, 911 m ² /g
Foo ve Hameed, 2012a	Mango kabuğu	K ₂ CO ₃	0.25/1.25	700 °C, 1saat karbonizasyon MD ile 360 W, 4 dk.	1098.8 m ² /g, por hacmi 0.611 cm ³ /g
Foo ve Hameed, 2012b	Portakal kabuğu	K ₂ CO ₃	0.25/2	700 °C, 1 saat karbonizasyon MD ile 360 W, 4-8 dk.	1104.5 m ² /g, por hacmi 0.615 cm ³ /g
Xiao vd. 2012	Mantar atıkları	K ₂ CO ₃	0.4/0.8/1/1.25/1.5	Mikro dalga ile 360-560 W, 10-18 dk.	683.8 m ² /g, por hacmi 0.591 cm ³ /g, por çapı 3.46 nm
Foo ve Hameed, 2011b	Pirinç samanı	KOH, K ₂ CO ₃	1.33	700 °C, 1saat karbonizasyon MD ile 600 W, 7 dk.	KOH için, 752 m ² /g, por hacmi 0.64 cm ³ /g, por çapı 2.44 nm K ₂ CO ₃ için, 1165 m ² /g, por hacmi 0.78 cm ³ /g, por çapı 2.69 nm
Foo ve Hameed, 2012c	Ananas kabuğu	KOH, K ₂ CO ₃	1.25	700 °C, 1saat karbonizasyon MD ile 600 W, 6 dk.	KOH için, 1006 m ² /g, por hacmi 0.59 cm ³ /g, K ₂ CO ₃ için, 680 m ² /g, por hacmi 0.45 cm ³ /g, yüksek mezopor içerikli
Erdoğan vd. 2005	Kayısı atıkları	K ₂ CO ₃	1	400-900°C, 1saat	4, 6, 5, 462, 770, 1214 m ² /g, por hacmi 0.009, 0.016, 0.01, 0.249, 0.424, 0.703 cm ³ /g
Okman vd. 2014	Üzüm çekirdeği	K ₂ CO ₃	0.25/0.5/1	600/800°C, 1saat	784-1090 m ² /g, por hacmi 0.296-0.416 cm ³ /g, por çapı 1.8-1.7 nm

Tablo 2.4.7. Çeşitli lignoselülozik maddeler ile alkali tuzlar kullanılarak yapılan aktivasyon çalışmaları (Devam 4).

Kaynak	Lignoselülozik Atık	Kullanılan Aktifleştirici	Aktifleştirici /LS Madde (kütlece oran)	Aktivasyon Şartları	Elde Edilen Önemli Bulgular
Tsai vd. 2001b	Mısır koçanı	KCl, K ₃ PO ₄ , KNO ₃ , K ₂ CO ₃ , KOH	0.1/0.2/0.25	500-800°C, 1saat	Aktifleştirici sırasına göre yüzey alanı 490, 732, 903, 1266, 1682 m ² /g
Diaz-Teran vd. 2003	Çim atıkları	K ₂ CO ₃ , KOH	1	400, 600, 800°C, 30 dk	Aktifleştirici sırasına göre yüzey alanı 545, 1625 m ² /g, por hacmi 0.25-0.642 cm ³ /g
Gurten vd. 2012	Çay atıkları	K ₂ CO ₃	0.5/1/1.5/2	400-900°C, 30 dk, 1 ve 2 saat	609, 1722, 1502, 1597 m ² /g
Deng vd. 2010	Pamuk sapı	K ₂ CO ₃ , KOH	0.6/0.8/1/1.2/1.4	MD ile 720 W, 8 dk.	Aktifleştirici sırasına göre yüzey alanı 621.5-729.3 m ² /g, por hacmi 0.38-0.38 cm ³ /g
Ahmed ve Theydan 2012	Albiza Lebbeck (Bir tür çiçek)	K ₂ CO ₃ , KOH	1/1.5	MD ile 540 620W, 8 dk.	Aktifleştirici sırasına göre yüzey alanı 1676.6-1824.9 m ² /g, por hacmi 0.527-0.645 cm ³ /g
Muniandy vd. 2014	Pirinç kabuğu	NaOH, KOH	1/2/3/4/5/6/7	450-750-850-950°C, 30 dk, 1 ve 2 saat	Aktifleştirici sırasına göre yüzey alanı 595-2121 m ² /g, por hacmi 0.34-1.022 cm ³ /g
Lua ve Yang 2004	Şam fıstığı kabuğu	KOH	0.5	500/900 °C, 2 saat	1946 m ² /g (BET)
Huang vd. 2015	Kökner ağacı artığı	KOH	1	500°C, 1 saat karbonizasyon ve 850°C, 1 saat aktifleştirme	Aktivasyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır
Auta ve Hameed 2011	Çay atıkları	CH ₃ COOK	2	800°C, 80 dk.	820 m ² /g (BET)
Chen vd. 2012	Amerikan Üzümü	Kendi bünyesindeki potasyum içeriği	-	900°C, 2 saat	718 m ² /g
Sevilla ve Antonio 2013	-	Glukonik asidin Na, K ve Ca tuzları; Sitrik asidin Na, K ve Ca tuzları; Alginik asidin Na ve Ca tuzları	-	800°C	650-1960 m ² /g (BET)

Yukarıdaki paragraflarda verilen bilgiler, önemli miktarda potasyum içeren alkol üretim artışı şlempenin de bu amaçla kullanılabileceğini ve yalnız başına şlempenin veya bazı lignoselülozik maddelerle karıştırıldıktan sonra kurutulup inert atmosferde piroliz edilmesiyle biyokütlede bir yüzey artışı oluşturabileceğini akla getirmiştir. Elde edilecek pirolizattan yıkamak suretiyle potasyumun geri kazanılabileceği ve gübre bileşiminde uygun maddelere dönüştürülmesinin mümkün olabileceği ve yıkanmış karbonize maddenin de asit çözeltisiyle stabilize edilerek aktif karbon olarak kullanılabilmesinin mümkün olduğu fikrini doğurmuştur. Bu çalışma, sözkonusu fikir üzerine dizayn edilmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Şlempe ve Cibrenin Temini, Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Konsantre şlempe Eskişehir Şeker Fabrikası Alkol Üretim Tesisleri'nden temin edildi. Yaklaşık 200 kg olarak temin edilen konsantre şlempe iki kısma ayrıldı, çalışma boyunca bir kısmı -16°C 'de, bir kısmı da $+3^{\circ}\text{C}$ 'de olmak üzere buzdolabında muhafaza edildi. Konsantre şlempede kuru madde, kül, sodyum, potasyum, fosfor, toplam azot, kalsiyum, magnezyum ve bazı eser elementlerin tayinleri ve organik maddelerin miktarı hakkında fikir edinmek için oksitlenebilirlik (KOİ) analizleri yapıldı. Şlempe örneğinde ayrıca, elementel analiz tekniği kullanılarak karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen analizleri yapıldı. Diğer taraftan şlempede pH, iletkenlik, bulanıklık, renk, yoğunluk ve vizkozite ölçümleri gerçekleştirildi. Bu analizlerin bir kısmı Eskişehir Şeker Fabrikası Laboratuvarı, Etimesgut Şeker Enstitüsü Laboratuvarları, değişik üniversitelerin ve araştırma kurumlarının araştırma merkezleri tarafından yapıldı, bir kısmı da Fırat Üniversitesindeki araştırma laboratuvarında ve tarafımızdan gerçekleştirildi. Kurutulmuş şlempe-cibre karışımı örneklerinde SEM görüntüleri alındı, XRD, FTIR, partikül boyutu dağılımı ve TG/DTA analizleri gerçekleştirildi.

Cibre Elazığ Sivrice'deki Eskibağlar Şarap Fabrikası'ndan temin edildi. Fabrikadan alındığında, temiz bir beton zemin üzerinde su ile yıkandı. Büyük ölçüde üzüm sapı ihtiva eden cibre açıkta kaba olarak kurutulduktan sonra üzüm çekirdekleri ayıklanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra 80°C 'deki etüvde partiler halinde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Renas Spice-Herb Grinder IC-25B öğütücüde öğütülerek inceltiren cibre elek sisteminde elenerek -50 mesh ($<0.3\text{ mm}$) fraksiyonu elde edildi. Deneylerde kullanılan bu cibre örneği çalışma boyunca kapalı plastik kavanozlarda muhafaza edildi. Cibrede yığın yoğunluğu, 105, 600 ve 900°C 'de ısıtma kaybı belirlendi. 950°C 'de kül edildikten sonra bu külden alınan örnek asitte çözündürülüp sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum tayinleri yapıldı. Cibrede ayrıca elementel analiz tekniği kullanılarak karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen analizleri gerçekleştirildi. Cibre örneklerinde gerçek yoğunluk ve partikül boyutu ölçümleri, FTIR analizleri yapıldı, SEM görüntüleri alındı ve TG/DTA analizleri yapıldı. Cibrenin 600 ve 950°C 'de elde edilen küllerinde XRD analizleri gerçekleştirildi.

Şlempe ve cibre örneklerinin görünümü Şekil 3.1.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1.1. Konsantre şlempe ve cibre örneklerinin görünümü (Solda konsantre şlempe, ortada ham cibre, sağda kurutulmuş-öğütülmüş cibre).

3.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

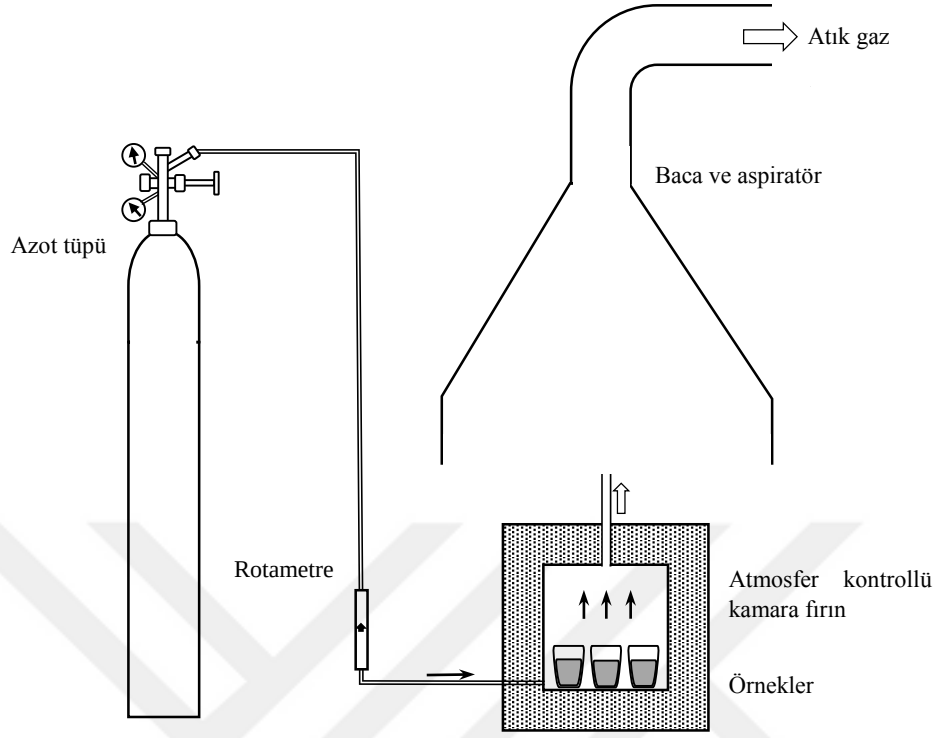
Deneylerde çeşitli amaçlarla kullanılan kimyasallar saflığı belirli olan ve çeşitli firmaların piyasadaki ürünlerinden seçilerek temin edilmiş ve kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan reaktif kimyasal maddeler, analitik saflıktaki ürünler ve standart olarak kullanılan kimyasallar ise sertifikalı ürünlerdir (Kimyasallara ilişkin bilgiler Tablo Ek 3.2.1. de verilmiştir).

3.3. Piroliz sistemi

Piroliz sistemi, içerisinden belirli debide azot gazı geçirilebilen, sıcaklık rejimi ona bağlı bilgisayar vasıtasıyla kontrol edilebilen bir kamara fırından (Protherm PLF 110/15) ibarettir. Fırın kamarası boyutları 22×23×34 (G×Y×D) olup 9 adet 85 ml’lik krozenin birlikte konulmasına uygundur. Sistemden çıkan atık gazların uzaklaştırılması için bir baca ve aspiratör sistemi ile teçhiz edilmiştir (Şekil 3.3.1 ve Şekil 3.3.2).

3.4. Piroliz İşlemi ve Piroliz Ürünlerinden Potasyum Ekstraksiyonu

–50 mesh partikül boyutundaki cibre örneği öngörülen oranı oluşturacak tartımdaki şlempe ile blender içerisinde homojen bir şekilde 3 dk süre ile 22000 d/dk hızla karıştırıldı. Blenderde karıştırma işlemi 1 saatte bir defa her seferde 3 dk süreyle olmak üzere tekrarlandı. 6 saat sonra örnekler 85 ml’lik porselen krozelere alındı ve 100°C’deki etüve konuldu.



Şekil 3.3.1. Piroliz sistemi-şematik



Şekil 3.3.2. Piroliz sistemi-fotoğraf

Ön çalışmada, şlempe/cibre (Ş/C)=1/1 oranında hazırlanan karışım örnekleri, 6-48 saat arasında değişen sürelerle 100°C'deki etüvde bekletildikten sonra 600°C ve 800°C'deki fırında 300 ml/dk hızla azot gazı geçirilecek şekilde 120 dakika bekletilerek piroliz işlemi gerçekleştirildi. Piroliz işlemi için örnekler oda sıcaklığındaki fırına yerleştirildi, 10 dk süreyle azot gazı geçirildi. Fırın ısıtmaya başlandı, 15 dk'da 600°C sıcaklığa ulaşıldı. 800°C sıcaklığa ulaşma süresi 20 dk olarak belirlendi. Belirli sıcaklığa getirilmiş fırında (600°C'de ve 800°C'de) 120 dakika süreyle piroliz işlemi gerçekleştirildi. İşlemden sonra fırından alınan örnekler vakum desikatörde soğutuldu. Piroliz ürünleri öğütüldü ve 200 mesh'lik (<0.075 mm) elekten elendi. Alınan örnek standardize edilmiş şartlarda [su/(piroliz ürünü) oranı 10, oda sıcaklığında (23-27°C'de), 120 dk süreyle, 200 d/dk hızla çalkalama] su ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Por no 4 Gooch krozesinden Rocker-300 vakum pompası ve Nuçe erleni sisteminden ibaret süzme seti kullanılmak suretiyle süzülerek katısından ayrılan ekstraktlarda pH ölçümleri ve K, Na ve Ca analizleri ve organik maddelerin bir ölçüsü olan oksitlenebilirlik analizleri yapıldı.

Ekstraksiyondan arta kalan katı örnekler 2M HCl çözeltisiyle (elde edildiği piroliz ürününün 10 katı miktarda) 12 saat süreyle çalkalanarak karıştırıldı. Gooch krozesinden süzülerek sıvısından ayrılan katı madde, nötralliğe kadar ve yıkantı örneklerinin AgNO₃ çözeltisiyle AgCl oluşturmaya kadar saf su ile yıkandı ve nihai katı madde 100°C'de 12 saat süreyle kurutuldu. Tartımları belirlendi. Katı maddelerde BET yüzey alanı tayini ve gerekli diğer analiz, ölçüm ve testler yapıldı.

-50 mesh fraksiyondaki cibre örneği ile yukarıda açıklandığı şekilde hazırlanan ve 48 saat 100°C'de kurutulan iki örnekte, birisinde 100 ml/dk diğerinde 600 ml/dk hızında azot gazı geçirilecek şekilde 600°C'de 120 dakika süreyle piroliz işlemi gerçekleştirildi. Yukarıda açıklanan işlemler bu örnekler için de tekrarlandı.

Bu ön çalışma sonucunda, potasyum ekstraksiyonu ve katı maddelerdeki spesifik yüzey alanı değerlerine göre bir değerlendirme yapılarak karışımların hazırlanması, etüvde bekletilme süresi, azot gazı geçirme hızı ve piroliz sıcaklığının etkileri hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı.

Şlempe/cibre (Ş/C) oranı ve piroliz sıcaklığının birlikte incelendiği deneylerde şlempe oranı arttıkça kararlı bir şekilde (köpürme ve taşma olmadan) piroliz yapılabilmesi amacıyla, karışımlar yukarıda belirtilen şekilde hazırlandıktan sonra 48 saat süreyle 100°C'de kurutuldu ve daha sonra pirolize tabi tutuldu. Şlempe/cibre oranı 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3 olarak,

piroliz sıcaklığı 400, 500, 600, 700 ve 800°C olarak seçildi ve piroliz işlemleri fırından 100 ml/dk hızla geçirilen azot atmosferinde gerçekleştirildi. Piroliz ürünleri 200 mesh'lik elekten geçecek şekilde öğütüldü. Piroliz ürünlerinin su ile ekstraksiyon işlemleri yukarıda verilen standardize şartlarda yapıldı. Ekstraktlarda pH ölçümleri ve K, Na, Ca ve oksitlenebilirlik (KOİ) analizleri gerçekleştirildi. Piroliz ürünlerinde, su ekstraksiyonu sonunda ve takibeden asitte stabilize edilme sonrası elde edilen kurutulmuş örneklerde tartımlar yapıldı, yüzey alanları belirlendi.

Şlempe/cibre oranı 1.0, 2.0 ve 3.0, piroliz sıcaklığı 400, 600 ve 800°C ve piroliz süresi 2 saat olarak gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde elde edilen ara ve son ürünlerde BET spesifik yüzey alanı ve FTIR analizleri yapıldı, SEM görüntüleri alındı ve EDX analizleri gerçekleştirildi. Bu şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinde ayrıca kül, uçucu madde, sabit karbon, pH_{zpc} , iyot sayısı, metilen mavisi sorpsiyon kapasitesi, bakır sorpsiyon kapasitesi ve elementel analizler ile yüzey fonksiyonel grupların tayinleri yapıldı.

Teşekkül eden bileşiklerin ne olduklarının anlaşılması için Ş/C oranı 2 olan örnekten 600°C'de elde edilen piroliz ürünü ve bu örneğin su ekstraksiyon kalıntısı ile asitle yıkama sonrası elde edilen aktif karbon örneklerinde XRD analizi yapıldı.

Piroliz süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla Ş/C oranı 2 olarak ve yukarıda açıklanan şartlarda hazırlanan örneklerde 600°C sıcaklıkta ve 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 360 dk sürelerle gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde elde edilen örnekler, standardize şartlarda su ekstraksiyonu yapılarak ve takiben asit çözeltisiyle stabilize edilerek yukarıda belirtildiği şekilde elde edilen aktif karbon örneklerinde gerekli analizler gerçekleştirildi. Ayrıca ekstraktlarda yukarıda açıklanan ölçümler ve analizler yapıldı.

Piroliz ürününden su ile potasyum ekstraksiyonu şartlarının belirlenmesi için bir seri deney yapıldı. Bu amaçla, Ş/C oranı 2 olarak seçildi. Hazırlanan ve etüvde 48 saat kurutulduktan sonra 600°C sıcaklıkta ve 120 dk süre ile pirolize tabi tutularak elde edilen piroliz ürünü örnekleri değişik sürelerde, belirli bir süre seçildikten sonra değişik sıvı/katı oranları kullanılarak süre ve sıvı/katı oranının potasyum ekstraksiyonu üzerine etkileri araştırıldı. Bunun için belirli piroliz ürünü ve tekabül eden şlempe ve cibre miktarları temelinde elde edilen ekstrakttaki potasyum miktarı bulunarak ekstrakte edilen potasyum belirlendi ve çözeltiye geçen sodyum ve kalsiyum miktarları hesaplandı.

Daha sonra ardışık ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirildi. Bu amaçla ilk seri deneylerde, 10 g piroliz ürünü alınarak, sıvı/katı 10 olacak şekilde su ile 25°C'de 200 d/dk hızla karıştırıldı ve Gooch krozesinden vakum altında süzüldü. Katı madde kalıntısı tekrar

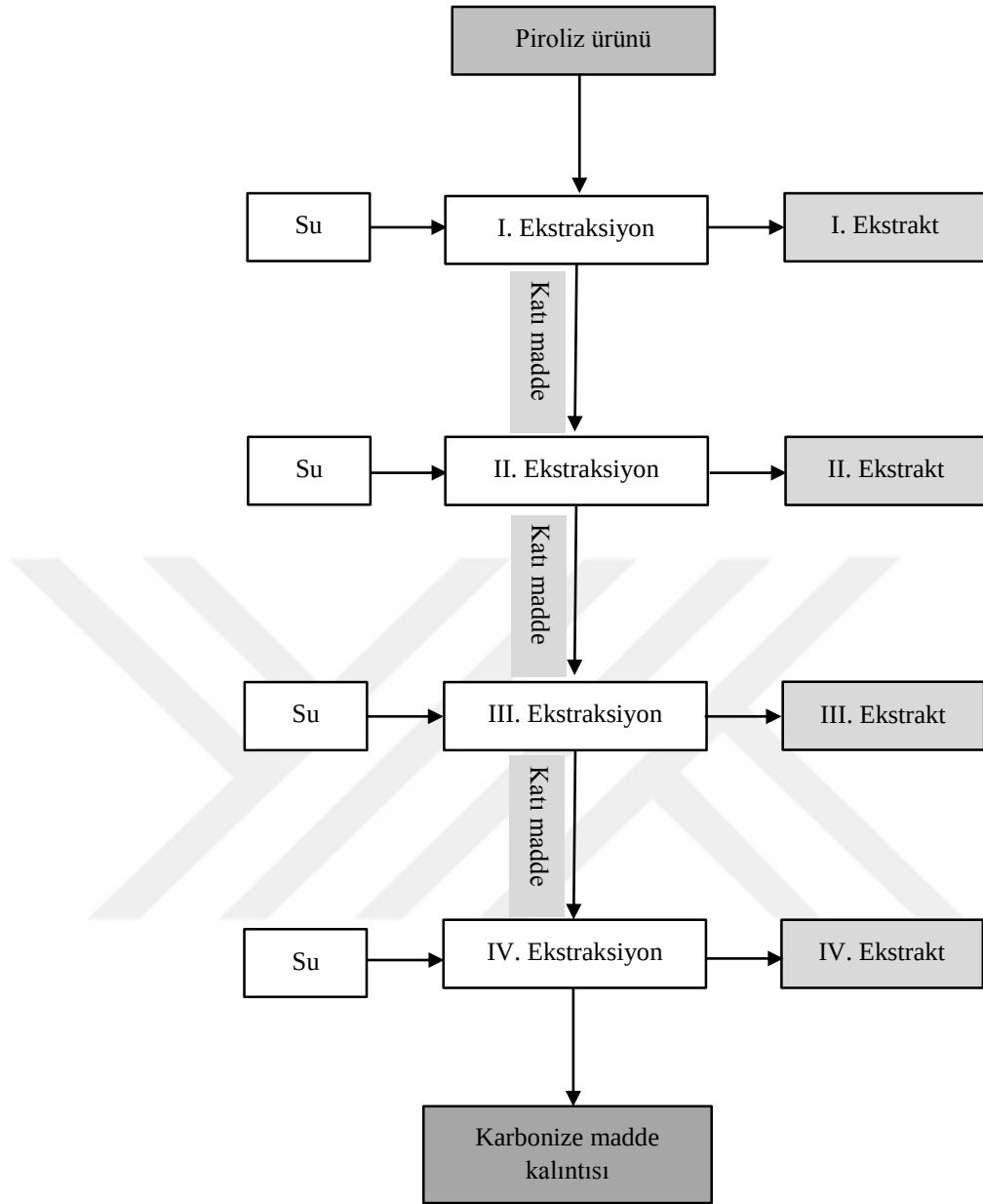
aynı miktar su ile aynı şartlarda ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. 4 defa aynı şekilde işleme tabi tutulan katıdan art arda elde edilen ekstraktların analizleri yapıldı. Ekstrakte edilen potasyumun kümülatif miktarı hesaplandı. İlk seri deneylerde uygulanan ardışık işlemlerin şeması Şekil 3.4.1’de verilmiştir.

İkinci seri deneylerde, 10 g piroliz ürünü sıvı(su)/katı 10 olacak şekilde su ile 25°C’de 200 d/dk hızla karıştırıldı ve süzüldü. Elde edilen ekstraktın hacmi ölçüldü. Elde edilen hacim esas alınarak, sıvı/katı oranı (v/w) 10 olacak şekilde ve buna tekabül eden işlem görmemiş yeni bir piroliz ürünü [sıvı/katı 10 olacak şekilde] örneği tartıldı ve ekstrakt kullanılarak aynı şartlarda ekstraksiyona tabi tutuldu. Her seferinde analiz yapmak üzere ekstraktlardan 0.1 ml örnek alındı. Bu işlem 10 kez tekrarlandı, ekstraktlarda potasyum tayinleri yapıldı. Giderek daha derişik çözeltiler elde edildiğinden, bu seri deneylerle, potasyumun mümkün mertebe derişik çözeltilisinin hangi şartlarda elde edilebileceğı belirlenmiş oldu. İkinci seri deneylerde uygulanan ardışık işlemlerin şeması Şekil 3.4.2’de görölmektedir.

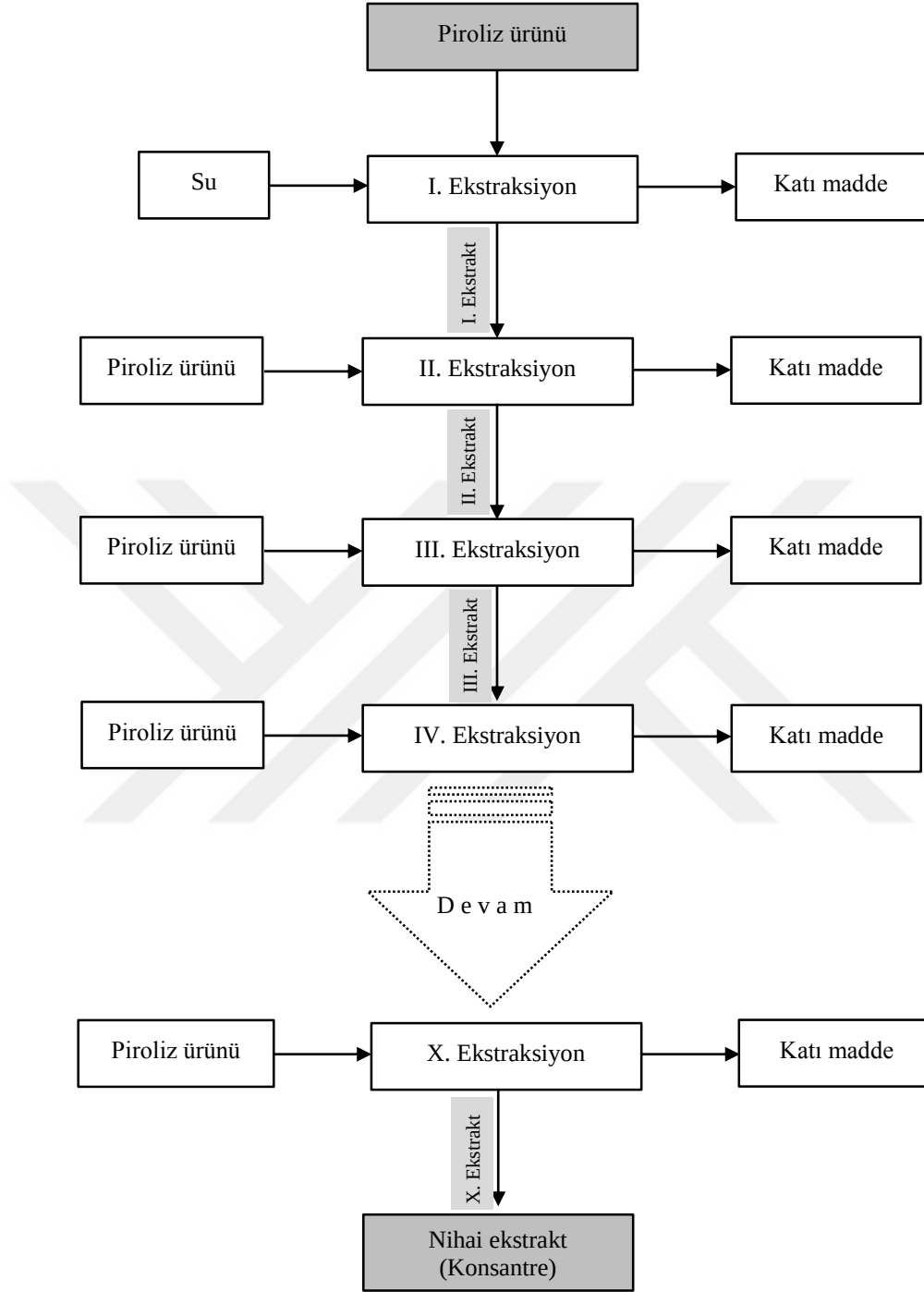
Tüm deneylerin sonunda potasyumu ekstrakte edildikten sonra ve takibeden suyla yıkamadan kalan karbonize ürünler, sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde 2 N HCl çözeltilisiyle stabilizasyon işlemine tabi tutuldu ve gerekli olanlarda belirli testler yapıldı.

3.5. Piroliz Ürününden Elde Edilen Ekstraktan Potasyum-struvit Çöktürölmesi

Öncelikle, akış şeması Şekil 3.5.1’de verilen prosedüre göre piroliz ürününden potasyum içerkli ekstrakt elde edildi. Bu prosedüre göre her bir işlemde 10 g piroliz ürünü ve 100 ml su kullanılarak iki kademeli ekstraksiyonla yeteri sayıda çalışma yapılarak yaklaşık 50 litre ekstrakt elde edildi. Çözeltilinin bileşimi belirlendi. Ekstraktın bir kısmı buharlaştırılarak konsantre edildi. Yaklaşık 2 M K⁺ içeren konsantre ekstrakt bazı deneylerde kullanılmak üzere muhafaza edildi. Bu çalışma boyunca bu ara ürünler **ekstrakt** ve **konsantre ekstrakt** olarak anılacaktır.



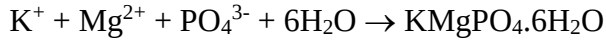
Şekil 3.4.1. I. seri ardışık deneylerin şeması.



Şekil 3.4.2. II. seri ardışık deneylerin şeması.

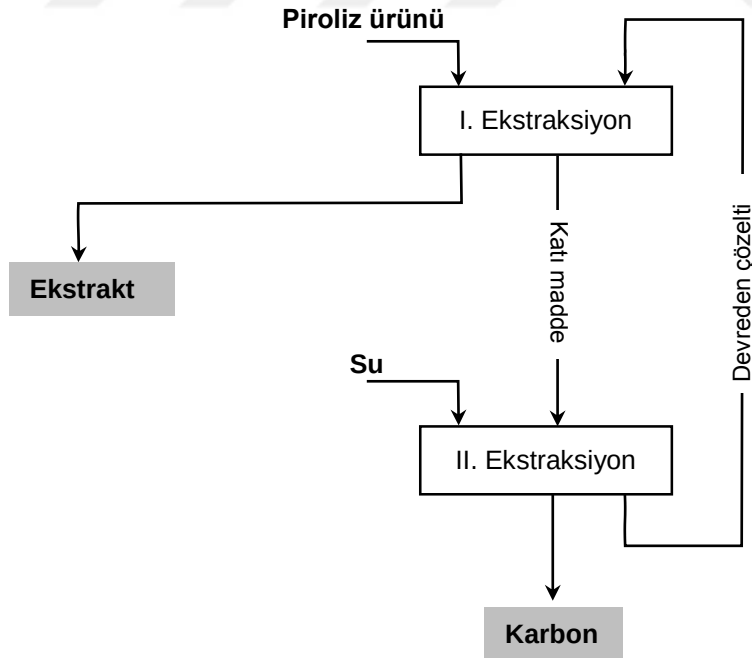
Potasyum-struvit eldesi çalışmalarında bu ekstraktlar kullanılarak aşağıda açıklanan deneyler yapılmıştır.

Potasyum struvitin elde edilmesi prensip reaksiyon eşitliği aşağıdaki gibi temsil edilebilir.



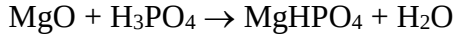
Ekstraktlar kullanılarak potasyum-struvitin çöktürülmesi için yapılan ön çalışmalarda aşağıdaki prosedürler uygulandı.

1. Birinci etap çalışmada, çıkış maddesi olarak H_3PO_4 ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ maddelerinden Mg:P oranı 1:1 olacak şekilde hazırlanan karışıma yavaş yavaş ekstrakt ilave edilerek ve karıştırılarak pH 9 civarına getirildi. Toplam 4 saat süreyle yapılan ekstrakt ilavesi ve karıştırma sonunda oluşan çökelti Gooch krozesi (Por no. 4) kullanılarak vakum altında süzüldü, su ile yıkandı, $40^\circ C$ 'de kurutuldu ve elde edilen üründe kimyasal analiz ve XRD analizi yapıldı. Son pH'sı 9.4 olarak gerçekleştirilen çalışmada fazla miktarda ekstrakt kullanılmış oldu. Bu deneyde K:Mg:P oranı 6.2:1:1 olarak gerçekleşti.

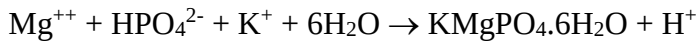


Şekil 3.5.1. Potasyum-struvit çöktürülecek ekstraktın elde edilmesinin akış şeması.

2. İkinci etap çalışmada Mg bileşeni olarak kısmen MgO kullanıldı ve potasyum-struvit çöktürme işlemi yapılmadan önce kullanılacak olan H_3PO_4 , çökme olmayıncaya kadar MgO ile reaksiyona sokuldu ve fosforik asidin aşırı asiditesinin giderilmesi amaçlandı.



Bu ara ürüne önce, Mg:P = 1:1 oranını sağlayacak kadar $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ilave edildi ve daha sonra K^+ içerikli ekstrakt ve/veya konsantre ekstrakt ilave edilerek çöktürme deneyleri gerçekleştirildi.



Açığa çıkan H^+ iyonu ekstraktın içerdiği alkali ile reaksiyona girerek nötralleştirildi.



Çöktürme sırasında, ekstrakt ilavesinden sonra, pH ayarlamak üzere yavaş yavaş 2N NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Toplam 6 saat süreyle yapılan ekstrakt ve NaOH çözeltisi ilavesi ve karıştırma sonunda oluşan çökelti vakum altında süzüldü, su ile yıkandı, $40^\circ C$ 'de kurutuldu ve elde edilen üründe kimyasal analiz ve XRD analizi yapıldı.

3. Üçüncü etap çalışmada, MgO yerine, yine bazik bir bileşik olan $MgCO_3$ kullanılarak H_3PO_4 çözeltisi ile bir ara ürün hazırlandı.



Gaz çıkışı bitince, karışımın üzerine önce, Mg:P oranı 1:1 olacak şekilde hesaplı miktarda $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ilave edilerek karıştırıldı. Daha sonra bu karışım üzerine değişik miktarda ekstrakt ilave edilerek değişik K:Mg:P oranları sağlanarak çöktürme deneyleri gerçekleştirildi. Ekstrakt ilavesi ve dengeleme toplam süresi 6 saat olarak uygulandı. Karışımın son pH'sı ölçüldü. Yukarıda açıklanan işlemler uygulanarak elde edilen ürünlerde kimyasal analizler, XRD, FTIR, SEM-EDX, TG/DTA ve partikül boyut dağılımı analizleri yapıldı.

4. Dördüncü etap çalışmada, üçüncü etap çalışmadaki gibi, öngörülen miktarlardaki $MgCO_3$ ve fosforik asit çözeltisi reaksiyona sokuldu. Elde edilen ara ürünlerdeki magnezyumu gerekli stokiometrik miktara getirmek üzere, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ yerine $MgCO_3$ kullanılarak Mg:P = 1:1 oranı sağlandı. Ekstrakt ilave edilerek karıştırmaya devam edildi, toplam 6 saat sonunda, karışım son pH'sı ölçüldü ve süzüldü. Yukarıda belirtildiği şekilde süzme, yıkama

ve kurutma işlemleri uygulandı. Ürün ağırlığı belirlendi. Yukarıda açıklanan işlemler uygulanarak elde edilen ürünlerde gerekli analizler yapıldı.

5. a. Beşinci etap çalışmada, H_3PO_4 - $MgCO_3$ - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak hazırlanan ara ürüne K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde ekstrakt ilavesinden sonra oluşan karışıma 2N NaOH çözeltisi ilave edilerek ortam bazik hale getirildi, değişik son pH'lar meydana gelecek şekilde çöktürme denemeleri yapıldı. Çöktürmeler yukarıda açıklandığı şekilde elde edildi ve kurutulmuş örneklerde analizler gerçekleştirildi. Seçilen örneklerde kimyasal analizlere ilave olarak yukarıda belirtilen diğer yapı tayinleri yapıldı.

b. Yukarıdaki deneylerden pH'nın yaklaşık 9.5 olarak uygulandığı durum temel olarak seçilerek diğer şartlar aynı kalmak kaydıyla 50°C'de bir deney yapılarak K-struvit çöktürülmesi üzerine sıcaklığın etkisi araştırıldı. Katı ürünlerde aynı analiz ve yapı tayinleri gerçekleştirildi.

c. Oda sıcaklığı temel olarak alınmak suretiyle karıştırma-çöktürme süresi 6, 12, 24, 72, 120 saat olarak gerçekleştirilen deneylerle sürenin etkisi araştırıldı.

d. Sıcaklık olarak oda sıcaklığı, çöktürme başlangıç pH'sı yaklaşık 9.5 ve karıştırma-çöktürme süresi 6 saat olarak ve ekstrakt miktarı sabit tutularak değişik K:Mg:P oranlarının K-struvit çöktürülmesi üzerine etkisi araştırıldı. Katı ürünlerde yukarıdaki etaplarda gerçekleştirilen analiz, ölçüm ve yapı belirlemeleri yapıldı.

e. Bu etapta son olarak pH ayarlama vasıtası olarak NH_3 çözeltisi kullanılmasının ürün özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Bunun için K:Mg:P oranları 1:1:1, 1:2:2 ve 1:3:3 olacak ve diğer şartlar aynı kalmak kaydıyla NH_3 çözeltisi ile çöktürmeler yapıldı. Elde edilen ürünler diğer çalışmalardaki gibi karakterize edildi.

6. Bitkilerin kökleri tarafından salgılandığı bilinen sitrik asit ve diğer bazı asitlerin ve organik maddelerin çürümesinden oluşan humik ve fülvik maddelerin çözeltilerinin yavaş çözünürlüklü gübre bileşenlerini çözme özelliği önemlidir. Bu nedenle, elde edilen potasyum struvit içerikli seçilmiş bir ürünün mineral asit (HCl), sitrik asit, formik asit, asetik asit, oksalik asit, humik asit, amonyum sitrat, amonyum oksalat, amonyum asetat, DTPA ve EDTA çözeltilerinde çözünme davranışları belirlendi. Bu amaçla, K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde ve pH'nın NaOH çözeltisi ile 9.5 civarına ayarlanarak yapılan çöktürmede elde edilen ürün kullanılmak suretiyle çeşitli ortamlarda çözünürlük deneyleri yapıldı. Bunun için, 40°C'de kurutularak elde edilmiş olan potasyum-struvit içerikli ürün yukarıda verilen maddelerin 0.001 M çözeltilerinde ve humik asidin 250 mg/l çözeltisi ile 10 g/l katı/sıvı oranı olacak şekilde oda sıcaklığında (23-27°C) karıştırıldı. Bunun için 0.4 g katı

madde 50 ml'lik Falkon tüpünde tartıldı ve üzerine 40 ml çözelti konuldu. Ağız sıkıca kapatıldıktan sonra 16 tüp bir ratatöre bağlanacak şekilde tespit edildi. Karışımlar 24 saat süre ile 50 d/dk hızla karıştırıldı. İşlem sonunda tüpler santrifüje yerleştirildi ve 10 dk süre ile 6500 d/dk'da santrifüjlendi. Sıvı kısımdan alınan örneklerde pH ölçümleri ve potasyum, fosfor ve magnezyum analizleri yapıldı.

3.6. Analizler, Ölçümler, Görüntülemeler ve Hesaplamalar

Aktif Karbonlarda Yüzey Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi:

Bu yöntemle asidik ve bazik yüzey fonksiyonel grupların miktarları belirlendi. Asidik gruplar genel bir yaklaşımla karboksilik, laktonik ve fenolik gruplar olarak tanımlanmaktadır. Boehm (1994) farklı kuvvetteki bu grupları farklı bazik kuvvetteki ayarlı çözeltilerle muamele ederek oluşan çözeltileri ayarlı asit çözeltisi ile titre etmek suretiyle belirlenebileceğini belirtmektedir. Buna göre Boehm yöntemi, zayıf bir baz olan NaHCO_3 'ün kuvvetli asidik grup olarak kabul edilen karboksil gruplarıyla, orta derecede kuvvetli bir baz olan Na_2CO_3 'ün karboksil ve lakton gruplarıyla ve çok kuvvetli bir baz olan NaOH 'in ise karboksil, lakton ve fenol gruplarının hepsiyle reaksiyona gireceği üzerine kurgulanmıştır (Boehm, 1994; Boehm, 2004). Asidik grupların miktarını belirlemek üzere, aktif karbon ürünlerinden alınan belirli miktardaki örnekler ayrı ayrı 0.1N konsantrasyonundaki NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH çözeltileriyle 24 saat süreyle 200 d/dk hızla çalkalamak suretiyle karıştırılmış ve süzildükten sonra alınan belirli miktardaki örnekler ayarlı 0.1 N HCl çözeltisi ile titre edilmiş ve asidik fonksiyonel grupların miktarları belirlenmiştir. Bazik grupların belirlenmesi için ise örnekler 0.1 N HCl çözeltisi ile 24 saat süreyle 200 d/dk hızla çalkalamak suretiyle karıştırılmış ve süzildükten sonra alınan ölçülü bir miktar örnek, ayarlı 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiş ve toplam bazik fonksiyonel grupların miktarı belirlenmiştir.

Yüzey fonksiyonel grupların varlığı, örneklerin aynı zamanda FTIR spektrumları alınarak da belirlenmeye çalışılmıştır.

SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri:

Cibre, kurutulmuş şlempe-cibre karışımları, karbonizasyon ürünleri, aktif karbonlar ve K-struvit örneklerinde SEM görüntüleri alınmıştır. Bu örneklerin bazılarında EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda FEI Quanta 250 FEG ve Jeol JSM-7001F cihazları kullanılmıştır.

Spesifik Yüzey Alanı Tayinleri:

Cibre, karbonizasyon ürünleri, aktif karbonlar ve K-struvit örneklerinde çok noktalı BET spesifik yüzey alanı analizleri Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleriyle birlikte bazı örneklerde BJH yöntemine göre gözenek hacmi ve gözenek alanı dağılımları belirlenmiştir.

Karıştırma ve Çalkalama İşlemleri

Şlempe cibre karışımlarının homojenizasyonu Waring marka 18000-22000 devir/dak'ta çalışabilen blenderde gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürününden potasyum ekstraksiyonu ve asit çözeltisi ile stabilizasyon amacıyla yapılan karışımlar kollu çalkalayıcıda yapılmıştır. Potasyum-struvit çöktürme deneyleri manyetik karıştırıcılı sıcaklık kontrollü karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir. Potasyum-struvit ürününün çeşitli ortamlardaki çözünürlük testleri için gerekli karışımlar rotatörlerde yapılmıştır.

Potasyum-struvitte yapılan yaş analizler:

Potasyum-struvitten alınan 0.1 g civarındaki örnek bir miktar 0.1 N HCl çözeltisinde tamamen çözülüp saf su ile 100 ml'ye tamamlandıktan sonra bu örnekte fosfat, askorbik asit yöntemiyle (AWWA-APHA, 2005) Shimadzu UV 1201 spektrofotometresi kullanılarak, magnezyum ve kalsiyum analiz çözeltisi ortamına $LaCl_3$ çözeltisi ilavesiyle fosfatın etkisi bertaraf edilerek Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle (Perkin Elmer AAnalyst 400) (Meier, 1979), potasyum ve sodyum alev fotometresiyle (Eppendorf) tayin edilmiştir. Analizlerde sertifikalı stok standart çözeltilerden hazırlanan standartlar kullanılmıştır. Tartım ve yapılan seyreltme faktörleri dikkate alınarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Çöktürme prosesinin takibi ve gerekli hesaplamaların yapılabilmesi için, gerektiğinde çözelti ortamında fosfat, magnezyum, sodyum ve potasyum tayinleri de yukarıda açıklanan yöntem ve cihazlarla yapılmıştır.

Analizler iki paralel örnekte gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar arasında %5'den daha fazla fark olduğu durumda üçüncü örneğin analizine başvurulmuş ve birbirine yakın iki sonucun ortalaması değerlendirilmiştir.

Ekstraktlarda yapılan analizler:

Ekstraktlarda, öngörülen hacimler alınarak belirli hacimlere tamamlanırken HCl çözeltisi ile nötrleştirildikten ve gerekli seyreltmelerden sonra, sodyum ve potasyum alev fotometresiyle, kalsiyum birbirine yakın sonuçlar veren EDTA titrasyonu veya AAS

yöntemleriyle tayin edildi. Analizlerde sertifikalı stok standart çözeltilerden hazırlanan standartlar kullanıldı. Seyreltme faktörleri, analizde kullanılan ekstrakt miktarları ve ekstraktların elde edildiği şleppe ve cibre miktarlarıyla onların bileşimleri dikkate alınarak gerekli hesaplamalar yapıldı.

Ekstraktlarda oksitlenebilirlik tayini, belirli hacimdeki ekstrakt alınıp nötralleştirilmesinden sonra dikromat yöntemiyle KOİ tayinine göre yapılmıştır (AWWA-APHA, 2005).

Elementel Analizler:

Şleppe ve cibre ile aktif karbon örneklerinde elementel analizler Leco CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FTIR Analizleri:

Kullanılan cibre, şleppe, kurutulmuş şleppe-cibre karışımları, piroliz ürünleri, piroliz ürünlerinin su ekstraksiyonundan kalan karbonize ürünler, asitle işlemden sonra elde edilen aktif karbonlar ve K-struvit örneklerinde FTIR analizleri Perkin Elmer Spectrum 100 model ve Bruker IFS 66/S model FTIR cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

pH Ölçümleri:

Prosesin çeşitli basamaklarında çözelti ortamlarında ihtiyaç duyulduğunda yapılan pH ölçümleri, Mettler Delta 350 ve Mettler Toledo Seven Compact S220 pH-metreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Termal Analizler:

Cibre ve şleppe-cibre karışımı kurutulmuş örnekleri, aktif karbonlar ve K-struvit örneklerinde termal analizler Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Partikül Boyutu Dağılımı Analizleri:

Cibre, kurutulmuş şleppe-cibre karışımı, aktif karbon ve K-struvit örneklerinde partikül boyutu dağılımı analizleri Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Yığın yoğunluğu ve Partikül yoğunluğu (Gerçek Yoğunluk) Analizleri:

Katı toz örneklerde gerektiğinde yığın yoğunluğu, hacmi ve ağırlığı bilinen spektrofotometre küvetlerine doldurulan ve titreşimle iyice yerleştirme yapıldıktan sonra

yapılan tartımların farkından gidilerek yapılan hesaplamalarla belirlenmiştir. Gerçek yoğunluklar Quantachrome Ultrapycnometer 1000 helyum piknometresi ile gerçekleştirilmiştir.

XRD Analizleri:

Proseste meydana gelen ve içerdiği bileşikler hakkında bilgi gerektiren ara ürünler ve ürünlerin XRD analizleri Bruker D8-Advance ve Rigaku DMAX-2200 X-Işını diffraktometreleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Aktif Karbonla Yapılan Diğer Testler ve Analizler:

Aktif karbonlarda ayrıca, kuru şleppe-cibre karışımı bazında verim, iyot sayısı, metilen mavisi sorpsiyon kapasitesi, bakır sorpsiyon kapasitesi, kül, uçucu madde, sabit karbon ve pH_{zpc} değerleri belirlenmiştir. Ayrıca aktif karbon-su karışımlarının dengelenmesinden sonraki sıvı ortamında pH ölçümü ve oksitlenebilirlik analizleri yapılmıştır.

Aktif karbonlarda kül ve uçucu madde tayinleri sırasıyla ASTM D 2866-94 ve ASTM D 5832-98'e göre yapılmıştır. Sabit karbon ise kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılmasıyla belirlenmiştir (ASTM D 2866-94; ASTM D 5832-98).

İyot sayısı analizleri ASTM D 4607-94'e göre gerçekleştirilmiştir.

Metilen mavisi sorpsiyon kapasitesi, 250; 500; 750 ve 1000 mg/l konsantrasyonundaki tampon çözelti (0.07 M CH_3COONa - 0.03 M CH_3COOH) ortamında (pH 4.8) hazırlanmış metilen mavisi çözeltileriyle 5 g/l dozundaki aktif karbon-çözelti karışımlarının 25°C'de 24 saat dengelenmesi, son çözeltilerinin metilen mavisi derişiminin belirlenmesiyle Langmuir eşitliğinden hesaplanmıştır.

Bakır sorpsiyon kapasitesi ise tampon çözelti (0.07 M CH_3COONa - 0.03 M CH_3COOH) ortamında (pH 4.8) hazırlanmış 10 mM konsantrasyonundaki $CuCl_2$ çözeltisiyle aktif karbonun 5 g/l dozundaki karışımlarının 25°C'de 24 saat süreyle dengelenmesiyle çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonundaki azalma miktarından hesaplanmıştır.

Aktif karbonların pH_{zpc} değerleri, pH'sı 0.1M HCl ve 0.1M NaOH çözeltileriyle 2-9 arasındaki belirli değerlere ayarlanmış 50 ml 0.01M NaCl çözeltilerinin 0.15 g aktif karbonla 48 saat süreyle dengelenmesinden sonra pH ölçümleri yapılarak grafiksel yolla belirlenmiştir (Rivera-Utrilla vd., 2001; Orfao vd., 2006).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması esas itibariyle kullanılan şlempe ve cibrenin özelliklerinin belirlenmesi, şlempe-cibre karışımlarının hazırlanması, pirolizi ve ekstraksiyona tabi tutulması ve son olarak da elde edilen ekstraktan K-struvitin çöktürülerek kazanılması şeklindeki bölümlerden oluşmaktadır. Elde edilen bulgular da bu sıraya göre verilmiştir.

4.1. Şlempe ve Cibrenin Özellikleri

Çalışmada kullanılan konsantre şlempede yapılan analizlerin sonuçları Tablo 4.1.1 ve 4.1.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1.1. Konsantre Şlempenin Bazı Özellikleri

ÖZELLİK	DEĞER	ÖZELLİK	DEĞER
Yoğunluk (g/cm ³)	1.31	Demir (µg/kg) ^f	136
pH ^a	5.3	Çinko ((µg/kg) ^f	7.39
İletkenlik (µs/cm)(×1000) ^b	332	Krom (µg/kg) ^f	2.28
Bulanıklık (NTU) (×1000) ^b	29.8	Nikel (µg/kg) ^f	2.44
600°C’de Isıtma Kaybı (%) ^c	50.32	Bor (µg/kg) ^f	23.6
Kül (950°C’de) (%) ^d	9.9	Arsenik (µg/kg) ^f	0.25
Oksitlenebilirlik (KOİ) (mg-O ₂ /l) ^b	571000	Mangan (µg/kg) ^f	19.71
Renk (Absorbans) ^e	116 / 39 / 17	Kobalt (µg/kg) ^f	1.05
Vizkozite (cP)	936	Alüminyum (µg/kg) ^f	0.97
Kuru Madde (Bx)	63.5		
Toplam Azot (mg-N/ kg) ^f	28600		
Fosfor (mg/kg) ^f	207		
Potasyum (mg/kg) ^f	66500		
Sodyum (mg/kg) ^f	14900		
Kalsiyum (mg/kg) ^f	3800		
Mağnezyum (mg/kg) ^f	565		

^a Konsantre şlempenin beş kat seyreltilmesiyle elde edilen ortamda yapılan ölçümler.

^b Konsantre şlempenin bin kat seyreltilmesiyle elde edilen ortamda yapılan ölçümlerden yapılan hesaplamalarla.

^c 600°C’de sabit tartım sonucu. ^d Konsantre şlempenin 950°C’de sabit tartım sonucu.

^e Konsantre şlempenin bin kat seyreltilmesiyle spektrofotometrede 420, 520 ve 620 nm dalga boylarında yapılan ölçümler.

^f Konsantre şlempenin uygun oranda seyreltilmesiyle yapılan ölçümlerden yapılan hesaplamalarla.

Tablo 4.1.2. Konsantre Şlempenin Elementel Bileşimi.

BİLEŞEN(%)	DEĞER
C	21.89
H	7.03
N	3.14
S	0.53
O ^a	21.01

^a % Ağırlıkça C,H,N,S değerleri toplamının (100-%su-%kül) değerinden çıkarılmasıyla hesaplandı.

Deneylerde kullanılan cibrede yapılan analizlerin sonuçları Tablo 4.1.3 ve 4.1.4’de görülmektedir.

Tablo 4.1.3. Cibrenin Bazı Özellikleri

ÖZELLİK	DEĞER
Yığın yoğunluğu (g/cm ³) ^a	0.89
Gerçek yoğunluk (g/cm ³) ^b	1.4974
105°C’de ısıtma kaybı (nem)(%) ^c	3.1
600°C’de ısıtma kaybı (%) ^d	74.9
Kül (%) ^e	5.6
Potasyum (%) ^f	1.74
Sodyum (mg/kg) ^f	1185
Kalsiyum (mg/kg) ^f	3500
Mağnezyum (mg/kg) ^f	810

^a Belirli hacimdeki kaba doldurulmuş cibrenin ağırlığı.

^b Helyum piknometresiyle bulunan değer.

^c 80°C’de kurutulmuş cibrenin 105°C’de 24 saat bekletilmesiyle.

^d 80°C’de kurutulmuş cibrenin 600°C’de sabit tartım sonucu.

^e 80°C’de kurutulmuş cibrenin 950°C’deki sabit tartım kalıntısı.

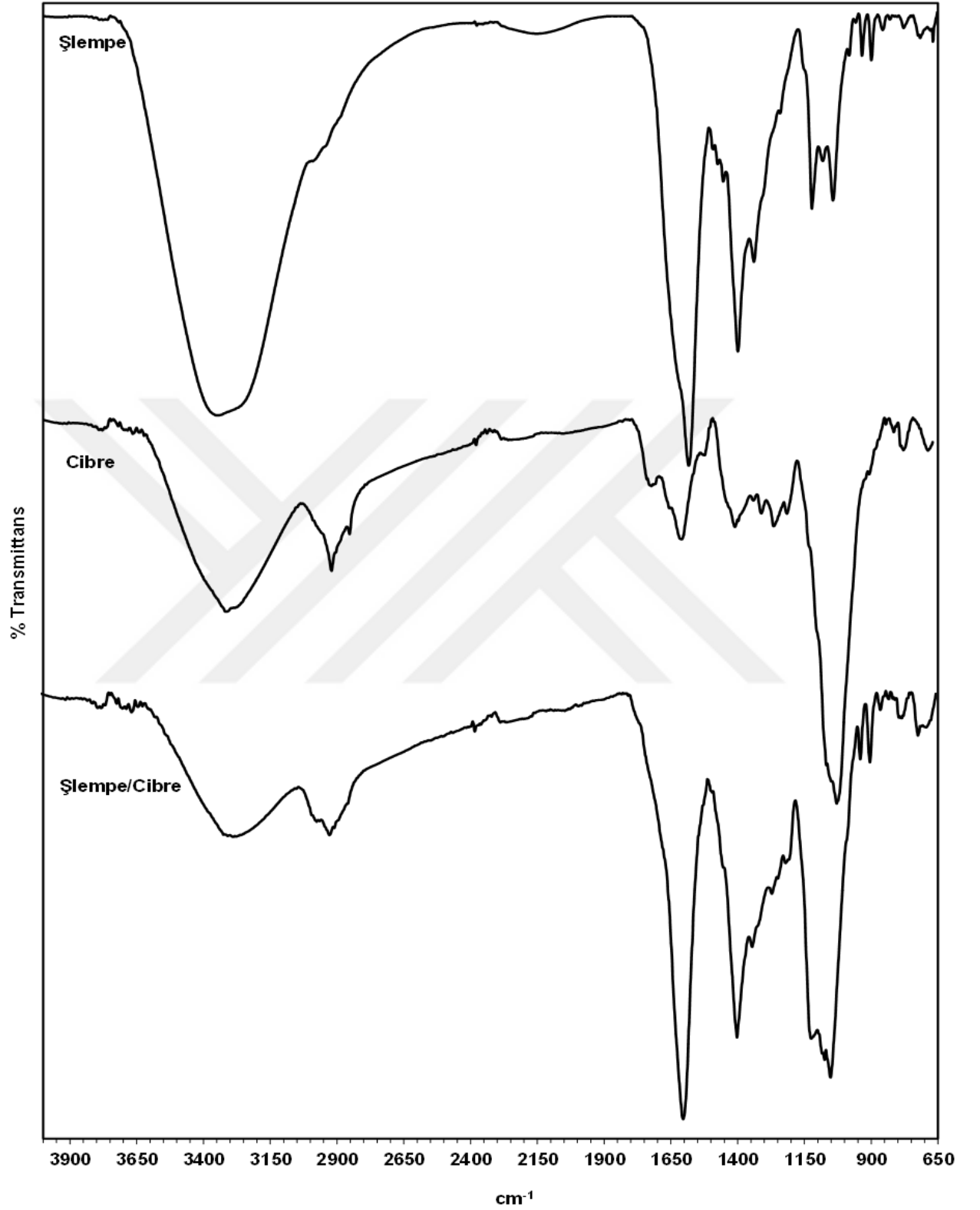
^f Külün 0.1 M HCl’de çözündürülmesi ile elde edilen çözeltinin analizi ile.

Tablo 4.1.4. Cibrenin Elementel Bileşimi.

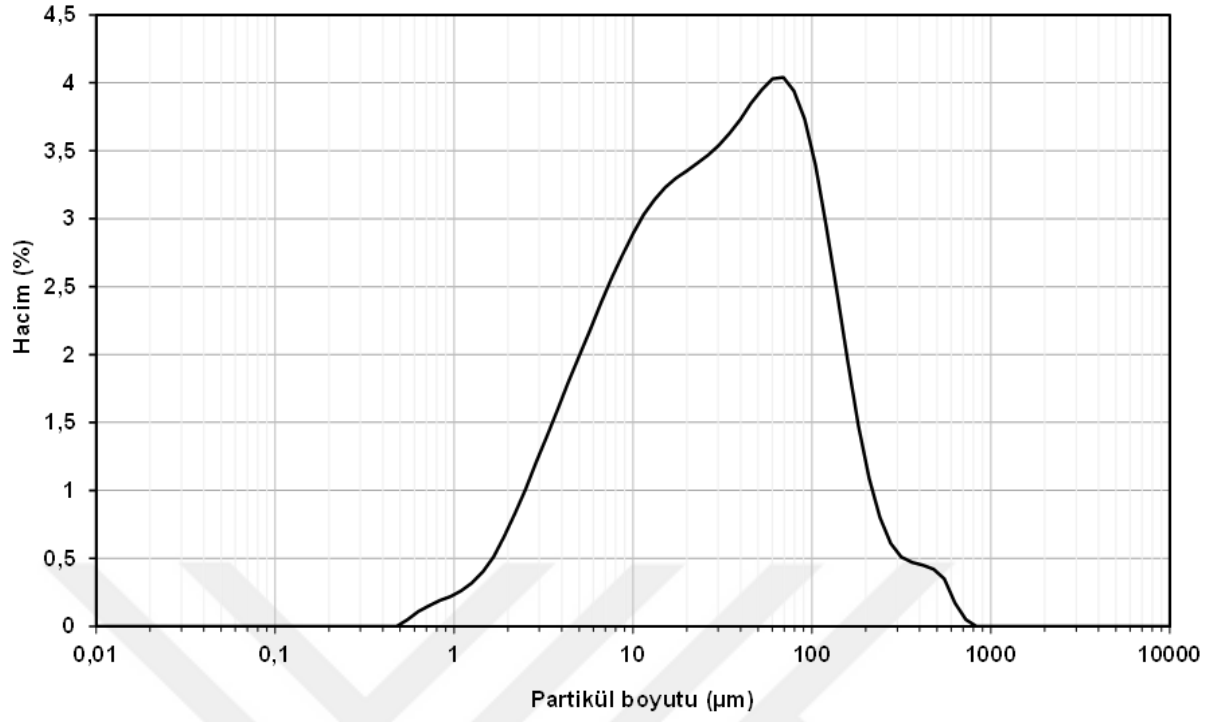
BİLEŞEN (%)	DEĞER
C	45.94
H	5.58
N	0.66
S	0.09
O ^a	39.03

^a % Ağırlıkça C,H,N,S değerleri toplamının (100-%nem-%kül) değerinden çıkarılmasıyla hesaplandı.

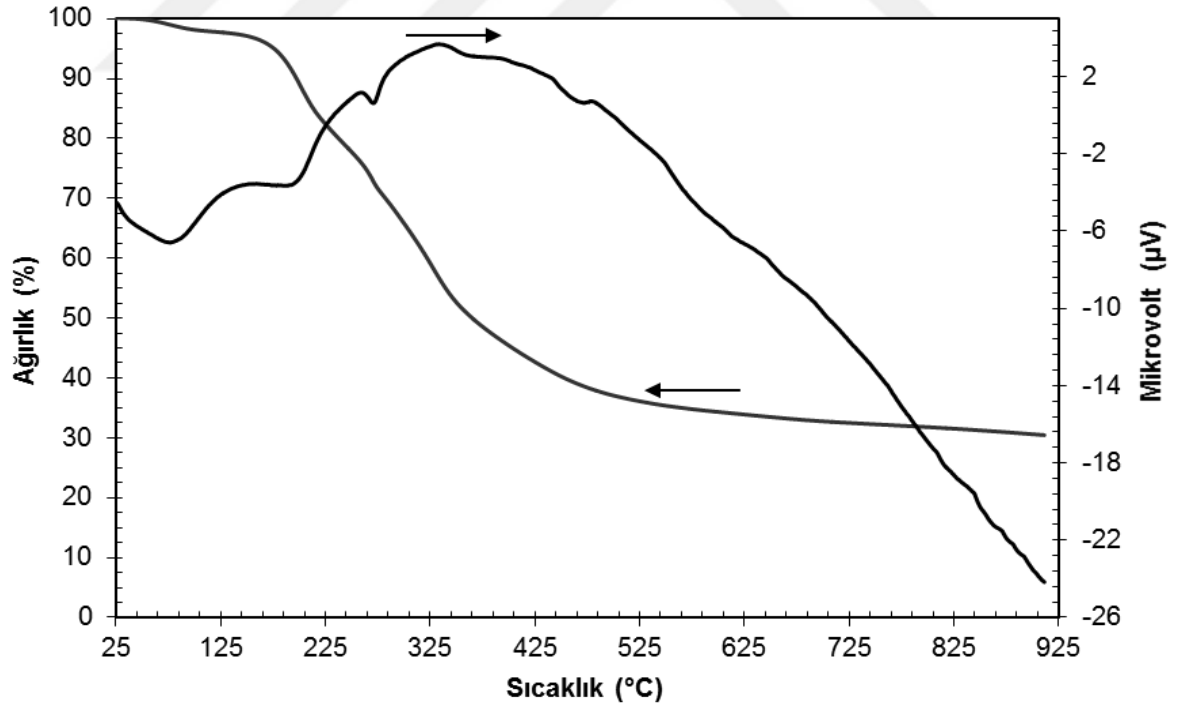
Cibre, konsantre şlempe ve Ş/C=2 oranındaki kurutulmuş karışımlarının FTIR spektrumları Şekil 4.1.1’de, deneylerde kullanılan – 50 mesh fraksiyonundaki cibre örneğinin partikül boyut dağılımı Şekil 4.1.2’de ve TG/DTA diyagramı Şekil 4.1.3’de verilmiştir. Ayrıca cibre, şlempe ve şlempe-cibre (Ş/C=2) karışımının, cibrenin 600°C’deki piroliz ürününün, şlempe’nin 600°C’deki piroliz ürününün, cibre ve şlempe’nin 600°C’deki küllerinin X-ışını difraktogramları elde edilmiş ve buradaki bilgilerle mukayese edilebilir düşüncesiyle Ekler’de verilmiştir (Şekil Ek 4.1.1 – 4.1.7).



Şekil 4.1.1. Cibre, konsantre şlempe ve Ş/C=2 oranındaki kurutulmuş karışımlarının FTIR spektrumları.



Şekil 4.1.2. - 50 mesh fraksiyonundaki cibrenin partikül boyut dağılımı.



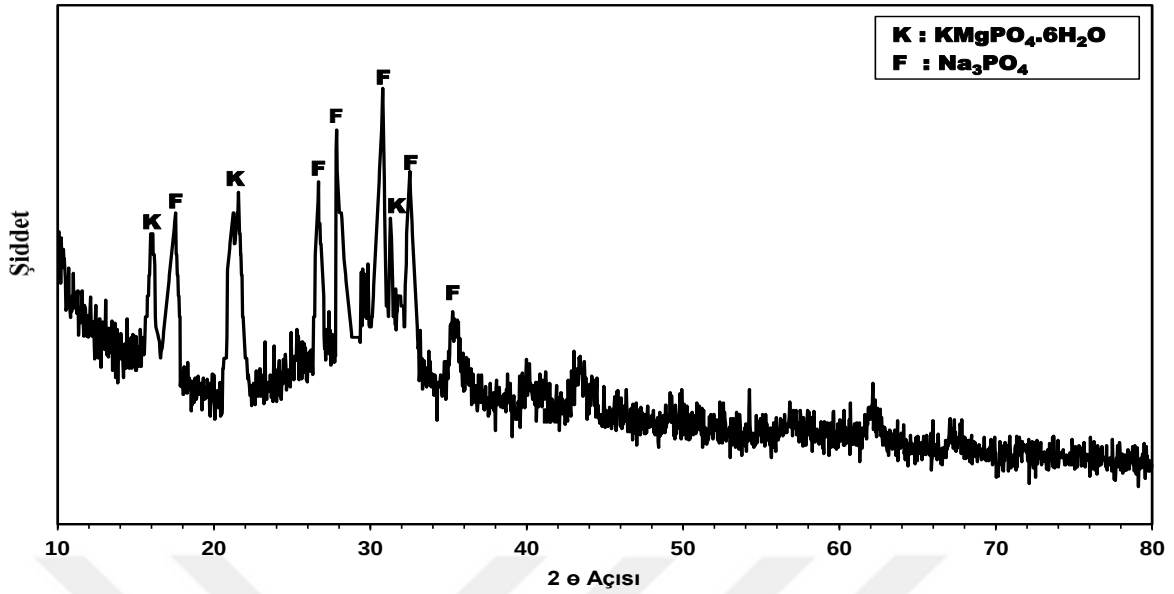
Şekil 4.1.3. Cibrenin TG/DTA diyagramı

4.2. Ön Denemeler ve Çalışmanın Dizaynı

Melastan alkol üretiminde açığa çıkan şlempe yüksek organik madde içeriği sebebiyle çevreye doğrudan atılmaması gereken bir artıktır. Azot ve potasyum içeriği gübre olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Orijinal şlempenin doğrudan gübre olarak kullanılmasının, çok seyreltik olduğu için taşınma sorunu nedeniyle, sadece üretildiği yörede uygulanabilirliği vardır. Kaldı ki yüksek organik madde içeriği kullanımını sınırlayabilir. Bu sebeple, birçok uygulamada şlempenin potasyumu, konsantre edildikten sonra sülfürik asit ile işleme sokulmak suretiyle potasyum sülfat olarak kazanılmaktadır. Bu uygulama ülkemizdeki şeker fabrikalarının alkol üretim tesislerinde yapılmaktadır (Web 2, Web 5). Ancak, konsantre şlempenin fabrikadan çıktığı seyreltik haline göre taşınma kolaylığı nedeniyle pazar bulması, potasyum sülfat üretiminden vazgeçilmesine neden olmuştur (Kişisel Görüşme, Aya, 2015). Diğer taraftan, potasyum sülfat gübre olarak kullanılan bir potasyum tuzu olmakla birlikte, suda çok çözünen bir bileşik olduğundan, diğer hızlı çözünen gübrelerde olduğu gibi yararlanılabilen kısmı sınırlıdır. Şlempenin içermiş olduğu önemli miktardaki potasyumun iyi özelliklerde (örneğin yavaş çözünen) bir gübre olarak kazanılması önemli bir konudur. Bu çalışma şlempeden yavaş çözünen bir gübre olan $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (potasyum magnezyum fosfat, potasyum-struvit) elde edilmesi üzerine planlanmıştır.

Başlangıç olarak, doğrudan konsantre şlempe ortamında struvit çöktürme ön denemeleri yapıldı. Bunun için, şlempedeki potasyum esas alınarak K:P:Mg oranı 1 olacak şekilde, şlempeye hesaplı miktarda fosforik asit ve MgCl_2 karıştırıldıktan sonra, literatürde verilen uygun pH olan 8-10 değerine ayarlamak üzere NaOH çözeltisi kullanılarak pH ayarlaması yapıldığında kütlenin tamamının kristallendiği ve fazlaca NaOH çözeltisi harcandığı belirlendi. Bu kristallerin Na_3PO_4 olduğu anlaşıldı. Aynı deneyler ortama su ilave edilerek daha seyreltik ortamda gerçekleştirildiğinde, NaOH çözeltisi sarfiyatı yine yüksek olarak tespit edildi. Bu durumda kahverengi-beyaz bir çökelti elde edildi. Süzülerek ayrılan ve yıkandıktan sonra kurutulan katı maddede ağırlık belirlendi, kimyasal analizler yapıldı ve XRD diyagramları elde edildi (Şekil 4.2.1). Ürünün, potasyum içeriği düşük, amorf ve muhtemelen büyük ölçüde magnezyum ve kalsiyum fosfatlardan ibaret bir kütle olduğu anlaşıldı.

Şlempe ortamında bulunması muhtemel organik asitler ve tuzları, betain ve purimidin gibi bitki bazı bileşenleri ve protein yapısındaki bileşenler muhtemelen tampon etkisi de göstererek uygun pH'ya getirmede fazlaca NaOH çözeltisi sarfına neden olduğu düşünüldü. Böylece doğrudan şlempe ortamında potasyum-struvit çöktürmenin çok uygun olmadığı



Şekil 4.2.1. Doğrudan şlempe ortamında çöktürülen struvit ürününün X ışını difraktogramı.

anlaşılmıştır. Ayrıca bu şekilde, şlempeadaki potasyum önemli ölçüde kazanılabilirse bile, geriye kalan sıvı artığın sodyum içeriği de büyük ölçüde artmış olarak kullanışsız, hatta çevre açısından fazlaca kirlilik içeren bir atık akımı oluşturacağı bir gerçektir. Bu nedenlerle potasyum-struvitin konsantre şlempe ortamından doğrudan çöktürülerek elde edilmesinden vazgeçilmiştir. Buna karşılık yapılan başka ön denemelerde, şlempenin lignoselülozik bir maddeye, örneğin cibreye, emdirilip piroliz edildikten sonra su ile yapılan ekstraksiyonda alkali bir ortamın meydana gelmesi ve potasyumun safsızlıklardan arıtılmış olarak ve yüksek bir verimle çözeltiye alınması, bu ortamda K-struvitin çöktürülerek elde edilmesinin daha avantajlı olduğunu düşündürmüştür. Bu yöntemin bir avantajı da piroliz sırasında oluşan potasyum tuzlarının kütlede bir aktifleşme meydana getirme ihtimali ve potasyumun ekstraksiyonundan arta kalan maddenin de aktif karbon olarak değerlendirilebilmesi durumudur. Bu nedenle çalışma bu yöntem üzerine yoğunlaştırılmıştır.

4.3. Cibre-Şlempe Karışımlarının Hazırlanması ve Piroliz Edilmesi, Suyla Potasyumun Ekstraksiyonu Şartları, Ara Ürünlerin ve Aktif Karbonun Özellikleri

Karışımların hazırlanma şeklinin ve azot gazı debisinin belirlenmesi için yapılan ön çalışmanın sonuçları Tablo 4.3.1’de verilmiştir. Potasyumun kazanılması ve su ile ekstraksiyon işlemi sonunda kalan ve asitle yıkanmış karbonize maddenin spesifik yüzey alanı değerleri dikkate alınarak bir değerlendirme yapılırsa, azot gazı geçirilme hızının, sonuçta elde edilen aktif karbonun yüzey alanına bir etkisinin olmadığı görülür. Ancak,

Tablo 4.3.1. Şlempe-cibre* karışımlarının hazırlanması ve azot gazı akış hızının belirlenmesi için yapılan ön çalışmanın sonuçları.

Azot gazı akış hızı	Ş/C Oranı (g/g)	Ön hazırlama (homojenizasyon) süresi	100°C'deki etüvde bekletme süresi (saat)	Piroliz süresi (dakika)	Piroliz sıcaklığı (°C)	K ekstraksiyonu (%)	Çözeltiliye geçen sodyum (%)	Çözeltiliye geçen kalsiyum (%)	Asitle yıkanmış kurutulmuş örnekte BET yüzey alanı (m ² /g)
300 ml/dk	1	6	6**	120	600	93.10	85.41	17.35	280
			12**	120	600	89.30	82.89	12.94	320
			24	120	600	90.46	88.16	19.06	246
			36	120	600	90.87	83.40	16.51	295
			48	120	600	91.50	89.57	21.77	310
300 ml/dk	1	6	6**	120	800	87.32	81.22	14.30	875
			12**	120	800	88.12	87.54	12.56	930
			24**	120	800	86.45	80.32	16.45	845
			36	120	800	84.04	85.94	11.22	910
			48	120	800	86.84	82.35	15.58	955
100 ml/dk	1	6	48	120	600	89.71	80.62	18.67	284
600 ml/dk	1	6	48	120	600	87.92	86.84	18.45	291

*Öğütülmüş cibre -50 mesh (<0.3 mm) tane boyutunda.

**Piroliz esnasında kütlede kabarma ve taşma gözlemlendi.

piroliz sıcaklığının 600°C'den 800°C'ye çıkarılmasıyla sonuçta elde edilen karbonize maddenin yüzey alanı yaklaşık 3 katına çıkmaktadır. Diğer taraftan, karışımı hazırlarken etüvde bekletme süresinin belli bir süreden düşük tutulması piroliz sırasında kabarma ve taşmaya yol açmıştır. Bu da homojenize edilmiş karışımların pirolize tabi tutulmadan önce kurutulmasıyla önlenebilmektedir. Bu denemelerin sonucunda cibre ve şlempe karışımlarının 6 saat süreyle karıştırılarak şlempenin cibre tarafından emilmesi ve homojenize edilmesi sağlandıktan sonra 48 saat süreyle kurutulmuş örneklerde piroliz işleminin yapılmasına karar verildi.

600°C'deki piroliz işlemini gerçekleştirdikten sonra, takibeden standardize edilmiş şartlarda uygulanan ekstraksiyon işlemiyle, şlempe ve cibreden gelen potasyumun % 91.50'si ekstrakte edilebilirken, 800°C'deki pirolizle elde edilen ara üründen % 86.84 oranında potasyum ekstrakte edilmiştir. 800°C'de elde edilen piroliz ürününden ekstraksiyon veriminin bir miktar düşük oluşu bu sıcaklıkta elde edilen ürünün sert bir materyal oluşuna bağlanabilir. Öğütme esnasında bu durum gözlemlenmiştir. Diğer taraftan, daha yüksek sıcaklıkta buharlaşma ile bir miktar potasyum kaybı olmuş olabilir. Aynı durum sodyum bileşeni için de benzer şekilde gözlemlenmiş olup aynı nedenlere dayandırılabilir.

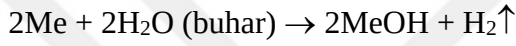
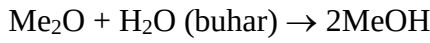
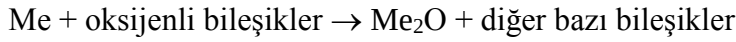
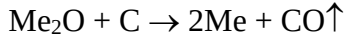
Ayrıca, elde edilen aktif karbonların yüzey alanları mukayese edilirse, 600°C'deki piroliz işlemiyle elde edilen karbonun spesifik yüzey alanı 310 m²/g iken, 800°C'deki piroliz işlemiyle elde edilen ürününki 955 m²/g'dır. Alkalilerin ekstraksiyonu bir miktar düşük olmakla beraber, elde edilen aktif karbon açısından değerlendirildiğinde, yüksek sıcaklıkta elde edilen karbonda daha iyi bir aktifleşme meydana gelmiş olduğu görülmektedir.

Piroliz sonucunda kütlede bulunan potasyum ve sodyum bileşiklerinin bozunarak oksit ve karbonatlarına dönüşmesi ve indirgen ortamda metalik hale indirgenmesi, tüm bu bozunma reaksiyonları sırasında çeşitli gazların (H₂, CO₂, CO, N₂, H₂O) oluşması söz konusudur. Oluşan gazların kütlede ayrılması ve elementel haldeki metalik bileşenlerin karbon örgüsüne girip-çıkması ile kütlede bir porozite ve dolayısıyla yüzey artışı meydana gelmektedir (Alcaniz-Monge ve Illan-Gomez, 2008; Sevilla ve Fuertes, 2013). Bu sırada oluşan alkali karbonat, oksit ve metaller daha sonra uygulanan su ile yıkama aşamasında hidrasyon, çözünme, hidroliz olma olayları sonunda karbon örgüsü içerisinde çıkarak ayrıldığı yerlerde boşluklar oluşturması sonucunda kalan kütlenin yüzeyinin daha da genişlemesine sebep olduğu düşünülebilir. Su ekstraktının pH'sının oldukça yüksek olması bu olayların cereyan ettiğini göstermektedir. Bu olayları belirli kimyasal reaksiyon eşitlikleri ile temsil etmek gerekirse aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

Piroliz esnasında:

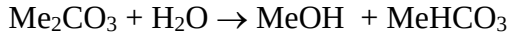


Ürünler arasında, parçalanma ve birleşme reaksiyonları sonucunda büyük moleküllü katranımsı maddeler de bulunabilir. Diğer hipotetik olaylar:



şeklinde temsil edilebilir.

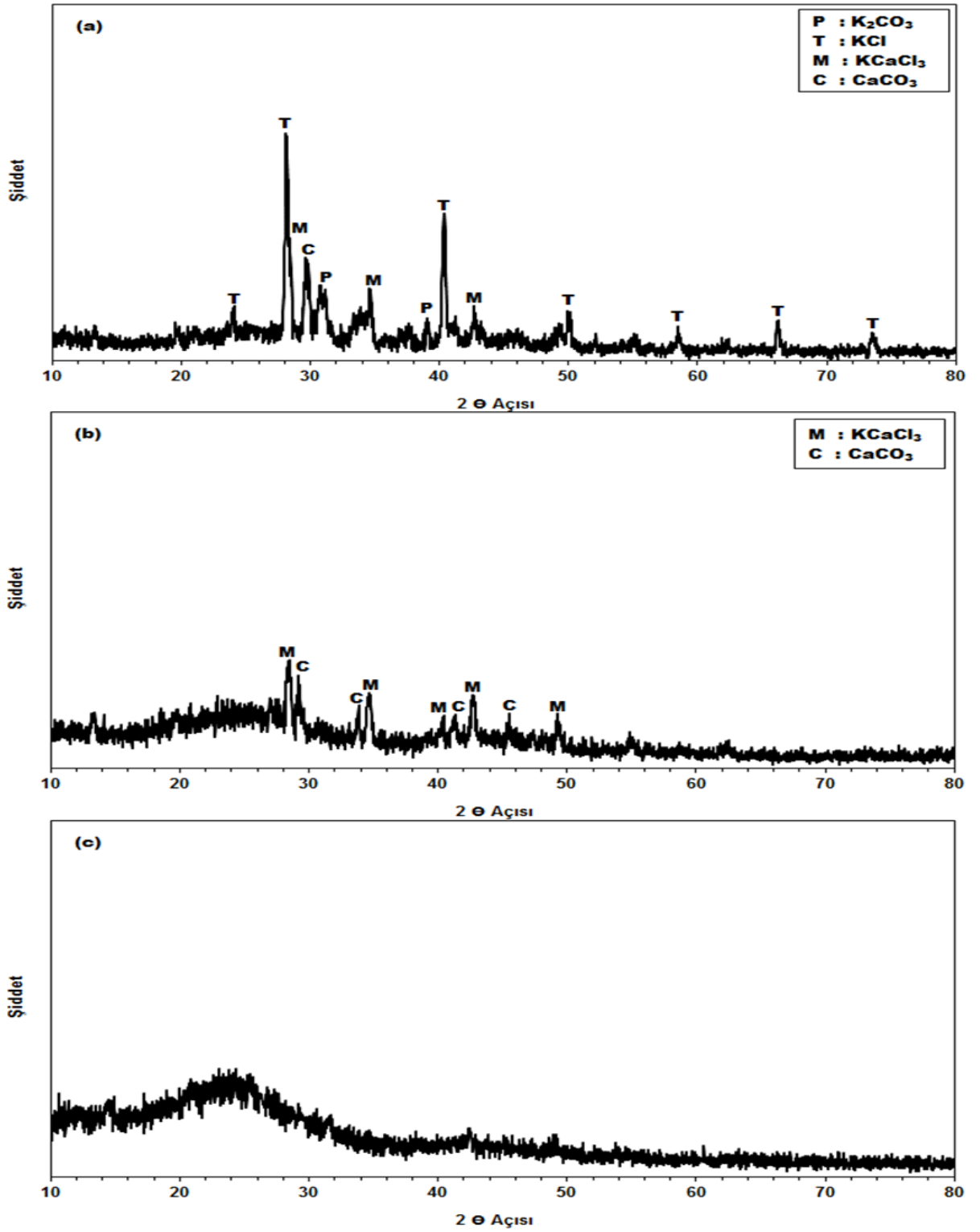
Su ile yıkama sırasında, pirolizde oluşan ve ortamda bulunması muhtemel bileşenler aşağıdaki reaksiyonları verebilirler.



Su ile yıkama ile elde edilen kuvvetli alkali çözelti, ortamda alkali hidroksitlerin bulunduğunu teyit ederken yukarıda verilen hipotetik reaksiyonların oluşabildiğini de açıklamaktadır. Bu açıklayıcı hipotetik ifadeler, daha önce alkali bileşiklerle yapılmış ve mekanizmaları Genel Bilgi kısmında verilmiş aktif karbon çalışmalarındaki açıklamalarla uyum halindedir. Bu arada, aktif karbonun oluşumu esnasında elementel alkali metal, bunların oksit, karbonat ve hidroksitleri oluşabildiğine göre, çok farklı eşitliklerle açıklanmış mekanizmaların hepsinin aynı döngünün içerisinde cereyan ettiği söylenebilir.

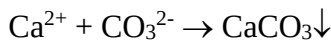
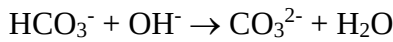
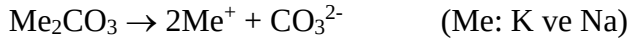
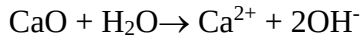
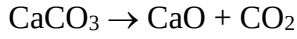
Örneğin, organik alkali tuzların (sitrat, glukonat, alginat) karbonizasyonu ile poröz karbonların elde edilmesinin incelendiği bir çalışmada, organik alkali tuzların nispeten düşük sıcaklıkta (500-650°C) bozunmasıyla alkali karbonatların meydana geldiği bildirilmiştir. Maddelerin ısıtılması sırasında organik iskelet de karbonize olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda alkali metal karbonatların alkali metal oksitlerine bozunduğu belirtilmektedir. Alkali metal oksitlerin elementel karbonla alkali metallerle indirgendendiği, karbonizasyonda oluşan CO₂ ve C arasındaki reaksiyonla CO oluştuğu ve bunların sonucunda mikroporoz yapının meydana geldiği ifade edilmektedir. Alkali metallerin grafen tabakaları arasına girerek buharlaşırken genleşme, şişme olayları sonucunda ekstra poröz yapının gelişimine katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar alkali metal karbonatların-oksitlerin ve elementel metalin oluşumundan sonra, mekanizmanın alkali hidroksitler ve alkali karbonatlarla yapılan kimyasal aktifleştirmedekine dönüştüğünü ifade etmişlerdir (Sevilla ve Fuertes, 2013). Bu çalışmalarda sadece organik asitlerin alkali tuzlar kullanıldığından ve bu saf maddelerdeki Me oranları fazla olduğundan, oluşturdıkları yüzey alanı da bu çalışmada bulunan değerlerden büyüktür. Genel olarak alkali tuzlarla yapılan aktivasyonlarda 1500 m²/g ve daha büyük yüzey alanlarının elde edilmesi (alkali tuz)/(çıkış maddesi) oranlarının yüksek oluşlarından kaynaklanmaktadır. Çalışmamızda Ş/C = 3 oranında bile, bünyedeki potasyum miktarı potasyum karbonat olarak nazara alınarak ve potasyum haricindeki toplam kuru madde miktarı da dikkate alınarak bir hesap yapıldığında bu oran yaklaşık 0.13 civarında bir değer olarak çıkar. Sodyum da bu hesaba dahil edilerek hesaplandığında bu değer en fazla 0.16 olarak bulunmaktadır. Sonuç olarak literatürde potasyum bileşikleriyle yapılan çalışmalarda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları ile karşılaştırıldığında potasyum kaynağı olarak şlempe kullanıldığında önemli bir aktivasyon sağlanabildiği ifade edilebilir.

Daha sonra şlempe/cibre oranı artırılarak gerçekleştirilen ve elde edilen sonuçları ileride verilecek olan çalışmanın bir kısmının burada zikredilmesinde, konunun tartışılması açısından fayda vardır. 600°C’de elde edilen ve Şekil 4.3.1’de verilen piroliz ürününün XRD analizi yukarıdaki düşünceleri doğrulamaktadır. Ş/C = 2 olarak hazırlanan karışımdan takibeden işlemlerle elde edilen piroliz ürününün difraktogramında (Şekil 4.3.1-a) K₂CO₃, KCl ve CaCO₃ pikleri gözlenmiştir. Su ve ardından asit çözeltisiyle işlem görmüş karbonize maddeye ait X-ışını difraktogramı alkali tuzların çözündüğünü, su ile ekstraksiyonda CaCO₃’ın kaldığını asit ile işlemden sonra karbonize madde olarak yoğun ve amorf bir kütlenin kaldığını göstermektedir (Şekil 4.3.1-b ve Şekil 4.3.1-c).



Şekil 4.3.1 Ş/C:2, piroliz sıcaklığı 600°C, piroliz süresi: 120 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen piroliz ürünü, su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle stabilizasyon sonucu elde edilen aktif karbon ürününün X ışını difraktogramı (a-Piroliz ürünü, b- piroliz ürününün su ekstraksiyonundan kalan katı madde, c-piroliz ürününün su ekstraksiyonundan sonra asit çözeltisiyle stabilize edilmesi sonucu elde edilen aktif karbon).

Diğer taraftan suyla ekstraksiyonda çözeltiye geçen kalsiyumun düşük oluşu (Tablo 4.3.1), piroliz esnasında kalsiyumun oksitine dönüştüğünü ve ekstraksiyon işlemleri sırasında alkali karbonatlarla yer değiştirme reaksiyonları sonucunda kalsiyumun alkali ortamda çözünürlüğü düşük olan kalsiyum karbonata dönüştüğü izlenimini vermektedir.



Böylece, bir taraftan potasyum, potasyum-struvit çöktürülmesi için istenen yüksek alkaliliği olan bir çözelti ekstrakte edilebilmekte, bir taraftan da elde edilen karbonize maddenin yüzeyinin geniş sayılabilecek bir değerde olması sağlanabilmektedir.

Şlempe/cibre oranı ve piroliz sıcaklığının gerek potasyumun ekstrakte edilebilirliğine ve gerekse sonuçta ele geçen aktif karbonun özelliklerine etkilerinin birlikte incelendiği deneylerde, şlempe oranı arttıkça kararlı bir şekilde (köpürme ve taşma olmadan) piroliz yapılabilmesi amacıyla, karışımlar yukarıda belirtilen şekilde hazırlandıktan sonra kurutuldu ve daha sonra pirolize tabi tutuldu. Şlempe/cibre oranı 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3 olarak, piroliz sıcaklığı 400, 500, 600, 700 ve 800°C olarak seçildi ve piroliz işlemleri 100 ml/dk hızla azot gazı geçirilen fırında 2 saat süreyle gerçekleştirildi. Piroliz ürünü öğütüldü ve 200 mesh'lik elekten geçecek şekilde elendi. Piroliz ürünlerinin su ile ekstraksiyon işlemleri önceki bölümde açıklanan standardize şartlarda yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.3.2'de verilmiştir. Bunlar arasından seçilen şlempe oranı 1, 2, 3 olan ve 400, 600 ve 800°C'de gerçekleştirilen piroliz işlemleri ve takibeden işlemlerde elde edilen piroliz ürünü, bunun su ekstraksiyon kalıntısı ve asitle stabilizasyondan geriye kalan aktif karbon örneklerinden alınan SEM görüntüleriyle safsızlıklar olduğu düşünülen noktalardan/bölgelerden alınan EDX spektrumları elde edildi. Ayrıca tüm bu örneklerde FTIR spektrumları da alındı. Bunlardan Ş/C = 2 olan örneklerden elde edilenler örnek olarak metnin içerisinde, diğerleri Ekler'de verilmiştir (Şekil Ek 4.3.1 – 4.3.12). Bir mukayese yapılabilmesi amacıyla sadece cibre ve sadece şlempe'nin 600°C'deki piroliz ürünleri de aynı işlemlere tabi tutularak görüntü ve spektrumları elde edildi. Bunlar Şekil 4.3.3-4.3.12'de verilmiştir.

Potasyum ekstraksiyonu değerleri tüm deneylerde tatminkar seviyelerde olup, 600°C'den yüksek sıcaklıklarda elde edilen pirolizatlardan ekstraksiyon verimi % 90 ve

daha fazla olmuştur. Çözeltiye geçen sodyumun ekstraksiyon değerleri de biraz daha düşük olup benzer şekilde bulunmuştur. Çözültideki kalsiyum ise karışımda hesaplanan, başlangıç değerlerinin en fazla % 30'u dolaylarında çözeltiye geçmektedir. Su ekstraksiyonundan kalan katı bakiyelerin Ca içeriğinin yüksek oluşu bu durumu teyit eder mahiyette olup EDX spektrumlarının incelenmesinden de anlaşılabilmektedir. Ekstraktların kalsiyum içeriğinin düşük oluşu, içerisinde K-struvit çöktürülmesi gerçekleştirilecek çözeltide kalsiyum fosfatların oluşarak ürün saflığını menfi yönde etkilememesi yönünde bir avantaj olabilir.

Değişik S/C oranlarında yapılan deneylerin tamamında aynı olmak üzere, ekstraktların organik safsızlıkların bir ölçüsü olan oksitlenebilirlik değerleri piroliz sıcaklığının yükseltilmesiyle azalmaktadır. 600°C'den itibaren bu değerler belirli seviyeye düşüp daha yüksek sıcaklıkta önemli bir değişiklik göstermemektedir. S/C=2 oranında hazırlanmış ve kurutulmuş şlempe-cibre karışımının termal bozunma diyagramı (Şekil 4.3.2), ağırlık kaybının 600°C'den sonra pek fazla azalmadığı yönünde bilgi vermektedir. Bunun diğer bir göstergesi de 400°C'de elde edilen pirolizatların ekstraktları sarı-kahverengi görünümde, 600°C'den itibaren tamamen renksiz ve berrak çözültülerin elde edilmiş oluşudur. 600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen neredeyse sabitlenmiş olan oksitlenebilirlik değerleri, büyük ölçüde ortamda bozunmadan kalan ve ekstraksiyonda çözeltiye geçen klorür iyonu gibi, tayin yönteminde kullanılan dikromatı indirgeyebilen, inorganik safsızlıklardan ileri gelmiş olabilir.

Ortam pH'sı bütün deneylerde 12.4 ve daha yüksek değerler olarak ölçülmüştür. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe ekstraktlarda ölçülen pH değerleri 13 ve biraz daha yüksek değerler civarında olmuştur. Bu alkali ortam, K-struvit çöktürülmesi için uygun pH aralığı olan 8-10 değerlerine ekstra alkali ilavesi gereksinimini karşılamada, daha az alkali madde ilave edilmesi gerekeceği yönünden, bir avantaj teşkil edebilir.

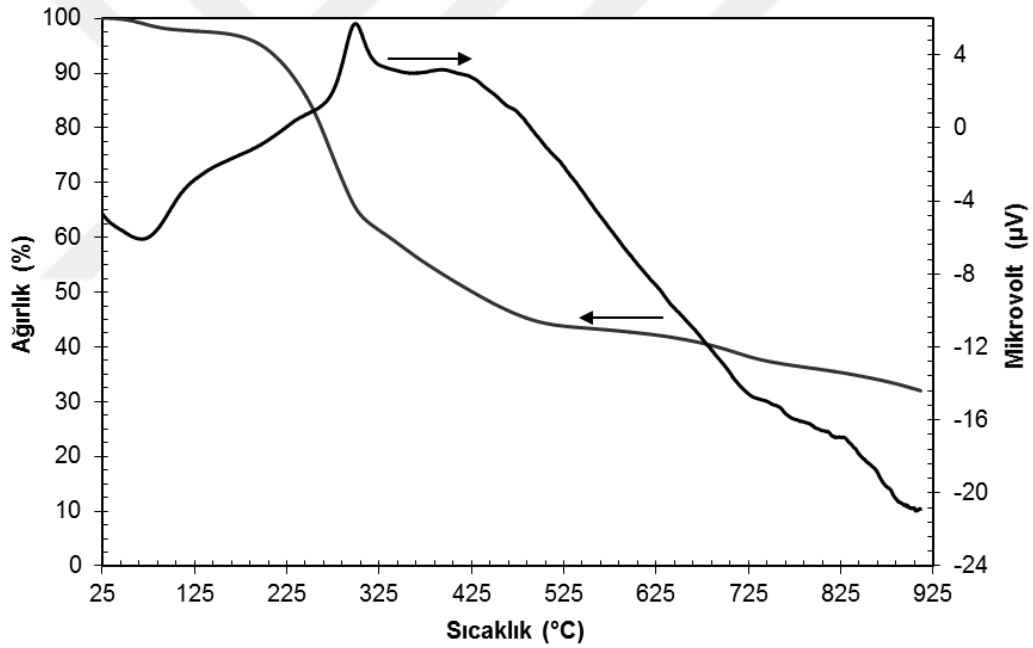
Kurutulmuş şlempe-cibre karışımları bazında bir hesap yapılırsa aktif karbon verimi, piroliz sıcaklığı yükseldikçe azalmakta ve 600°C'deki piroliz uygulamasında bu değer % 26-30 civarında olmaktadır.

Seçilen bazı deney şartlarında (S/C oranı: 1, 2, 3 ve piroliz sıcaklığı 400, 600 ve 800°C) elde edilen aktif karbonların bazı karakteristikleri Tablo 4.3.3 ve Tablo 4.3.4'de verilmiştir.

Tablo 4.3.2. Farklı Ş/C oranı ve piroliz sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerin sonuçları (48 saat kurutmuş ve -50 mesh'e öğütülmüş şlempe-cibre örneğinden alınan 15 g'lık porsiyonlar 120 dakika süreyle pirolize tabi tutuldu ve ürün -200 mesh tane boyutuna öğütüldü, ağırlığının 10 katı su ile 120 dakika süreyle oda sıcaklığında ekstraksiyona tabi tutuldu, ekstraksiyon artığı 50 ml 2N HCl çözeltisiyle 12 saat karıştırıldı ve ekstraksiyon bakiyesi kurutuldu. Kurutulan katı maddeler tartıldı. Su ekstraktlarında tayinler yapıldı)

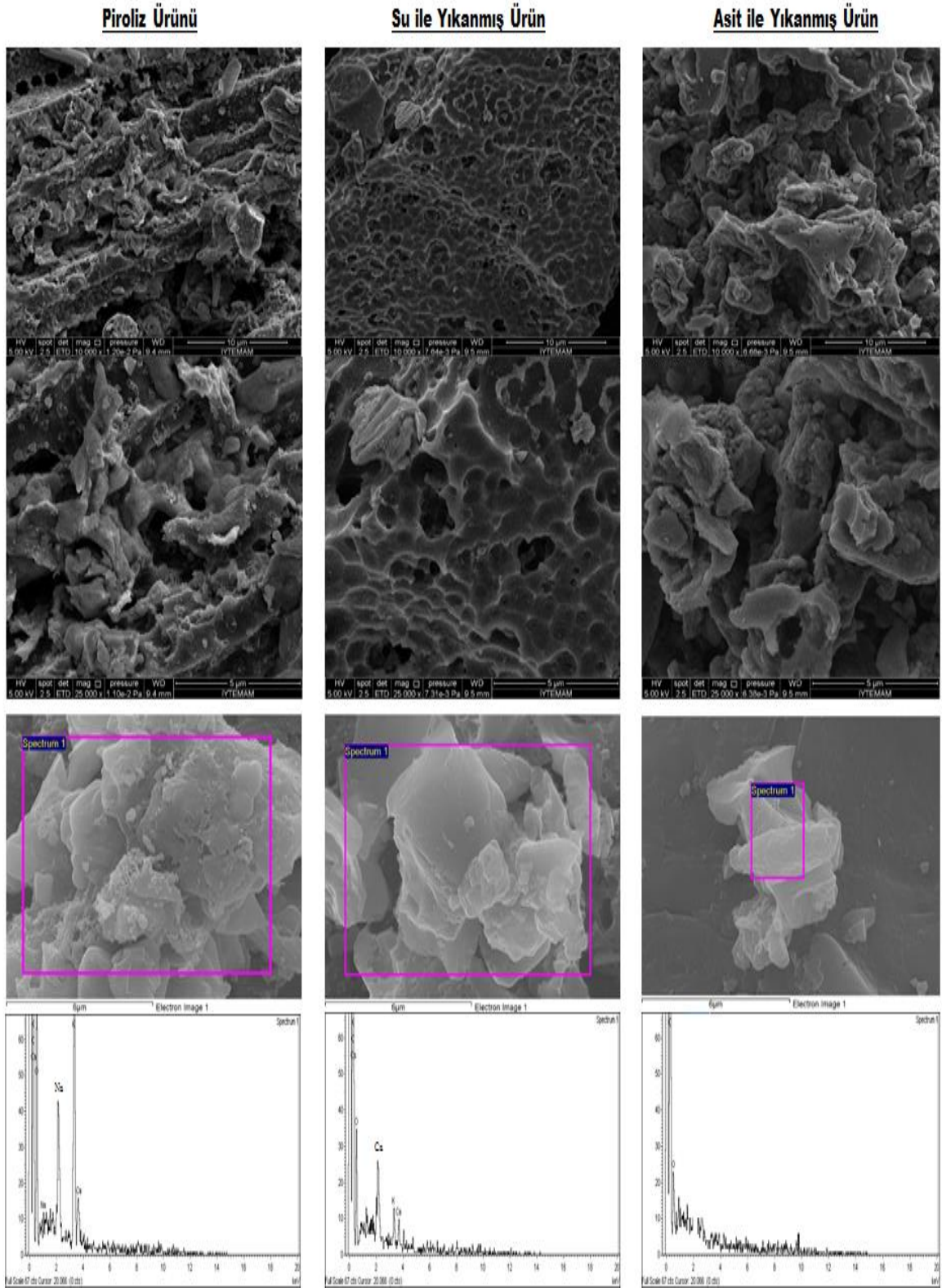
Ş/C oranı	Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz ürünü ağırlığı (g)	Piroliz ürünün su ile eks. sonrası ağırlığı (kurutulmuş örnekte) (g)	Su eks. bakiyesinin asit çöz. ile yıkama sonrası ağırlığı (yıkamış ve kurutulmuş örnekte) (g)	Potasyum ekstraksiyonu (%)	Ekstrakta geçen sodyum (%)	Ekstrakta geçen Kalsiyum (%)	Ekstraktta oksitlenebilirlik (mg O ₂ /l)	Ekstrakt pH'sı
1	400	7.20	6.29	6.05	84.1	85.1	31.9	1875	12.8
	500	6.15	5.10	4.86	83.6	80.6	27.2	947	13.4
	600	5.90	4.82	4.57	89.7	81.4	18.7	446	12.8
	700	5.56	4.43	4.18	91.7	89.1	19.3	419	13.3
	800	5.26	4.07	3.82	90.0	87.8	15.6	476	13.3
1.5	400	6.91	5.81	5.55	88.9	84.7	33.0	1946	12.8
	500	6.00	4.78	4.52	86.7	90.9	24.2	1130	13.5
	600	5.72	4.43	4.17	93.1	87.1	15.8	530	12.9
	700	5.32	3.95	3.69	92.7	91.3	16.1	555	13.3
	800	4.99	3.54	3.28	93.1	90.8	19.3	571	13.3
2	400	7.14	5.89	5.65	90.8	88.5	34.8	2315	12.8
	500	6.20	4.81	4.57	93.4	90.9	32.8	955	13.5
	600	6.01	4.47	4.24	93.6	91.2	16.7	582	13.1
	700	5.49	3.92	3.69	93.1	90.4	16.0	518	13.5
	800	5.09	3.43	3.19	93.3	91.3	17.3	540	13.3
2.5	400	6.96	5.72	5.45	86.8	90.9	38.4	3120	12.4
	500	6.10	4.57	4.30	93.1	90.3	34.9	1060	13.1
	600	5.84	4.25	3.98	93.3	90.8	26.9	652	12.9
	700	5.35	3.62	3.35	93.0	90.4	16.2	609	13.3
	800	5.00	3.17	2.90	92.9	91.5	22.4	662	13.2
3	400	7.08	5.69	5.44	88.6	89.9	36.2	3455	12.6
	500	6.17	4.57	4.33	89.3	90.5	31.2	1278	13.3
	600	5.98	4.34	4.09	93.8	90.3	30.8	878	12.9
	700	5.43	3.64	3.39	92.9	90.7	26.2	816	13.3
	800	5.02	3.11	2.87	93.3	90.0	29.5	891	13.3

Tablo 4.3.3'deki değerlerden anlaşılacağı üzere, Ş/C oranının ve piroliz sıcaklığının artırılmasıyla, elde edilen piroliz ürününün su ve asit çözeltileriyle yıkanması sonucu elde edilen karbonize ürünlerde spesifik yüzey alanları daha yüksek olmaktadır. Bu değerlere bakılarak, 400°C'de tam bir karbonizasyon ve yüzey genişlemesi şeklinde iyi bir aktifleşme gerçekleşmemiş olduğu ifade edilebilir. Bu sıcaklıkta elde edilen ürünün su ortamları için kararlı bir madde olmadığı Tablo 4.3.2'deki ekstrakt özelliklerinden de (oksitlenebilirlik değerleri) anlaşılmaktadır. Ş/C oranı 3 için, 800°C'de elde edilen asit yıkama sonrası üründe spesifik yüzeyler aktif karbon için kabul edilebilir bir değer olan 1000 m²/g dolaylarında olmaktadır. Daha yüksek sıcaklıkta elde edilen aktif karbonlarda uçucu madde yüzdesi daha düşük, sabit karbon miktarı biraz daha yüksek, iyot sayıları oldukça yüksek, porların ortalama çapları da daha düşük olmaktadır.



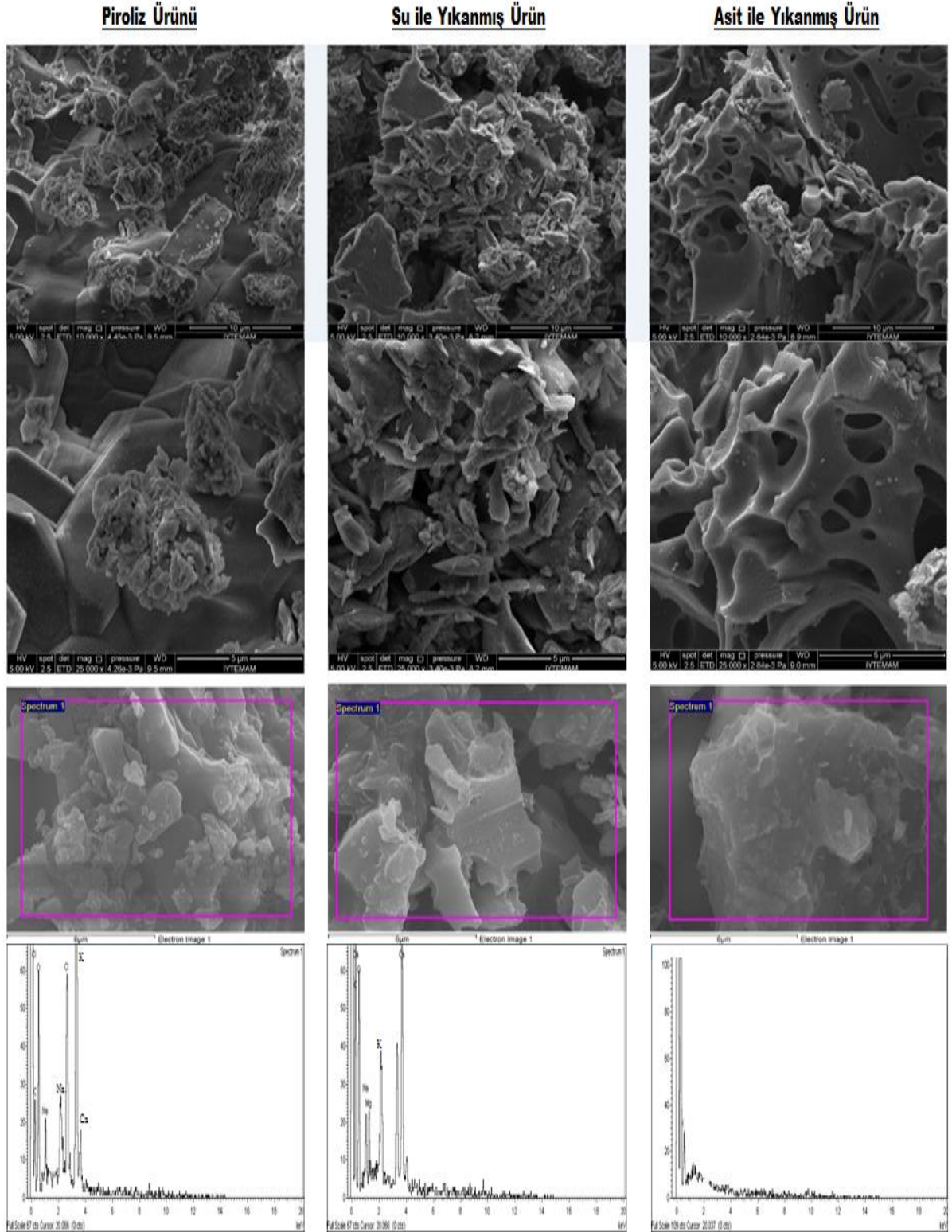
Şekil 4.3.2. Ş/C= 2 oranındaki kurutulmuş şlempe cibre karışımının TG/DTA diyagramı

Örnek: Cibre, Piroliz Sıcaklığı: 600°C, Piroliz Süresi: 120 dk



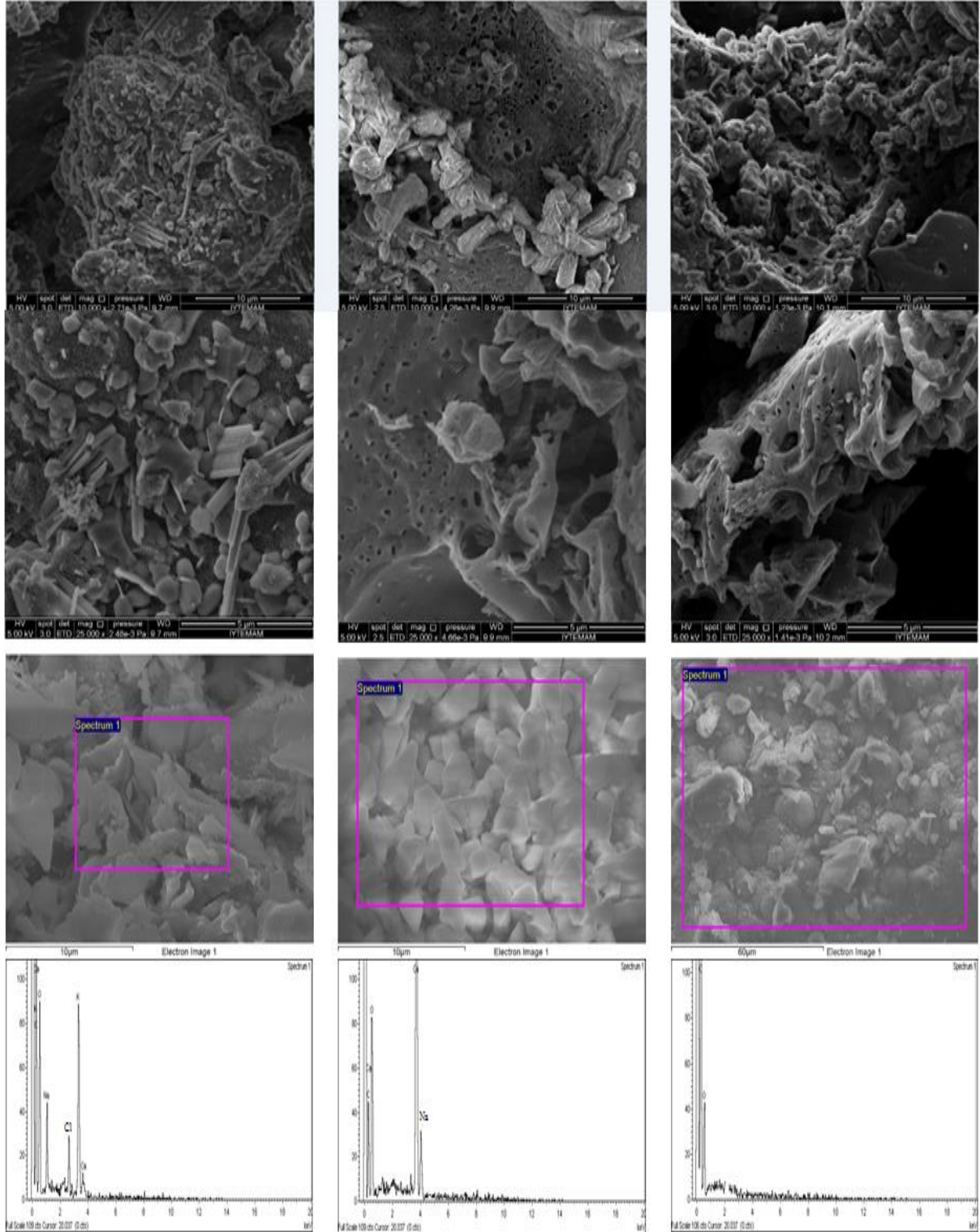
Şekil 4.3.3. Cibrenin 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.

Örnek: Şlempe, Piroliz Sıcaklığı: 600°C, Piroliz Süresi: 120 dk



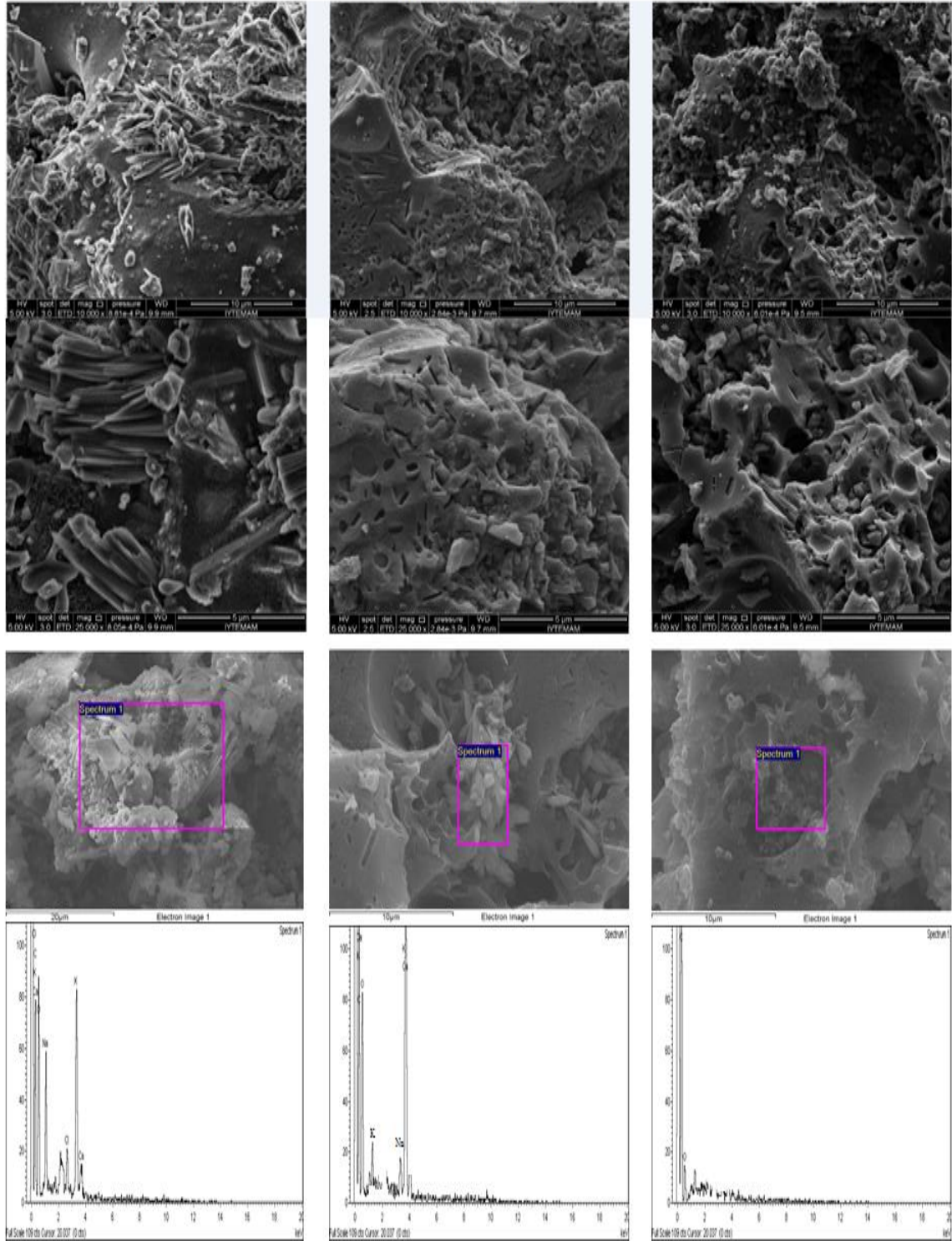
Şekil 4.3.4. Şlempe'nin 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı ($\text{Ş/C}=2$), Piroliz Sıcaklığı: 400°C, Piroliz Süresi: 120 dk
Piroliz Ürünü **Su ile Yıkamış Ürün** **Asit ile Yıkamış Ürün**



Şekil 4.3.5. $\text{Ş/C}=2$ karışımının 400°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı (Ş/C=2), Piroliz Sıcaklığı: 600°C, Piroliz Süresi: 120 dk
Piroliz Ürünü **Su ile Yıkanmış Ürün** **Asit ile Yıkanmış Ürün**



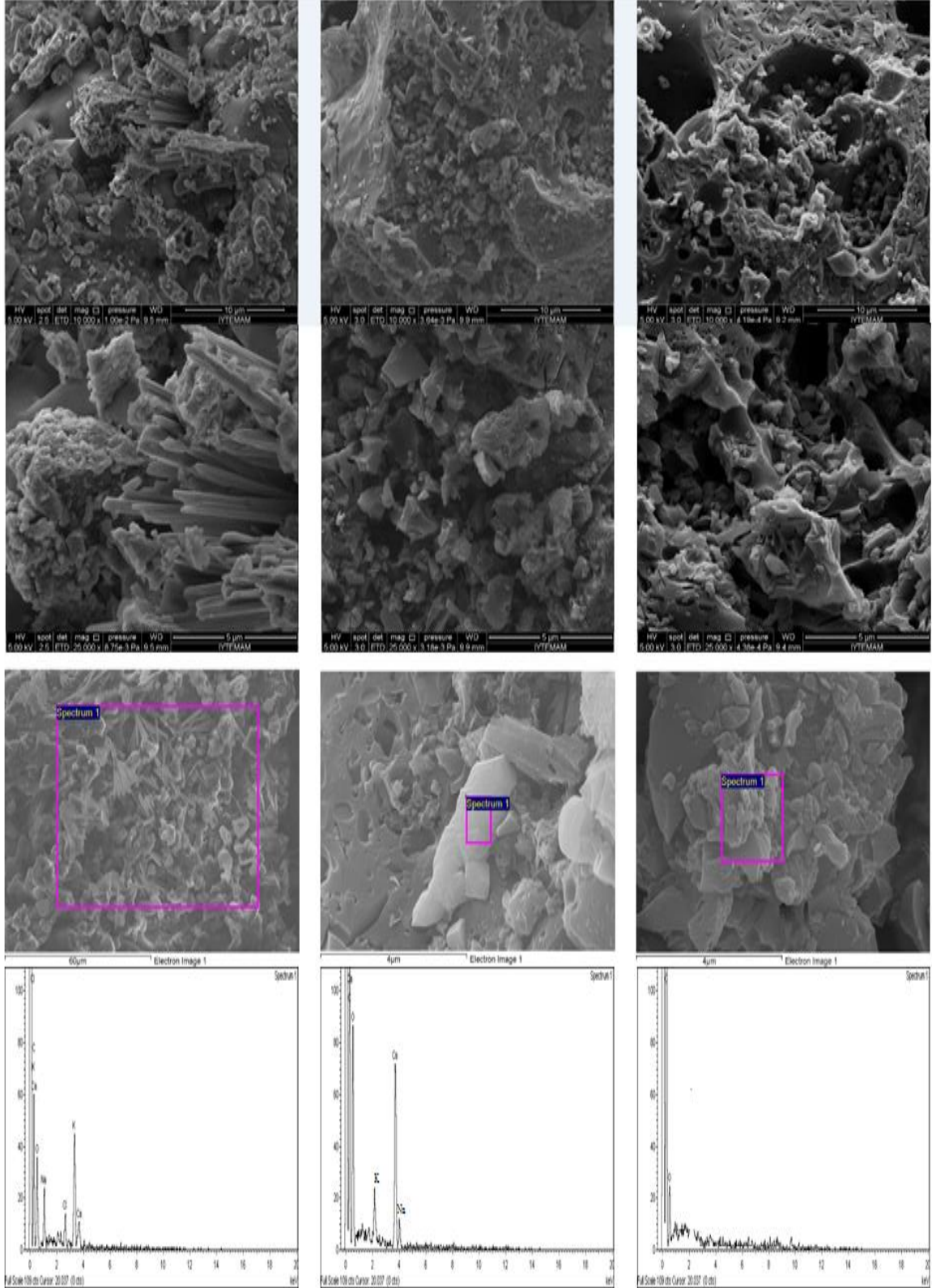
Şekil 4.3.6. Ş/C=2 karışımının 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltilisive yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı (Ş/C=2), Piroliz Sıcaklığı: 800°C, Piroliz Süresi: 120 dk

Piroliz Ürünü

Su ile Yıkanmış Ürün

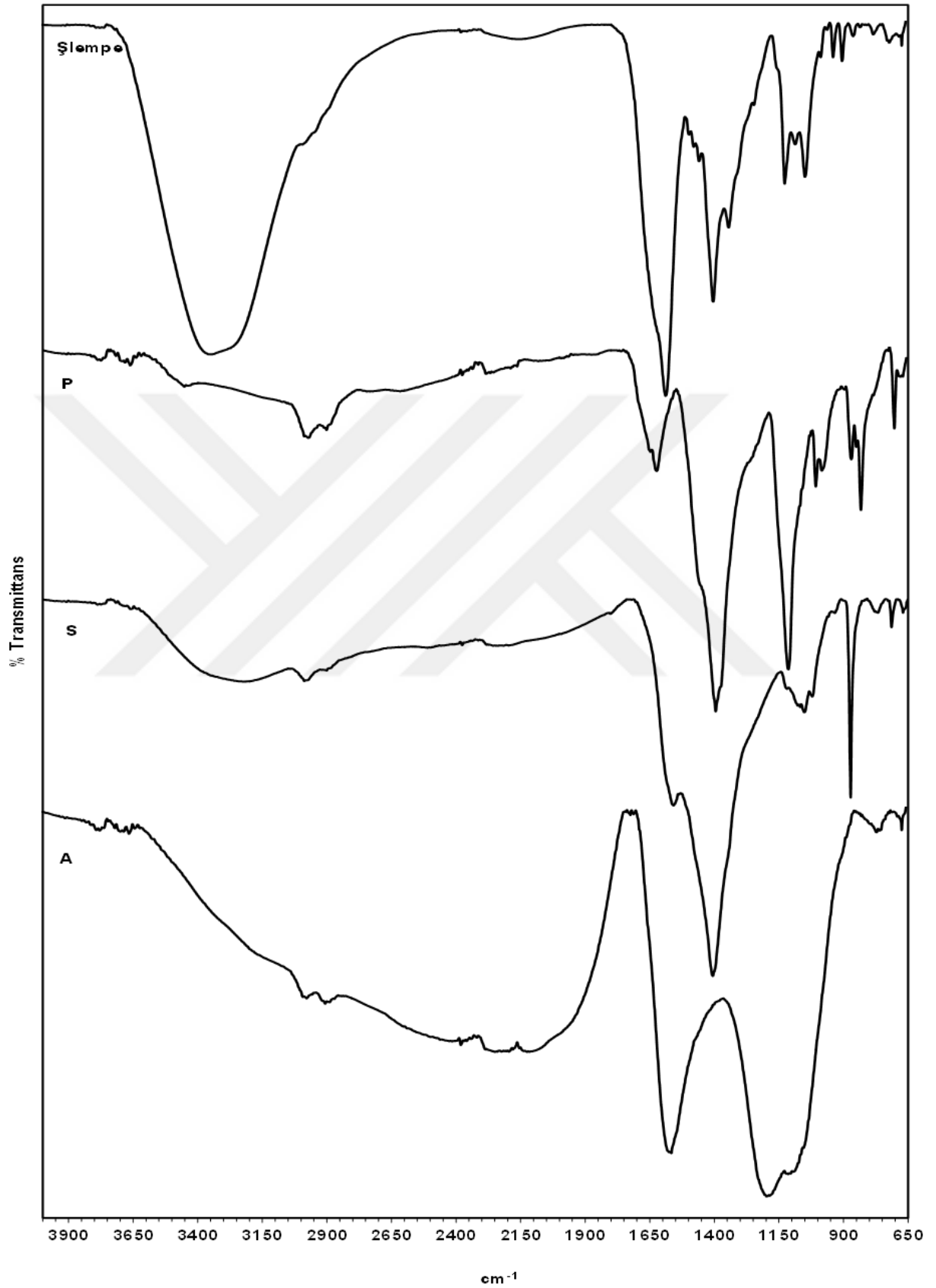
Asit ile Yıkanmış Ürün



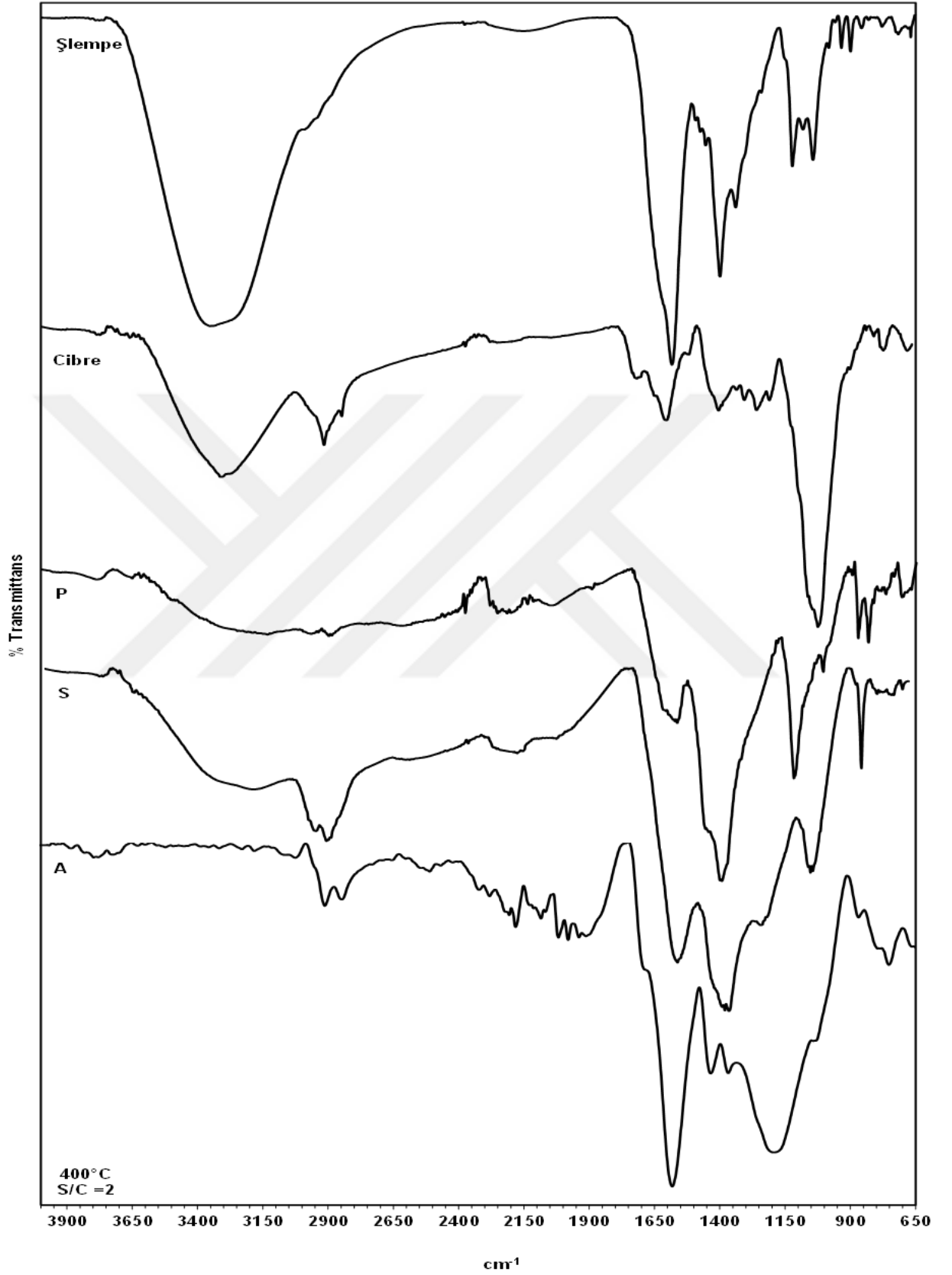
Şekil 4.3.7. Ş/C=2 karışımının 800°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.



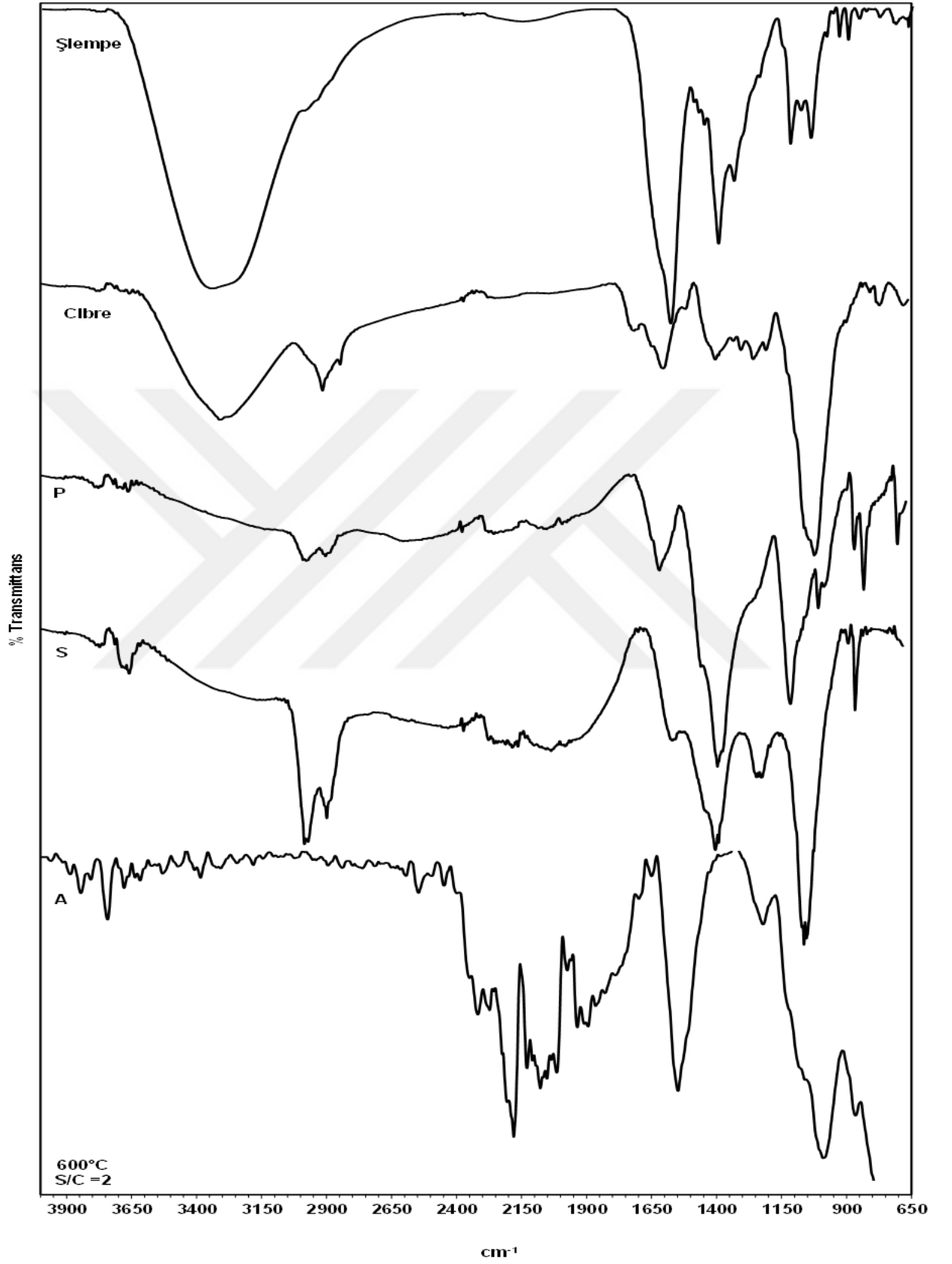
Şekil 4.3.8. Cibrenin 600°C’deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.



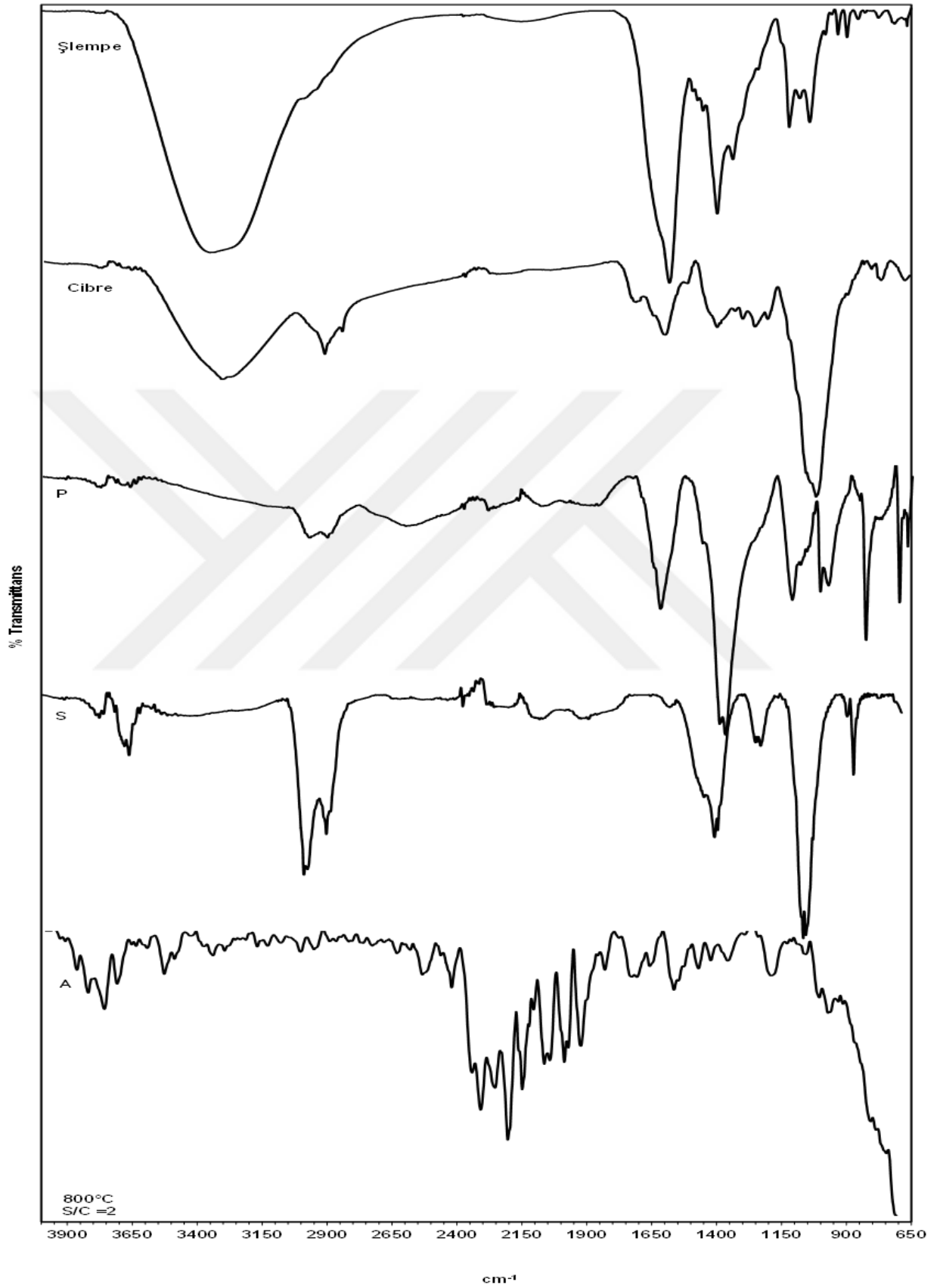
Şekil 4.3.9. Şlempe'nin 600°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.



Şekil 4.3.10. Ş/C=2 karışımının 400°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.



Şekil 4.3.11. Ş/C=2 karışımının 600°C’deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.



Şekil 4.3.12. Ş/C=2 karışımının 800°C'deki piroliz ürünü, onun su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle yıkama sonunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumları.

Tablo 4.3.3. Elde edilen ara ürün ve son karbonizasyon ürününe ait bazı özellikler.

Piroliz ürünü		Piroliz ürününün su ile ekstraksiyon sonrası			Piroliz ürününün su ve asit ile yıkanması sonrası elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu için yapılan analizler ve testler								Elementel Analiz (%)				
Örnek veya Ş/C oranı	Piroliz sic. (°C)	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam por hacmi (cm ³ /g)	Ort. por çapı (Å)	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam por hacmi (cm ³ /g)	Ort. por çapı (Å)	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam por hacmi (cm ³ /g)	Ort. por çapı (Å)	Metilen* mavisi sorp. kapasitesi (mg/g)	Bakır** sorp. kap. (meş/g)	C	H	N	S	O***
Cibre	600	2.15	0.0013	192.1	36.1	0.0172	39.1	155.2	0.0861	25.4	175.3	1.494	63.2	4.52	1.08	0.03	25.62
	800	6.91	0.0282	183.6	91.4	0.0941	29.3	315.4	0.2143	24.1	310.2	1.613	65.4	4.34	0.64	0.11	23.76
Şlempe	600	3.43	0.0236	187.2	230.8	0.1369	23.7	869.9	0.4290	20.9	382.9	1.892	67.6	2.34	3.36	0.81	20.27
	800	11.57	0.0393	172.3	952.3	0.4322	20.4	1415.6	0.7126	20.1	575.6	2.150	69.3	2.01	1.95	0.96	19.69
1	400	0.59	0.0017	112.9	9.57	0.0097	40.9	12.9	0.0147	45.6	107.9	1.354	58.8	4.11	3.39	0.10	30.56
	600	4.01	0.0119	118.8	26.45	0.0118	35.7	200.8	0.1093	21.8	196.1	1.606	61.4	2.33	3.20	0.29	28.62
	800	5.23	0.0246	119.2	647.4	0.3379	21.5	661.1	0.3472	20.9	442.5	1.921	58.4	1.56	1.87	0.40	32.41
2	400	0.75	0.0043	214.3	15.34	0.0145	39.9	15.85	0.0174	44.0	144.9	1.417	60.6	4.65	3.17	0.06	28.24
	600	3.02	0.0168	182.7	54.92	0.0526	38.4	498.4	0.2463	22.7	283.3	1.669	63.5	2.38	3.70	0.60	24.72
	800	6.04	0.0253	184.3	720.6	0.3562	20.5	997.2	0.5458	21.9	471.7	1.984	58.6	1.38	1.82	0.47	31.46
3	400	0.74	0.0027	164.1	24.72	0.0246	34.6	18.2	0.0148	32.3	169.5	1.480	60.3	4.55	4.45	0.07	27.18
	600	5.21	0.0245	189.3	62.33	0.0735	31.5	576.2	0.2587	21.0	302.1	1.732	66.8	2.54	4.26	0.79	20.05
	800	8.45	0.0301	191.4	810.4	0.3579	20.8	1075.4	0.5667	21.2	520.8	2.047	64.6	2.27	1.80	0.88	23.26

* 0.2 g maddenin 200 ml 250-1000 mg l-1 konsantrasyonundaki metilen mavisi çözeltileriyle 72 saat süreyle pH 4.8 tampon ortamında çalkalanması sonucu denge konsantrasyonları dikkate alınarak Langmuir izotermi elde edildi ve aktif karbonların metilen mavisi tutma kapasitesi hesaplandı.

** 1 g maddenin 200 ml 10 mM CuCl₂ çözeltisiyle 24 saat süreyle pH 4.8 tampon ortamında çalkalanması sonucu çözeltide yapılan analizden hesaplandı.

*** % Ağırlıkça C,H,N,S değerleri toplamının (100 - %kül) değerinden çıkarılmasıyla hesaplandı.

Tablo 4.3.4. Elde edilen aktif karbona ait diğer bazı özellikler.

Örnek veya Ş/C oranı	Piroliz sıc. (°C)	Kül ⁽¹⁾ (%)	Uçucu Madde ⁽²⁾ (%)	Sabit karbon ⁽³⁾ (%)	pH _{zpc} ⁽⁴⁾	İyot Sayısı ⁽⁵⁾ (mg/g)	Fonksiyonel gruplar ⁽⁶⁾ (meş/g)					Bazık gruplar	Toplam
							Asidik gruplar						
							Karboksilik	Fenolik	Laktonik	Toplam			
1	400	3.04	39.83	57.13	2.75	19.4	1.02	0.39	0.87	2.28	0.81	3.09	
	600	4.16	34.35	61.49		221	0.97	0.26	0.45	1.68	0.55	2.23	
	800	5.36	30.12	64.52		590	0.74	0.28	0.41	1.43	0.38	1.81	
2	400	3.28	31.91	64.81	3.05	31.6	1.34	0.47	0.66	2.47	0.96	3.43	
	600	5.10	28.70	66.20		433	1.13	0.30	0.39	1.82	0.72	2.54	
	800	6.27	25.34	68.39		881	0.61	0.25	0.52	1.38	0.61	1.99	
3	400	3.45	27.91	68.64	3.90	27.2	1.28	0.39	0.73	2.40	1.08	3.48	
	600	5.56	25.58	68.86		513	0.97	0.34	0.39	1.70	0.74	2.44	
	800	7.19	22.54	69.27		968	0.65	0.30	0.27	1.22	0.89	2.11	

⁽¹⁾ Kül tayini: ASTM D 2866-94'e göre yapıldı.

⁽²⁾ Uçucu madde tayini: ASTM D 5832-98'e göre yapıldı.

⁽³⁾ Sabit karbon tayini: Kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılmasıyla bulundu.

⁽⁴⁾ pH_{zpc} tayini: Aktif karbonların değişik pH'lardaki NaCl çözeltilerinde dengelenmesi ve son karışımlarda pH ölçülmesi ile yapıldı (Rivera-Utrilla ve diğ., 2001; Orfao ve diğ., 2006).

⁽⁵⁾ İyot sayısı tayini: ASTM D 4607'ye göre yapıldı.

⁽⁶⁾ Fonksiyonel grupların tayini: Boehm titrasyonu yöntemine göre yapıldı (Boehm, 1994; Boehm, 2002).

Diğer yandan, daha yüksek sıcaklıkta ve daha fazla şlempe kullanılarak daha etkin bir aktif karbon elde edildiği, fonksiyonel grupların miktarlarının düşmesine rağmen ürünlerin metilen mavisi ve bakır sorpsiyonu kapasitelerin daha yüksek olmasından anlaşılmaktadır. Bu durum, belirli bir lignoselülozik kütle başına karışımdaki alkali tuzların fazlalığına ve bunun da aktifleşmeye olumlu yönden katkı yapmasına bağlanabilir. 800°C’de uygulanan piroliz sonunda elde edilen aktif karbonlarda por çapları düşük sıcaklıklarda elde edilenkilerine göre azalırken, por hacimleri örneğin, 400°C’dekine oranla oldukça fazla oranda yükselmiş olarak bulunmuştur. 800°C’de elde edilen aktif karbonların sorpsiyon etkinliğinin göreceli olarak yüksek oluşunda bunun da katkısı olabilir. Ayrıca elde edilen aktif karbonlara ait BET izotermi Ekler’de verilmiştir (Şekil Ek 4.3.13 – 4.3.15).

Ayrıca, gerek çıkış maddeleri olan cibre, konsantre şlempe ve bunların kurutulmuş karışımları (Ş/C=2) ve gerekse bu karışımın çeşitli sıcaklıklarda piroliz ürünleri, suyla yıkanmış ara ürünleri ve asit çözeltisiyle stabilize edilerek elde edilmiş aktif karbonlardaki fonksiyonel grupları incelemek gerekir. Çıkış maddelerinden alınan FTIR spektrumlarının karakteristikleri olarak 3200-3600 cm⁻¹’deki geniş-kuvvetli bandın serbest hidroksit ve H-bağıyla bağlı hidroksitin gerilme titreşimine tekabül eder ki başlıca su ve alkol gibi OH içeren gruplara aittir. Bu bandın piroliz ürünü ve aktif karbonlarda gözlenmemiş oluşu yapıdaki bozunmalar nedeniyle beklenen bir sonuçtur. Cibrenin piroliz ürünü 3650 cm⁻¹ civarında beliren küçük bir pik alkol ve fenol hidroksitinin hidrojen bağına atfedilebilir. Cibrede ve bazı piroliz ürünlerinde 2900-3000 cm⁻¹’de gözlenen pik yüzeydeki metil ve metilen grubundaki C-H titreşimine (Yang ve Lua, 2003) ve aromatik düzlem dışı C-H bükülmesine atfedilebilir. Bu pik piroliz ürünleri ve suyla yıkanmış ara ürünlerde de gözlenebilmesine karşılık aktif karbonlarda çok küçük olarak gözlenmiştir. 1500-1600 cm⁻¹ arasında gözlenen pikler aromatiklerde C=C gerilmesine ait olabilir. Ayrıca, aktif karbon örneklerinin spektrumunda 1600 cm⁻¹’de gözlenen pikin aktif karbonlarda sıklıkla gözlenen aromatik sistemdeki konjuge C=O gerilme titreşimine ait olması muhtemeldir (Park vd., 1997). 1640 ve 1450 cm⁻¹ civarında gözlemlenebilen piklerin amin gibi fonksiyonel gruplar içeren çıkış maddelerinden yapılan karbonlarda amid gruplarına tekabül edebilir (Al-Qodah ve Shawabkah, 2009). Sadece şlempe ve Ş/C=2 karışımlarının pirolizatları ve su ekstraksiyon kalıntılarında 1400 cm⁻¹ civarında gözlemlenen ve karbonil-karbonat veya karboksilik tuzlara ait olması muhtemel vibrasyonel moddaki pik (Attia vd., 2006) asit stabilizasyonundan sonra gözlemlenmemektedir. 1100-1150 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler alkol ve eterde ve hidroksil bağlı gruplarda C-O gerilme titreşimine ait olmuş olabilir (Park

vd., 1997; Attia vd., 2006). Genellikle pirolizat ve onların suyla yıkanmış örneklerinde 900 cm^{-1} bandında gözlenen pik benzen ve türevlerinin düzlem dışı C-H bükülmesine ait olmuş olabilir (Yang ve Lua, 2003)

Diğer taraftan Figueiredo vd. (1999) ile Fanning ve Vannice (1993), karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların belirleme bölgelerini Tablo 4.3.5'deki gibi vermişlerdir. Tablodaki aralıklara uyan ve aktif karbonda bulunması beklenen pikler analizi yapılan örneklerde gözlenmektedir.

Aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için Boehm yöntemiyle gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 4.3.4'de görülmektedir. Değerlerin mukayesesinden anlaşılabacağı gibi, karboksil gruplarının miktarı fenolik ve laktonik grupların miktarına göre daha yüksektir. Aktif karbon eldesinde uygulanan piroliz sıcaklığı yükseldikçe asidik ve bazik fonksiyonel grupların miktarı da azalmaktadır. Oksijenli asidik grupların miktarının düşmesi, aktif karbonların elementel analizlerindeki oksijen miktarının piroliz sıcaklığı artırıldıkça düştüğü sonucu (Tablo 4.3.3) ile uyum halindedir. Figueiredo vd. (1999), termal bozunmayla karbon yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların hangi gazlara bozunduğunu incelemişlerdir. İlgili araştırmada, fenol, karbonil, eter ve kinon gruplarının CO vererek, karboksil ve lakton gruplarının CO_2 vererek ve karboksil anhidrit grubunun ise CO ve CO_2 vererek bozunduğu belirtilmiştir. İnert atmosferde oksijenli bileşikler veren bu bozunmalar bileşimdeki oksijen miktarının azalmasını ve dolayısıyla fonksiyonel grupların miktarındaki azalmaları açıklayabilir.

SEM görüntüleri, piroliz ürünlerinin suyla ve asit çözeltisiyle yıkamayla spesifik yüzey alanlarında giderek bir artma olduğunu, asitle yıkanmış ürünlerde daha bir poröz bir yapının meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum toplam por hacimlerinin ve spesifik yüzey alanlarının artmasından da görülmektedir (Tablo 4.3.3).

Safsızlık olduğu tahmin edilen yerlerden alınan EDX spektrumlarının incelenmesiyle, ilgili piklerdeki değişimler mukayese edilerek, piroliz ürünlerinin su ile yıkanması ile inorganiklerin büyük ölçüde çözündüğünü ve asit çözeltisiyle yıkamayla da neredeyse tamamen çözünerek uzaklaştığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.3.3-4.3.7). Piroliz ürünlerinin su ile ekstrakte edilmesi sonucu elde edilen katı kalıntıların EDX diyagramlarının bazılarının kalsiyum piklerinde büyümeler gözlenmesi, ekstraksiyon sırasında CaCO_3 'ün oluşarak yüzeye çöktüğü tezini destekler mahiyettedir. Bu safsızlıklar asit çözeltisiyle stabilize etme işlemi sonucunda uzaklaşmaktadır. Aktif karbonların EDX analizleri de bu yönde bilgi vermektedir.

Tablo 4.3.5. Karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların IR belirleme bölgeleri (Fanning ve Vannice,1993; Figueiredo vd., 1999)

Fonksiyonel grup	Belirleme bölgeleri (cm ⁻¹)		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
Eterlerdeki C-O (gerilme)	1000-1300		
Alkoller	1049-1276		3200-3640
Fenolik gruplar			
C-OH (gerilme)	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
Karbonatlar; karboksil-karbonat	1100-1500	1590-1600	
C=C aromatik (gerilme)		1585-1600	
Kinonlar		1550-1680	
Karboksilik asit	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktonlar	1160-1370	1675-1790	
Karboksilik anhidrit	980-1300	1740-1880	
C-H (gerilme)			2600-3000

Diğer taraftan, 600°C’de değişik sürelerde piroliz işleminden sonra, standardize şartlarda su ile ekstraksiyon ve takiben asit çözeltisiyle stabilizasyon işlemleri gerçekleştirilerek piroliz süresinin etkileri araştırılmıştır (Tablo 4.3.6). Bu sonuçlara göre piroliz süresi 120 dakikaya kadar artırılmakla elde edilen aktif karbonun, ortalama por çapı neredeyse sabit kalırken, spesifik yüzeyi ve toplam por hacmi artmakta, daha uzun sürelerde bu değerler de sabit kalmaktadır. Ekstraktlardaki organik maddelerin miktarının bir ölçüsü olan oksitlenebilirlik değerleri de piroliz süresi uzadıkça düşmektedir. 120 dakikalık piroliz süresi sonunda ekstrakttaki oksitlenebilirlik değerinin yaklaşık 600 mg-O₂/l değerlerinde olması, yukarıda ifade edilen durumla birlikte değerlendirildiğinde, 600°C için, 120 dakikalık bir piroliz süresinin potasyum ekstraksiyonu ve çözeltinin safsızlıklarının az oluşu açısından iyi olduğu sonucunu vermektedir.

Önceki tüm deneylerde standart bir şekilde 120 dakika sürdürülen bir su ile ekstraksiyon süresi uygulanmıştı. Bir seri deneyle de, su ile ekstraksiyon süresi araştırılmıştır. Bu amaçla Ş/C oranı 2 olarak hazırlanan karışımlar önceki tüm deneylerde olduğu gibi pirolize hazırlandıktan sonra, 600°C’de 120 dakika süreyle piroliz gerçekleştirilmiş ve 200 mesh altına öğütülen örnekler değişik sürelerle su ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Su/katı oranı 10 olacak şekilde gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri sonucunda elde edilen potasyum ekstraksiyon verimleri ile ortama geçen sodyum ve kalsiyum değerleri ve pH ölçümleri Tablo 4.3.7’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre 60 dakika sürdürülen su ekstraksiyonuyla %

90'ın üzerinde bir potasyum ekstraksiyon verimi elde edilebilmekte ve ölçülen ekstrakt pH'ları 13 ün üzerinde olmaktadır.

Piroliz ürününden potasyumun ekstraksiyonuna sıvı/katı oranının etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları Tablo 4.3.8'de verilmiştir. Sıvı/katı oranı azaldıkça bir ekstraksiyonda çözeltiliye alınabilen miktarlar düşmektedir. pH ise daha yüksek olmaktadır.

Bir seri deneyle potasyum kazanılmasına ekstraksiyon sayısının etkisi araştırıldı. Bu amaçla önceki deneylerdeki şartlarda gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde elde edilen ürünler, ekstraksiyona tabi tutulduktan sonra, ele geçen katı maddeler tekrar aynı miktar suyla ve aynı şartlarda ardışık ekstraksiyona tabi tutuldu. Bu işlem dört defa arka arkaya gerçekleştirildi.

Sıcaklık değiştirilerek gerçekleştirilen deneylerde ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlendi.

Tablo 4.3.6. Piroliz süresine ilişkin çalışmanın sonuçları (Ekstraksiyonda kullanılan piroliz ürünü: -200 mesh, 10 g; su miktarı: 100 ml; Ekstraksiyon sıcaklığı, 25°C; Ekstraksiyon süresi, 120 dakika).

Ş/C oranı	Piroliz Sıc. (°C)	Piroliz süresi (dk)	Pir. Ür. ağırlığı (g)	Pir. Ür. su ile ekstr. sonrası ağı. (kurutulmuş örnekte)(g)	Su eks. bakiyesi ürünün asit ile yıkama sonrası ağırlığı (yıkamış ve kurutulmuş örnekte)(g)	Potasyum ekstr. (%)	Ekstraktta geçen sodyum (%)	Ekstraktta geçen kalsiyum (%)	Ekstraktta oksitl. (mgO ₂ /l)	Ekstrakt pH'sı	Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam por hacmi (cm ³ /g)	Ortalama por çapı (Å)
2	600	15	7.83	6.07	4.11	89.9	87.4	65.1	2529	12.9	183	0.1305	21.1
		30	7.33	4.90	4.06	92.3	89.7	47.4	1451	13.2	204	0.1402	21.4
		45	6.64	4.85	4.02	93.2	90.6	51.2	1096	13.0	257	0.1456	21.3
		60	6.80	4.81	3.98	93.4	91.2	40.1	955	13.3	310	0.1534	20.8
		90	6.16	4.77	3.96	93.3	90.8	24.6	625	13.5	420	0.1645	21.9
		120	6.01	4.47	4.24	93.6	91.2	16.7	582	13.1	498	0.2463	22.7
		240	5.76	4.55	3.78	93.0	90.2	18.5	605	13.3	480	0.2455	21.6
		360	4.46	4.41	3.66	93.4	91.9	13.0	554	13.4	495	0.2463	22.2

Tablo 4.3.7. Su ile ekstraksiyon süresine ilişkin çalışmanın sonuçları (Ekstraksiyonda kullanılan piroliz ürünü: -200 mesh, 10 g; su miktarı: 100 ml; Ekstraksiyon sıc., 25°C).

Ş/C oranı	Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz süresi (dk)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Potasyum Ekstraksiyonu (%)	Ekstrakta geçen sodyum (%)	Ekstrakta geçen kalsiyum (%)	Ekstrakt pH'sı
2	600	120	15	57.6	45.4	24.9	12.1
			30	79.7	62.7	31.2	12.6
			45	88.4	74.6	19.8	12.8
			60	90.6	88.2	21.6	13.2
			90	92.8	90.3	15.4	13.1
			120	93.6	91.2	16.7	13.3
			180	92.7	91.8	20.3	13.4
			240	93.2	91.5	17.8	13.3

Tablo 4.3.8. Su ile ekstraksiyonda sıvı/katı oranının etkisine ilişkin çalışmanın sonuçları (Ekstraksiyonda kullanılan piroliz ürünü: -200 mesh, 10 g, Değişen su miktarı, Ekstraksiyon sıc., 25°C)

Ş/C oranı	Piroliz Sıc. (°C)	Piroliz süresi (dk)	Ekstr. süresi (dk)	Su/Piroliz ürünü oranı (ml/g)	Potasyum Ekstr. (%)	Ekstrakta geçen sodyum (%)	Ekstrakta geçen kalsiyum (%)	Ekstrakt pH'sı
2	600	120	60	20	94.1	90.2	25.7	13.1
			60	15	93.0	88.5	20.4	13.1
			60	10	90.6	88.2	21.6	13.2
			60	5	64.5	58.8	15.4	13.5
			60	3	47.9	41.7	10.1	>13.5

Ekstraktlarda yapılan analizler sonucunda kümülatif % ekstraksiyon değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.3.9'da görülmektedir. Sonuçlardan anlaşılabileceği gibi, dört ekstraksiyon sonunda potasyumun yaklaşık % 98'i kazanılabilmektedir. Dört ekstraksiyon sonunda çıkış maddesi bazında sodyumun yaklaşık % 96'ü kalsiyumun % 22.5' i kümülatif olarak ekstrakte edilmiş olmaktadır.

Tablo 4.3.9. Ardışık ekstraksiyon çalışmasının sonuçları (Ekstraksiyonda kullanılan piroliz ürünü: -200 mesh, 10 g, ilk ekstraksiyonda ve takibeden ardışık ekstraksiyonlarda kullanılan su miktarı her defasında 100 ml)

Ş/C Oranı	Piroliz sıc. (°C)	Piroliz süresi (dk)	Ekstr. süresi (dk)	Ekstr. sayısı	Potasyum Ekstr. (Küm., %)	Ekstrakta geçen sodyum (Küm., %)	Ekstrakta geçen kalsiyum (Küm., %)	Ekstrakt pH'sı
2	600	120	60	1	90.6	88.2	21.6	13.2
			60	2	95.2	92.3	22.1	12.7
			60	3	97.3	95.2	22.5	12.2
			60	4	98.1	96.3	22.5	11.8

Ekstraksiyon sayısı arttıkça elde edilen yeni çözeltilerde, beklenildiği üzere, ölçülen pH'lar daha düşük olmaktadır. Dördüncü ekstraktta bu değer 11.8 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, potasyumun neredeyse tamamı çözeltiliye alınabilmektedir. Tabiidir ki pratikte ters akımlı batarya sistemi uygulanarak potasyumun daha derişik olarak büyük bir yüzde ile çözeltiliye alınabilmesi mümkün olabilir.

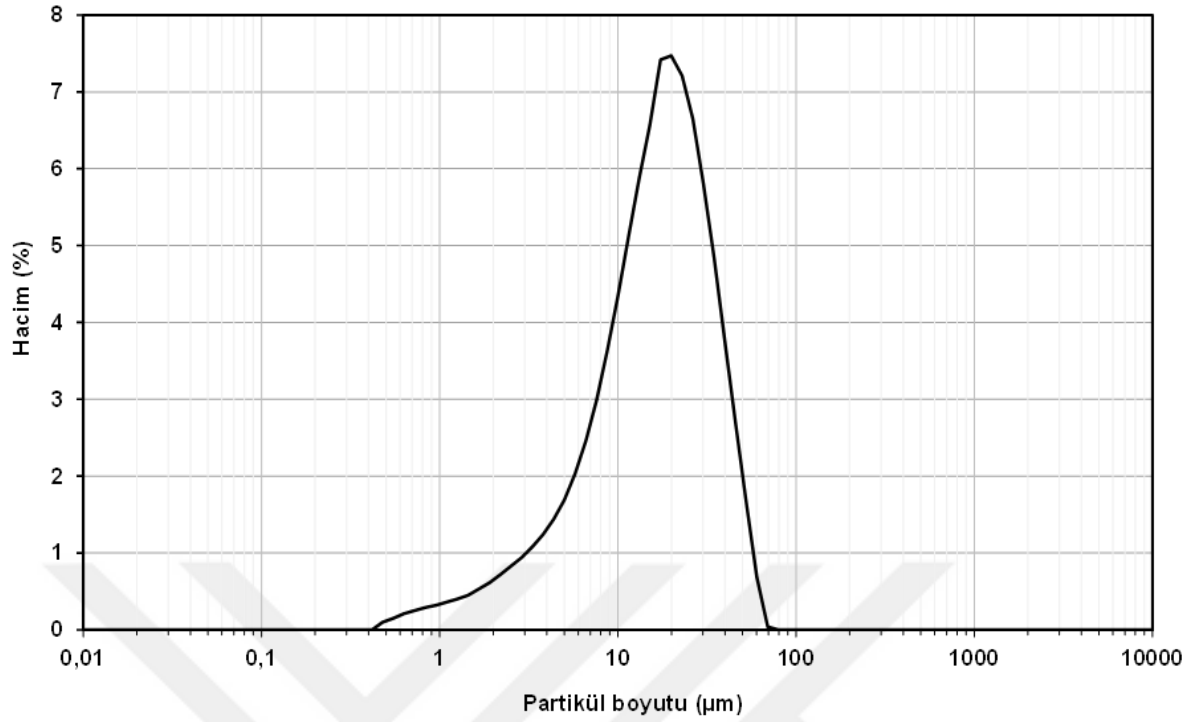
Bunu araştırmak üzere de, bir seri deney gerçekleştirilerek, su yerine elde edilen ekstraktın yeni bir piroliz ürünü ile temas ettirilerek daha derişik potasyum çözeltilerinin elde edilebilmesi araştırıldı. Bu amaçla 10 ardışık deney gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 4.3.10'da verilmiştir. Buna göre, su ile yapılan ilk ekstraksiyonda elde edilen I. ekstraktta potasyum konsantrasyonu yaklaşık 15 g/l olurken, ekstraktın her defasında yeni bir piroliz ürünü ile temas ettirilerek, 10. ekstraksiyon sonunda potasyum konsantrasyonu yaklaşık 73 g/l ye kadar yükseltilebilmektedir. Ancak ekstraksiyon sayısı arttıkça kademeler bazında ekstraksiyon verimi düşmektedir. Yukarıda da belirtildiği üzere bu durum uygulamada ters akımlı batarya sisteminde veya daha iyisi sürekli ekstraksiyonla en verimli bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Bu kısmın sonucu olarak, şlempe-cibre karışımının $\text{\$/C} = 2$ oranında hazırlanarak mümkün mertebe kurutulduktan sonra, 600°C'de 120 dakika süreyle pirolize tabi tutulması sonunda, 200 mesh'e öğütülerek su ile su/piroliz ürünü oranı 10 olacak şekilde 60 dakika süreyle oda sıcaklığında ekstraksiyona tabi tutulmasının potasyum kazanılması yönünden iyi sonuç verdiği söylenebilir. Ekstraksiyon kalıntısının asit çözeltilisi ile stabilize edilmesiyle elde edilen aktif karbonun bazı özellikleri Şekil 4.3.13-4.3.14 ve Tablo 4.3.11'de verilmiştir.

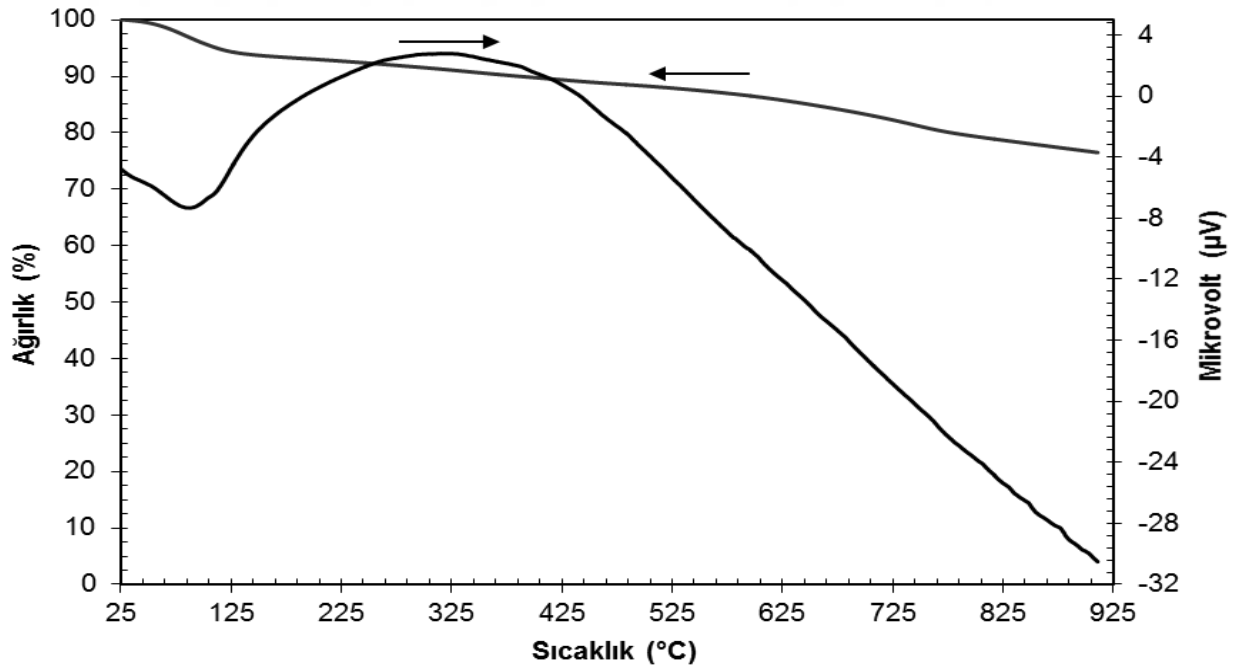
Tablo 4.3.10. Piroliz ürününün ekstrakt kullanılarak yapılan ardışık ekstraksiyon çalışması sonuçları (Ekstraksiyonda kullanılan piroliz ürününün elde edilme şartları: $\text{\$/C}$ oranı 2, piroliz süresi 120 dk) (Piroliz ürünü: -200 mesh)(Ekstraksiyon sıcaklığı: 25°C)

Ekstr. sayısı	Ekstraksiyonda kullanılan su veya çözelti (ml)	Ekstraksiyonda kullanılan piroliz ürünü (g)	Elde edilen çözelti (ml)	Analiz için alınan örnek (ml)	Bir sonraki ekstraksiyona devreden çözelti (ml)	Elde edilen çözeltide K kons. (g/l)	Elde edilen çözeltide Na kons. (g/l)	pH
1	100 (su)	10	97.2	0.1	97.1 (çöz. 1)	15.52	3.04	13.2
2	97.1 (çöz. 1)	9.71	94.4	0.1	94.3 (çöz. 2)	27.33	5.02	pH>13.5
3	94.3 (çöz. 2)	9.43	91.6	0.1	91.5 (çöz. 3)	37.17	6.16	*
4	91.5 (çöz. 3)	9.15	88.9	0.1	88.8 (çöz. 4)	45.76	7.41	*
5	88.8 (çöz. 4)	8.85	86.3	0.1	86.2 (çöz. 5)	52.80	8.96	*
6	86.2 (çöz. 5)	8.62	83.9	0.1	83.8 (çöz. 6)	58.37	9.70	*
7	83.8 (çöz. 6)	8.38	81.5	0.1	81.4 (çöz. 7)	63.22	10.29	*
8	81.4 (çöz. 7)	8.14	79.4	0.1	79.3 (çöz. 8)	67.19	11.16	*
9	79.3 (çöz. 8)	7.93	77.4	0.1	77.3 (çöz. 9)	70.22	11.83	*
10	77.3 (çöz. 9)	7.73	75.5	0.1	75.4 (çöz. 10)	72.83	12.44	*

*ölçülmedi



Şekil 4.3.13. Elde edilen aktif karbonun partikül boyut dağılımı (Piroliz şartları : $S/C=2$, Piroliz sıcaklığı: 600°C , Piroliz süresi : 120 dakika, Ekstraksiyon şartları : sıvı/katı oranı = 10, Ekst. Süresi : 60 dakika, Asit ile stabilizasyon : 2N HCl, sıvı/katı oranı = 10, oda sıcaklığı).



Şekil 4.3.14. Elde edilen aktif karbonun TG/DTA diyagramı (Piroliz şartları : $S/C=2$, Piroliz sıcaklığı: 600°C , Piroliz süresi : 120 dakika, Ekstraksiyon şartları : sıvı/katı oranı = 10, Ekst. Süresi : 60 dakika, Asit ile stabilizasyon : 2N HCl, sıvı/katı oranı = 10, oda sıcaklığı).

Tablo 4.3.11. Elde edilen aktif karbonun özellikleri (Piroliz şartları : $\text{Ş/C} = 2$, Piroliz sıcaklığı : 600°C , Piroliz süresi : 120 dakika, Ekstraksiyon şartları : sıvı/katı oranı = 10, Ekst. Süresi : 60 dakika, Asit ile stabilizasyon : 2N HCl, sıvı/katı oranı = 10, oda sıcaklığı).

Özellik	Değer			
Görünür yoğunluk (g/cm ³)	0.7814			
Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	1.7223			
BET yüzey alanı (Mikro+Mezo)(m ² /g)	498.4			
Mikropor yüzey alanı (m ² /g)	379.1			
Mezopor yüzey alanı (m ² /g)	119.3			
Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	658.2			
¹ Por hacmi (Mikro+Mezo)(cm ³ /g)	0.2463			
Mikropor hacmi (cm ³ /g)	0.1757			
Mezopor hacmi (cm ³ /g)	0.0706			
² Por çapı (Å)	22.7			
Partikül boyutu [Ağırlıklı ortalama(D[4,3]), µm]	19.489			
Partikül boyutu [d(0.1), µm]	4.398			
Partikül boyutu [d(0.5), µm]	16.820			
Partikül boyutu [d(0.9), µm]	38.417			
Kül (%)	5.1			
Uçucu madde (%)	28.70			
Sabit karbon (%)	66.20			
İyot Sayısı	433			
Metilen mavisi sorpsiyon kapasitesi (mg/g)	283.3			
Bakır sorpsiyon kapasitesi (meş/g)	1.669			
pH _{zpc}	3.05			
Elementel analiz				
<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>	<u>O</u>
63.5	2.38	3.70	0.60	24.72
Fonksiyonel gruplar (meş/g)				
Asidik gruplar				Bazik gruplar
<u>Karboksilik</u>	<u>Fenolik</u>	<u>Laktonik</u>	<u>Toplam</u>	
1.13	0.30	0.39	1.82	0.72

¹ 1278 Å 'dan küçük toplam por hacmi

² Adsorpsiyon ortalama por çapı, (4V/ A, BET)

4.4. Potasyum-struvit Elde Edilmesi

Literatürde çözelti ortamında struvit ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çöktürülmesine ilişkin çok fazla bilgi bulunmaktadır. Potasyum-struvit ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) elde edilmesine ilişkin sınırlı bilgi mevcuttur. Bunların ekserisi patent çalışmasıdır. Ancak, bu iki bileşiğin gerek kimyasal ve gerekse fizikokimyasal özellikleri birbirine çok benzemektedir. Struvitlerin çöktürülmesinin nötral-alkali ortamda yapılması önemli bir husustur.

4.4.1. Stok Ekstraktın Hazırlanması

Şekil 3.5.1’de verilen prosedür uyarınca, I. ekstraksiyonda elde edilen ekstrakt yeniden çözücü olarak kullanılarak, iki kademeli ekstraksiyon sonunda potasyum içerikli çözelti elde edildi. Bu çözeltinin bir kısmı, buharlaştırma işlemine tabi tutularak, potasyum konsantrasyonu 2M olacak şekilde deriştirildi. Potasyum içerikli bu çözeltiler sırasıyla **ekstrakt** ve **konsantre ekstrakt** olarak adlandırıldı. Ekstraktın ve konsantre ekstraktın bileşimleri Tablo 4.4.1 ve Tablo 4.4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.4.1. Piroliz ürününden Şekil 3.5.1’deki şemaya göre uygulanan işlemle potasyum ekstraksiyonuna ilişkin sonuçlar ve ekstraktın bileşimi.

Özellik	Değer
Ekstrakte edilen K^+ (%)	94.55
Çözeltiye geçen Na^+ (%)	90.91
Çözeltiye geçen Ca^{2+} (%)	21.45
Ekstrakttaki K^+ kons. (g/l)	16.30
Ekstrakttaki Na^+ kons. (g/l)	3.24
Ekstrakttaki Ca^{2+} kons. (g/l)	0.27
Çözelti yoğunluğu (g/cm^3)	1.063
Çözelti pH’sı	>13.5
Çözelti alkalitesi *(g OH^- /l)	4.233

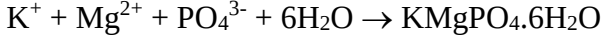
*Fenolftalein indikatörlüğünde 0.1N HCl ile titrasyon sonucuna göre hesaplandı.

Tablo 4.4.2. Konsantre ekstraktın bileşimi.

Özellik	Değer
Ekstrakttaki K^+ kons. (g/l)	78.20 (2M)
Ekstrakttaki Na^+ kons. (g/l)	15.54
Ekstrakttaki Ca^{2+} kons. (g/l)	1.30

4.4.2. Potasyum-struvitin Çöktürülmesi ve Özellikleri

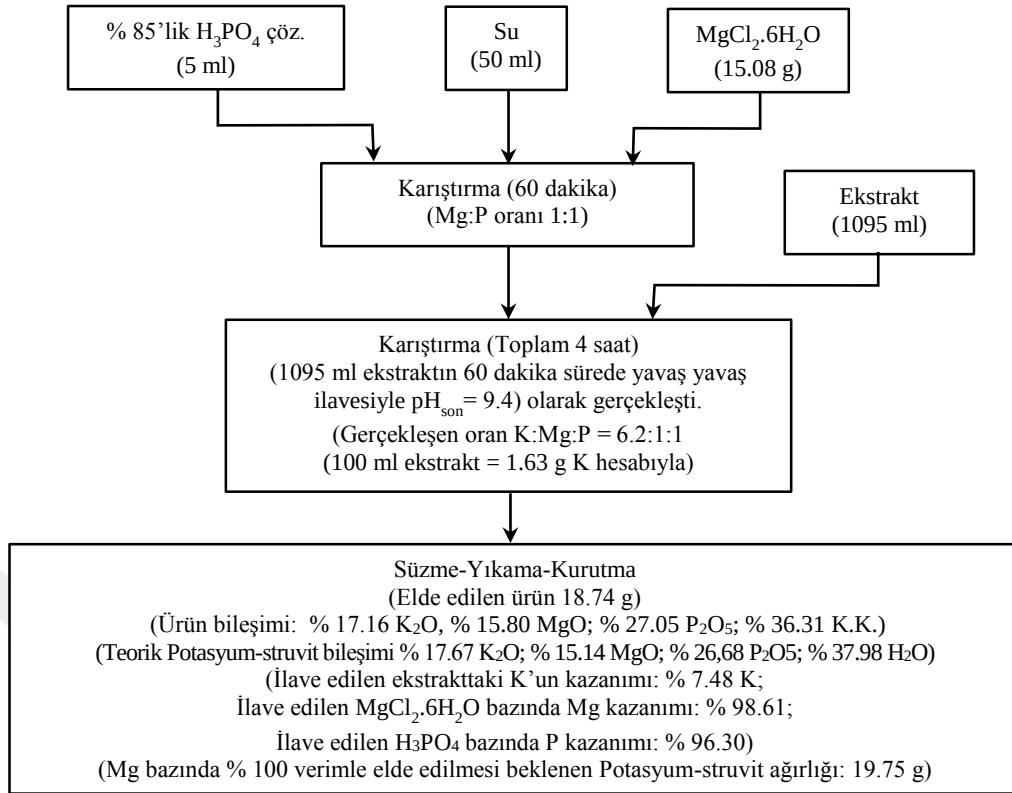
Potasyum-struvitin elde edilmesi reaksiyon eşitliği aşağıdaki gibi temsil edilebilir.



Birinci etap çalışmada, kullanılacak fosfat çıkış maddesi olarak fosforik asit, magnezyum çıkış maddesi olarak da $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ belirlenmiştir. Struvit çöktürme pH'sının önemli bir parametre olduğu bilinmektedir ve literatürde amonyum ve potasyum struvitlerin çöktürülmesi için uygun pH'nın 9 civarında olduğu belirtilmektedir. Buna göre yukarıdaki reaksiyon eşitliği uyarınca ve H_3PO_4 çözeltisi- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ile hazırlanan karışımın (Mg:P = 1:1) pH'sı çok düşük olduğundan ekstrakt kullanılarak pH'nın 9 civarına çıkarılması oransal olarak fazla miktar ekstrakta ihtiyaç göstermekte ve bu durumda örneğin pH=9.4 için K:Mg:P oranı yaklaşık olarak 6.2:1:1 olmaktadır. Bu şartlardaki deneyde elde edilen çökelti su ile yıkandı, 40°C'de kurutuldu ve elde edilen üründe XRD analizi yapıldı. Oluşan üründe yapılan yapı belirlenmesi ile ürünün $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ içerdiği tespit edildi. Tartımı belirlenen üründe yapılan kimyasal analizde elde edilen değerler teorik potasyum-struvit ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$) bileşimine çok yakın olarak bulundu. Ancak bu deneyler sonunda elde edilen maddenin potasyum bileşimi dikkate alınarak, çöktürmede kullanılan potasyum temelinde hesaplanan verimi çok düşük olarak tespit edildi. Birinci etap çalışmanın akış şeması Şekil 4.4.1'de verilmiştir. Bu şemada içeriğinde, deneyde elde edilen sonuçlar da görülmektedir.

Bu deneylerden çıkarılan sonuç, çıkış maddesi olarak H_3PO_4 ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanıldığında 9.5 civarında bir pH'yı sağlamak üzere kullanılması gereken ekstrakt miktarı fazla olduğundan, elde edilen potasyum-struvit safa yakın olmasına karşılık, ekstrakttaki potasyumun ancak % 7.5'i çökeltiye alınabilmekte, gerisi çözeltide kalmaktadır. Geri kalan bu çözeltinin alkalitesi düşük olduğundan ikinci bir defa aynı prosedürle struvit çöktürülmesinde kullanılabilmesi için ekstra bir baz ilavesi gerekir.

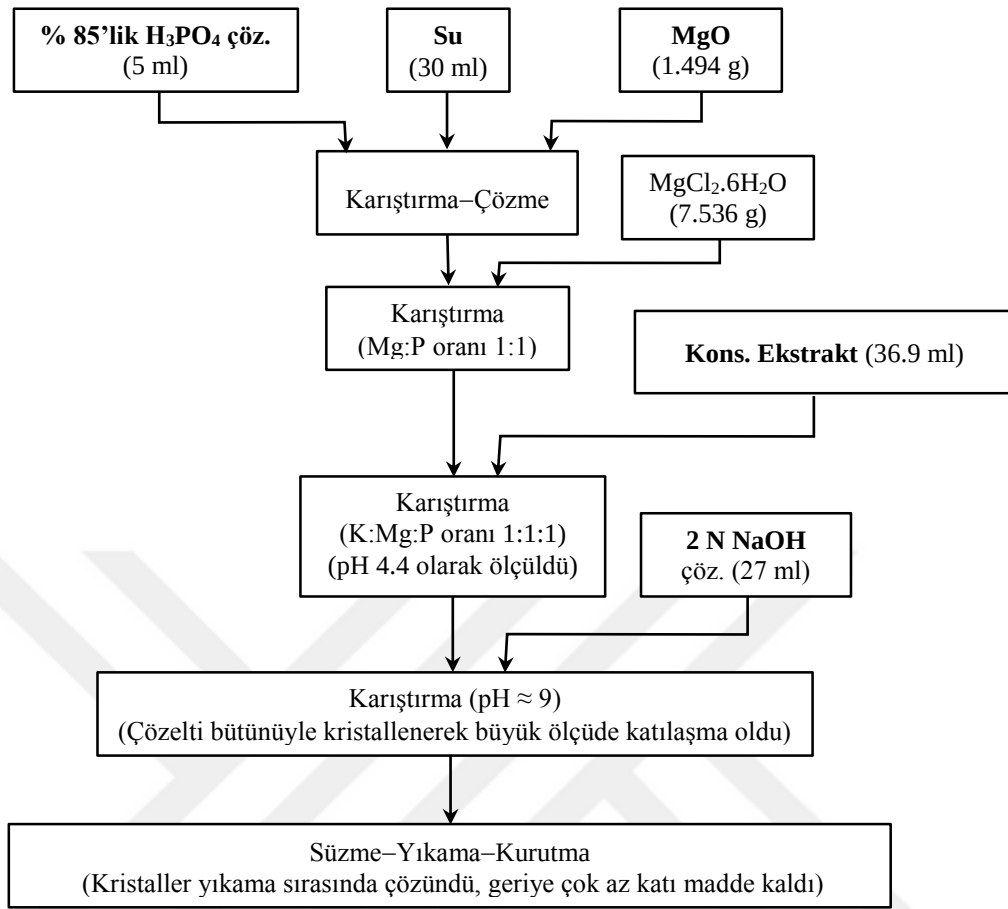
İkinci etap çalışmada, kullanılan H_3PO_4 çözeltisinin asiditesini, bir baz olan MgO ile kısmen azaltmak için, magnezyum bileşeni olarak MgO- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çiftini kullanmak suretiyle, pH'yı daha az ekstrakt kullanarak istenen pH'ya çıkarılabilme mümkün olur düşüncesiyle bir seri deney gerçekleştirildi. Bu deneylerde, magnezyum bileşeni olarak kısmen MgO kullanılmasına rağmen K:Mg:P = 1:1:1 şartı sağlandığında son pH 4.4 olarak ölçüldü ve karışım pH'sını 9 civarına yükseltmek üzere 2N NaOH çözeltisi kullanıldı. Deneylerin akış şeması Şekil 4.4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.4.1. Birinci etap çalışmanın akış şeması ve sonuçları.

Konsantre ekstrakt kullanılarak Şekil 4.4.2'ye göre gerçekleştirilen deneylerin sonucunda Na_3PO_4 kristallendi ve kristaller bütün kütleyi kapladı. Oluşan hacimli ürün su ile yıkamaya tabi tutuldu. Yıkama sonunda çökelti kütlesindeki aşırı azalma ve yıkama suyu analizleri oluşan ürünün büyük oranda Na_3PO_4 içerdiğini göstermiştir. Yıkama sonucunda geriye çok az miktarda çözünmeyen bir kısım kalmış olup, bu deneyler belirtilen şartlarda yapıldığında, pH ayarlamasının da NaOH çözeltisiyle yapılması takdirinde aşırı doygun bir ortam meydana geldiğini ortaya koymuştur. Bu deneylerden sonra, fosfat bileşeni olarak fosforik asidin asiditesinin fazla olduğu düşüncesiyle ve yerine Na_2HPO_4 veya NaH_2PO_4 kullanılarak benzer deneyler yapılmış ve konsantre ekstrakt ilavesiyle pH yükseltilmiş ve yine Na_3PO_4 kristallenmesi meydana gelmiştir. Böylece toplam tuz konsantrasyonu yüksek olan ortama aşırı oranda sodyum ekleyen herhangi bir alternatif denenmemesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Zira her halükarda Na_3PO_4 kristallenmesi olmaktadır. Bunu bertaraf etmenin bir yolu seyreltik ortamda çalışmak olabilir. Buna ilişkin sistematik deneyler daha sonra yapılacaktır.

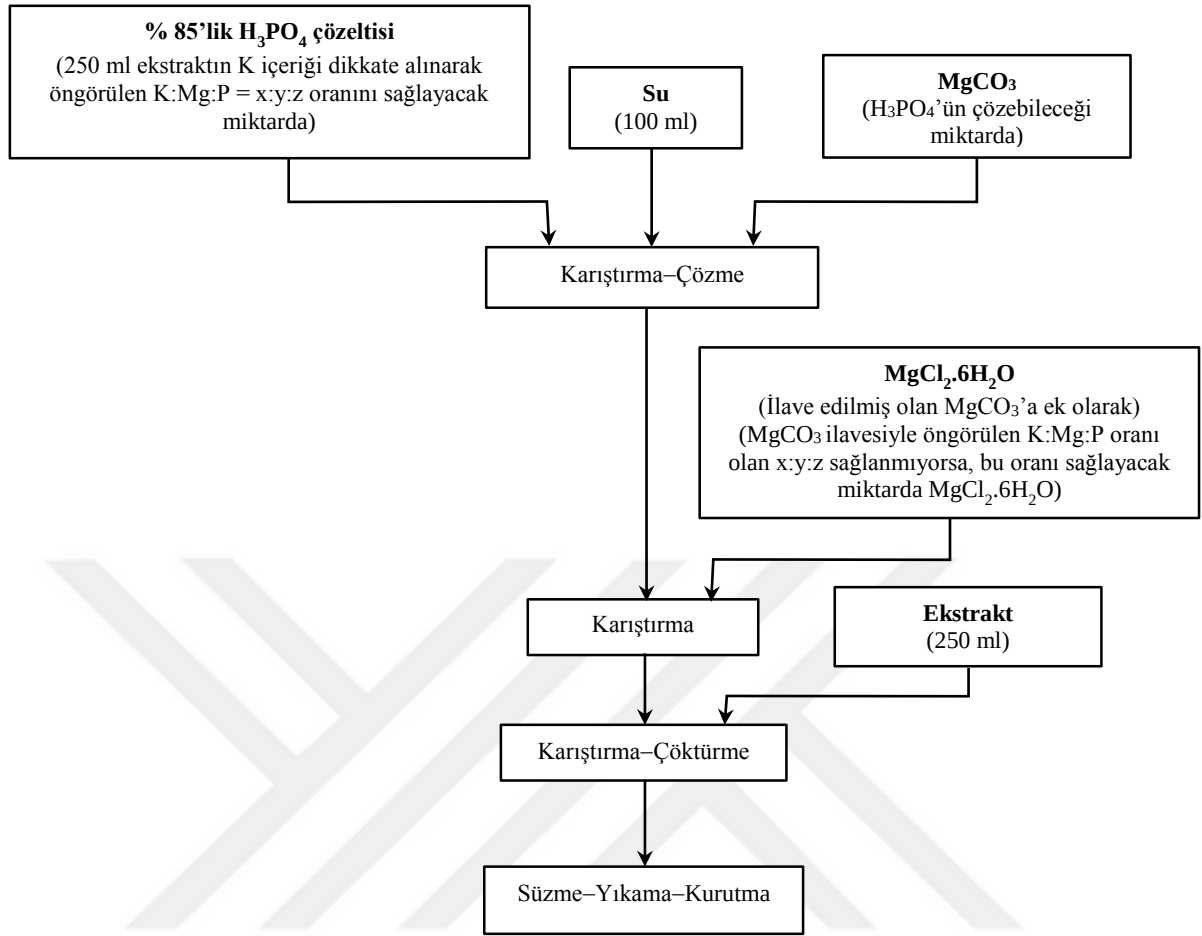
Üçüncü etap çalışma, çözünürlüğü MgO 'e göre nispeten fazla olan MgCO_3 kullanılarak yapıldı. Bu deneyler magnezyum bileşeni olarak MgCO_3 – $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ çiftini kullanmak



Şekil 4.4.2. İkinci etap çalışmanın akış şeması ve sonuçları.

suretiyle, ancak NaOH çözeltisi kullanılmadan, belirli miktarda ekstrakt kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 4.4.3).

Deneylerin herbiri 250 ml ekstraktan çıkılacak şekilde tasarlandı ve gerekli diğer maddeler 250 ml ekstrakt çözeltisindeki potasyum miktarı dikkate alınarak hesaplandı ve kullanıldı. Bu çalışmada önce, H₃PO₄, MgCO₃ ve MgCl₂.6H₂O kullanılarak P:Mg = x:y olacak şekilde hazırlanan ilk karışıma 250 ml ekstraktın kullanılmasıyla, oluşan farklı K:Mg:P = x:y:z oranları ve oluşan farklı pH'lar da dikkate alınarak potasyum-struvit çöktürme deneyleri gerçekleştirildi. Bunun için önce gerekli oranı sağlamak üzere öngörülen miktarda H₃PO₄ alındı ve 100 ml su ilave edildi. H₃PO₄'in çözebileceği miktarda MgCO₃ ilave edilerek yaklaşık 60 dakika sürede çözüldü ve gaz çıkışının bitmesi beklendi. Elde edilen çözeltiye öngörülen K:Mg:P oranı için hesaplanan miktarda MgCl₂.6H₂O ilave edildi. Daha sonra 250 ml ekstrakt çözeltisi yaklaşık 1 saatte damla damla ilave edilerek



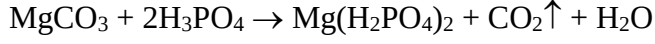
Şekil 4.4.3. Üçüncü etap çalışmanın akış şeması.

karıştırıldı. Ekstrakt ilavesi bittikten sonra 4 saat daha karıştırmaya devam edildi. Elde edilen çökeltiler süzüldü, yıkandı ve 40°C’de yaklaşık 24 saat süreyle kurutuldu.

Deney şartları, elde edilen ürünlerdeki kimyasal analiz sonuçları ve potasyum kazanım değerleri Tablo 4.4.1’de verilmiştir. Katı ürünlerde XRD, FTIR analizleri yapıldı, SEM görüntüleri alındı ve bu görüntülerde safsızlık olduğu düşünülen bölgelerden EDX spektrumları alındı. Katı ürünlerde yapılan FTIR analizleri Şekil 4.4.4 - 4.4.12’de, XRD analizleri ise Şekil 4.4.13 - 4.4.21’de görülmektedir. Bu şekillerdeki numaralar Tablo 4.4.1’de numaraları verilen deneyleri temsil etmektedir. Bu deneylerde elde edilen katı maddelerin iki farklı büyütmeyle elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.4.22 - 4.4.24’de ve bu katı maddelerin SEM-EDX spektrumları Şekil 4.4.25 - 4.4.27’de verilmiştir. 6 nolu deneyde elde edilen katı ürünün TG/DTA diyagramı ve partikül boyut dağılımı sırasıyla Şekil 4.4.28 ve Şekil 4.4.29’da görülmektedir.

Tablo 4.4.1’de özetlenen 3. Etap çalışmanın deney sonuçları irdelenirse aşağıdaki tartışma yapılabilir.

H₃PO₄ ile MgCO₃ ün reaksiyonu sonucunda muhtemelen



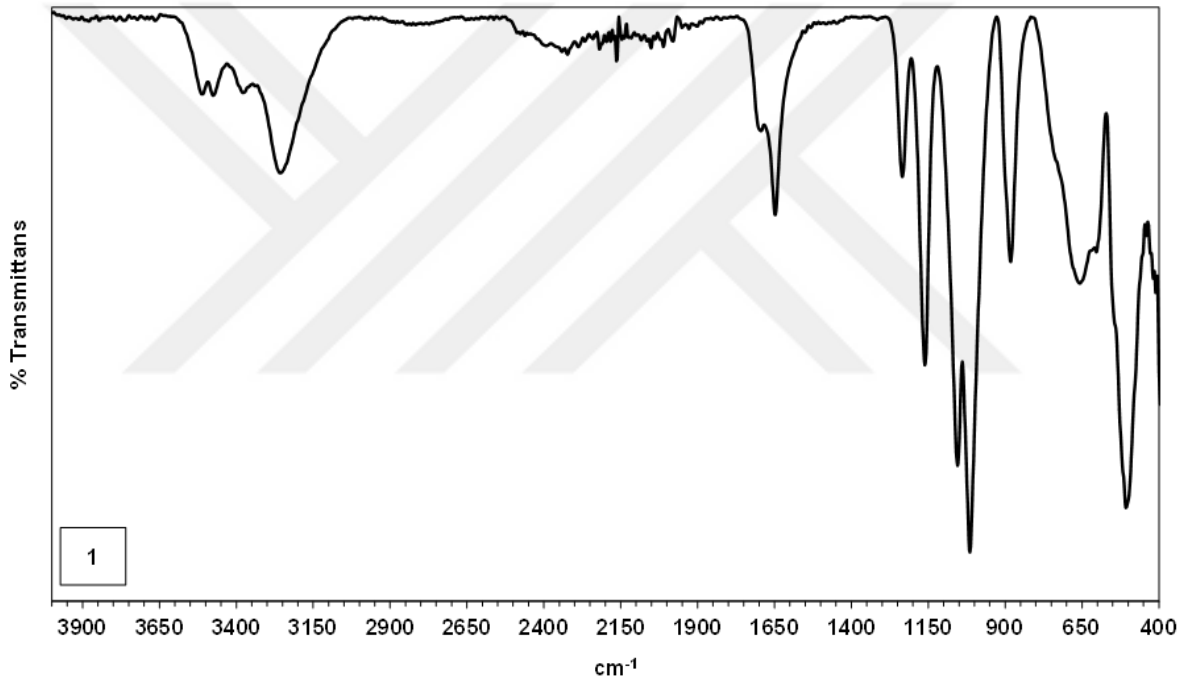
reaksiyonuna göre çözünür tipten bir asidik tuz oluşmaktadır. 250 ml ekstrakt temelinde düşünülerek reaksiyon stokiometrisine uygun miktarda H₃PO₄’den başlanarak gerekli MgCO₃ kullanılmak suretiyle yapılan ilk karışımı hazırlama işleminde,

Tablo 4.4.1. Üçüncü etap çalışmanın sonuçları (Şekil 4.4.3’e göre yapılan deneylerde 250 ml ekstrakt ve belirtilen oranlara tekabül eden H₃PO₄, MgCO₃ ve MgCl₂.6H₂O kullanılmıştır) (250 ml ekstrakt = 4.075 g K).

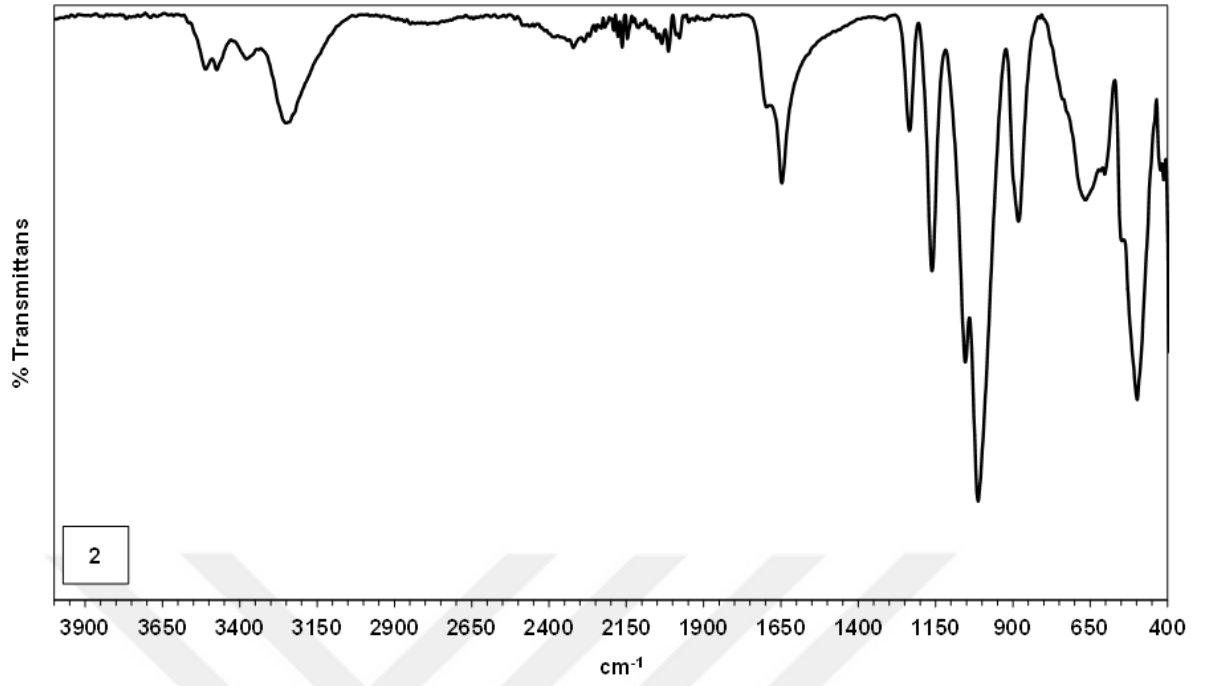
Deney no	K:Mg:P oranı			Çöktürme işleminde son pH	250 ml ekstraktan elde edilen ürün (40°C’de kurutulmuş)	Ürün bileşimi				K kazanımı (%)
	Mg	P	K			K ₂ O (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	K.K. (%) (400°C’de)*	
1	1	1	1	4.44	14.9	0.33	21.92	39.36	36.86	1.21
2	1	1	1.5	6.12	10.65	3.01	20.25	34.25	44.92	6.53
3	1	1	2	6.43	8.50	4.63	22.05	38.27	36.17	8.01
4	1	1	2.5	7.40	8.93	15.97	17.94	29.06	35.66	29.04
5	1	1	3	8.83	8.73	16.56	16.42	28.10	37.91	29.44
6	1	1	3.5	9.15	9.18	16.95	16.55	27.70	37.85	31.69
7	1	1	4	9.35	9.05	17.07	16.29	26.95	36.56	31.46
8	1	1.5	1	3.75	2.95	0.54	23.19	41.78	38.21	0.39
9	1	1.5	1.5	4.55	6.05	0.05	24.46	39.88	32.49	**
10	1	1.5	2	5.45	7.65	0.04	21.27	42.98	33.12	**
11	1	2	1	2.05	-	-	-	-	-	-
12	1	2	1.5	2.88	-	-	-	-	-	-
13	1	2	2	3.44	-	-	-	-	-	-
14	1.5	1	1	3.81	5.90	0.28	19.95	43.06	39.15	0.34
15	1.5	1	1.5	5.15	12.93	0.31	21.13	39.96	35.84	0.82
16	1.5	1	2	6.52	5.65	0.40	18.56	42.13	40.06	0.46
17	2	1	1	4.18	12.63	0.27	23.05	41.77	39.12	0.69
18	2	1	1.5	6.70	6.05	1.36	24.56	38.21	36.07	0.44
19	2	1	2	6.41	6.03	1.91	23.75	37.15	38.56	2.34
20	1.5	1.5	1	4.27	11.35	0.37	21.97	39.15	41.16	1.67
21	1.5	1.5	2	5.88	11.95	0.07	21.61	40.06	38.10	**
22	2	2	1	3.44	13.10	0.15	22.75	39.33	40.46	0.40
23	2	2	1.5	3.70	14.23	0.33	21.15	38.54	36.94	0.86

*Kristal suyunun tamamen uzaklaştığı sıcaklık. **Çok küçük değerler olduğundan verilmedi.

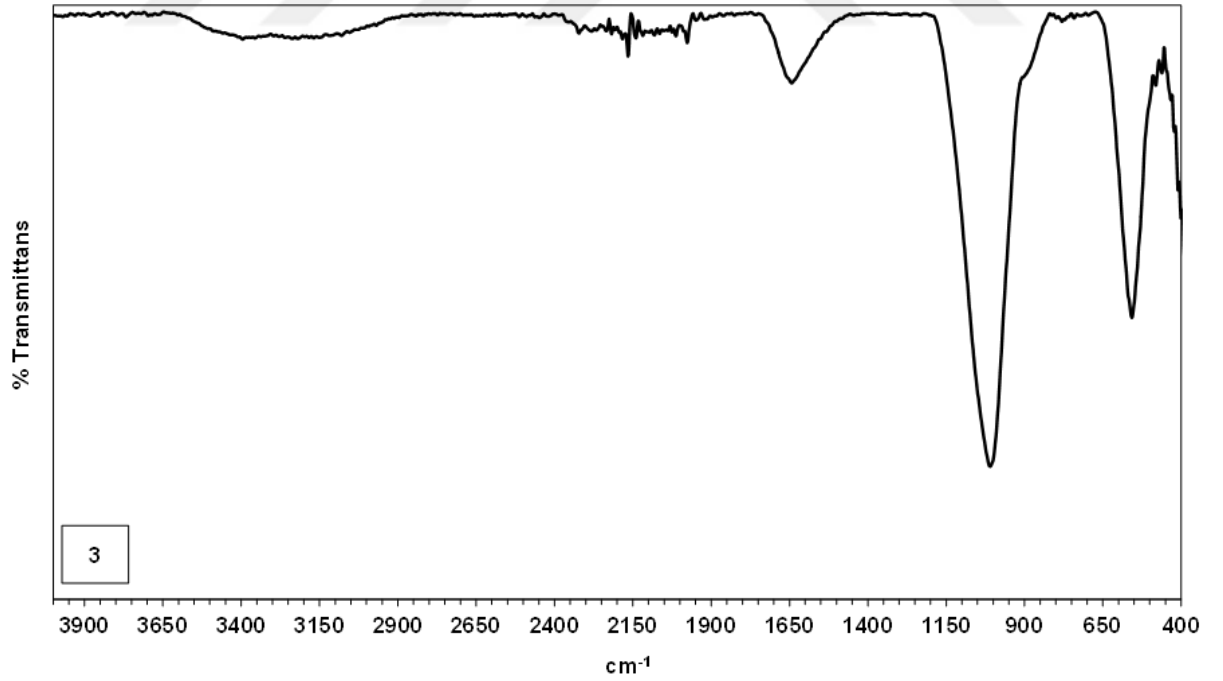
kullanılmak suretiyle yapılan ilk karışımı hazırlama işleminde, ortam pH'sı 3.5 civarında olmaktadır. Bu durumda Mg:P oranı 1:2'dir. Mg:P = 1:1 oranında gerçekleştirilen deneyler için, ekstra Mg bileşeni ilavesi gerekir ki Mg:P = 1:1 olsun. Bunun için gerekli magnezyum miktarını sağlamak üzere, çözünür bir magnezyum bileşiği olan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ilave edildiğinde pH yaklaşık 3 civarına kadar düşmektedir. Mg:P oranı 1:1 olarak hazırlanan çözelti üzerine alkali özellikteki ekstrakt ($pH > 13.5$) ilavesi ile pH yükselmekte ve çökme pH 3.8'den itibaren başlamaktadır. Bu durumda $MgHPO_4$ oluşmakta ve çözünürlüğü düşük olduğundan ilk ürün olarak çökmektedir. K:Mg:P = 1:1:1 durumunda gerekli tüm ekstrakt ilave edildiğinde pH ancak



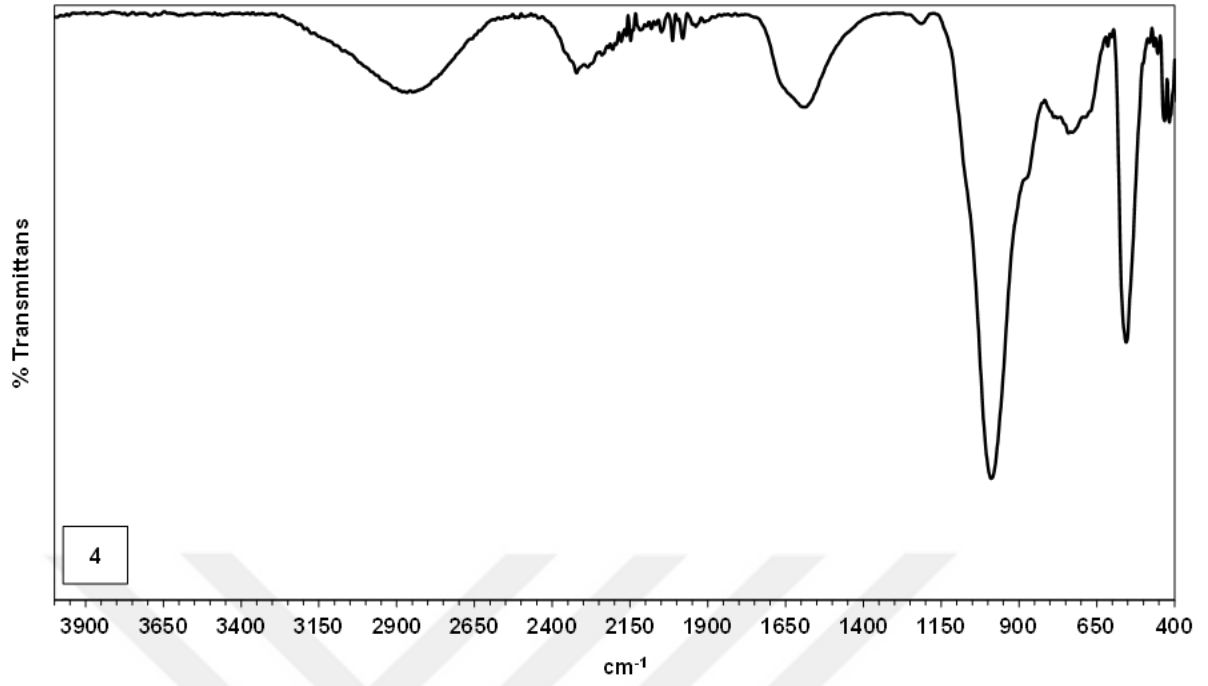
Şekil 4.4.4. 3. Etap çalışmadaki 1 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



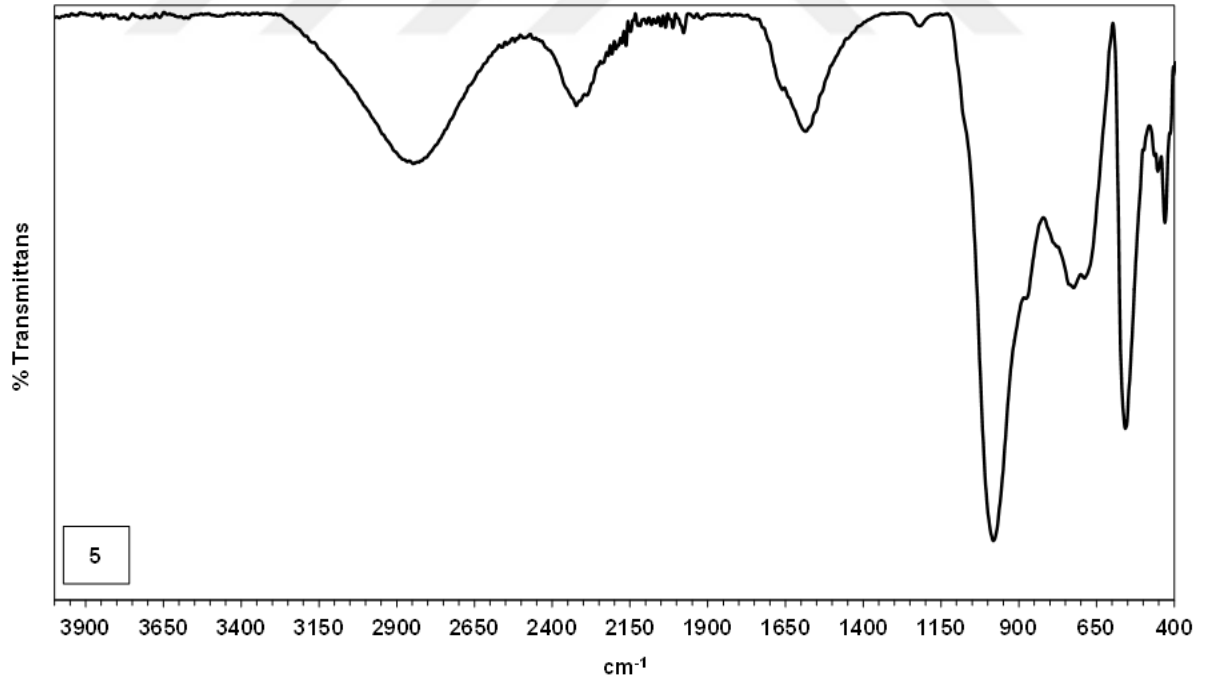
Şekil 4.4.5. 3. Etap çalışmadaki 2 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



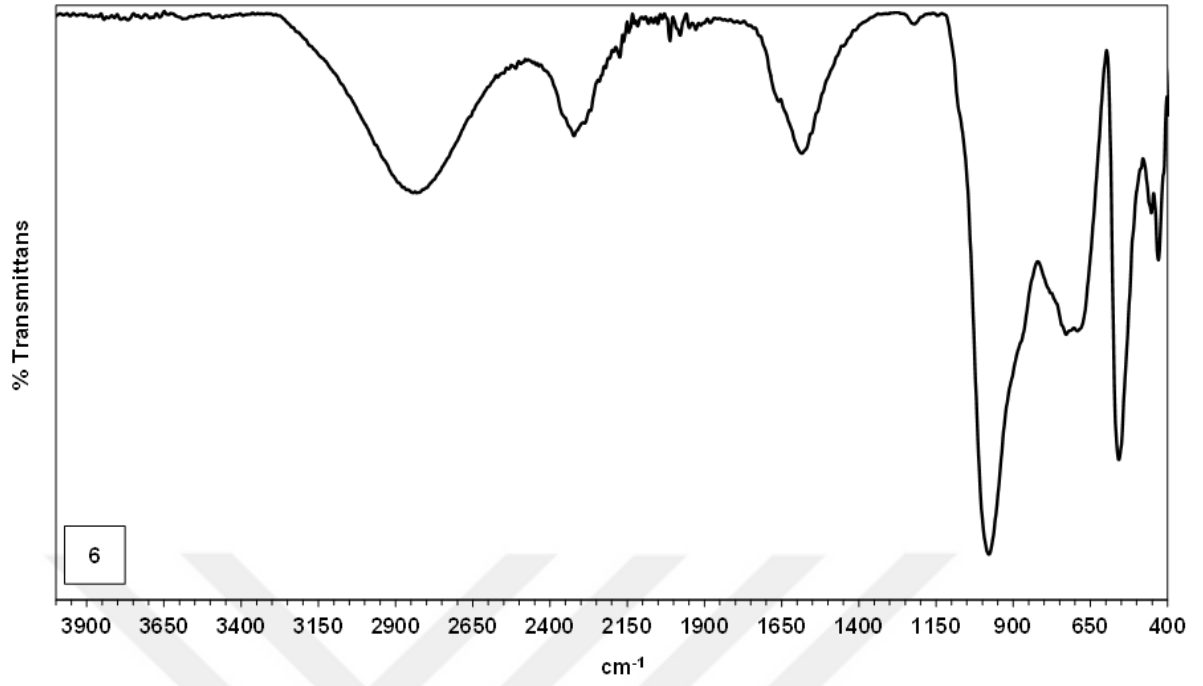
Şekil 4.4.6. 3. Etap çalışmadaki 3 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



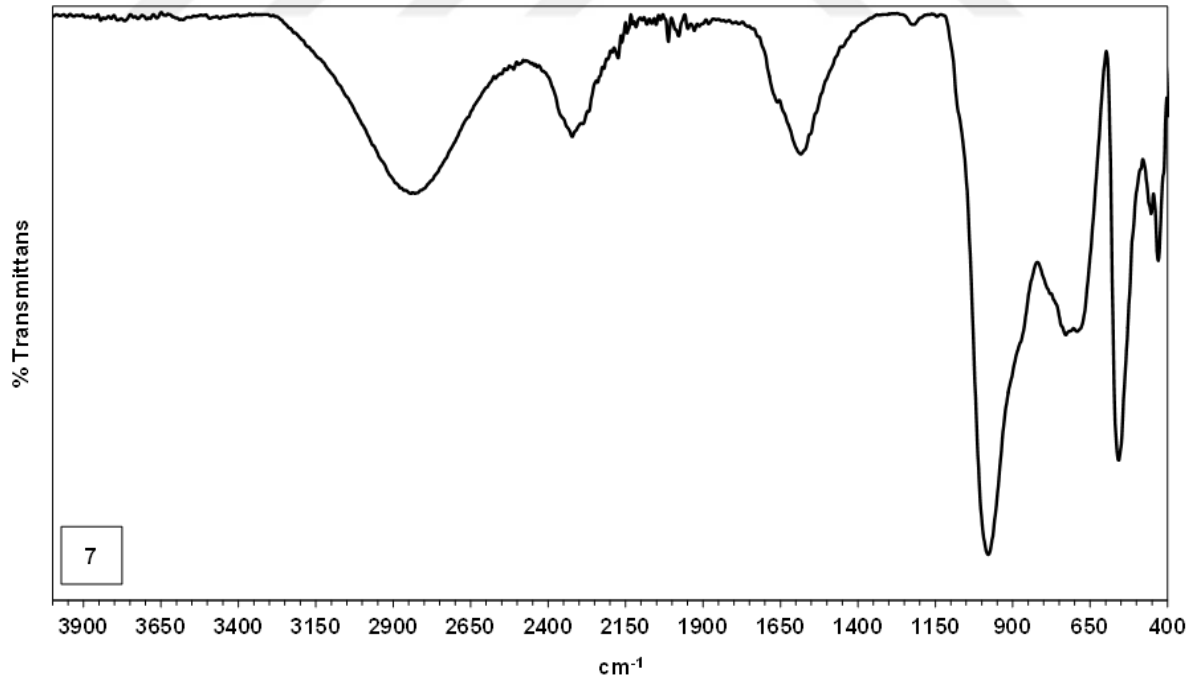
Şekil 4.4.7. 3. Etap çalışmadaki 4 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



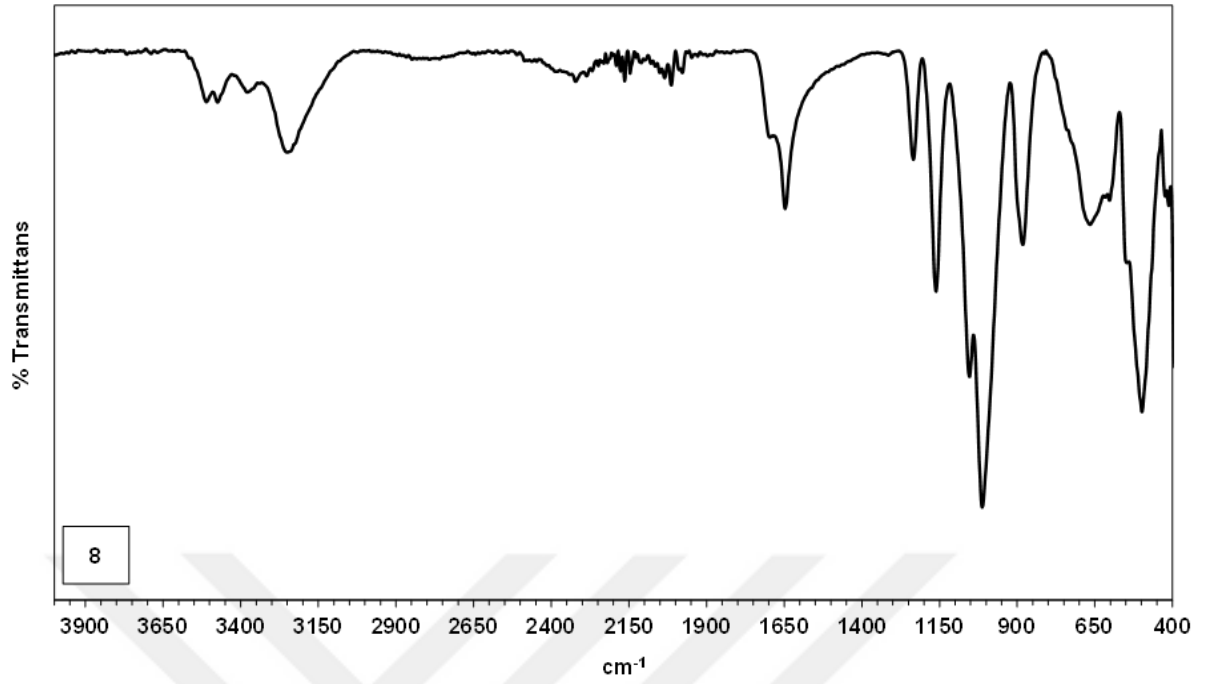
Şekil 4.4.8. 3. Etap çalışmadaki 5 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



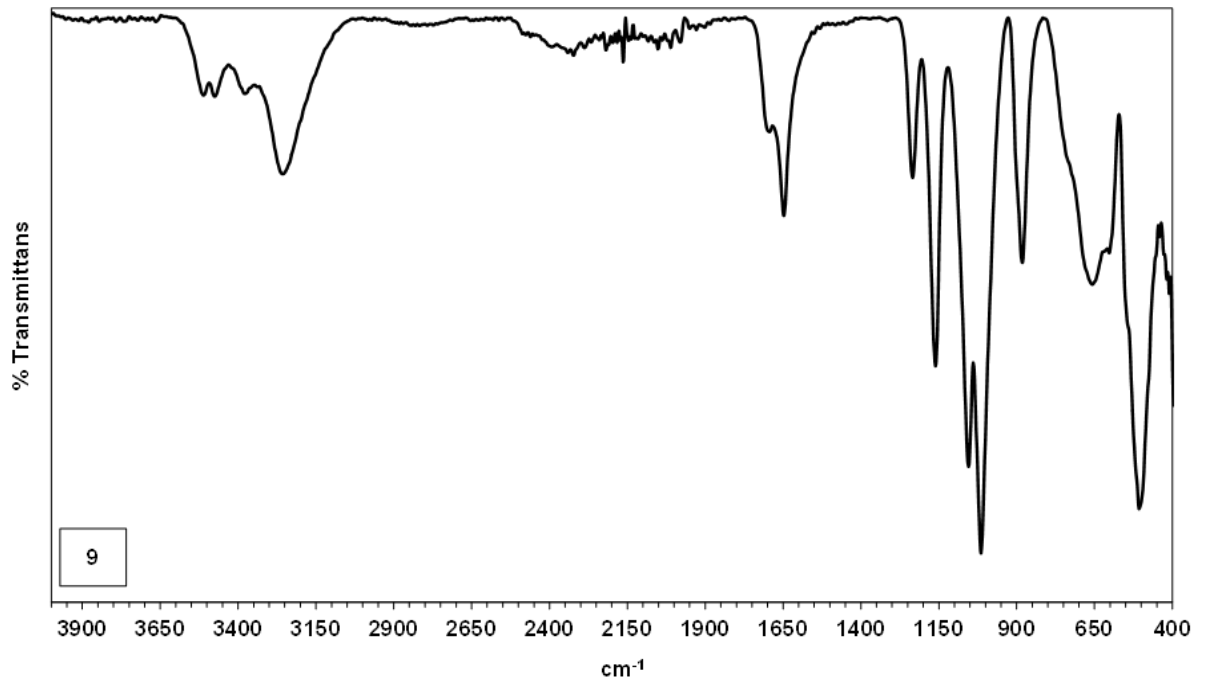
Şekil 4.4.9. 3. Etap çalışmadaki 6 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



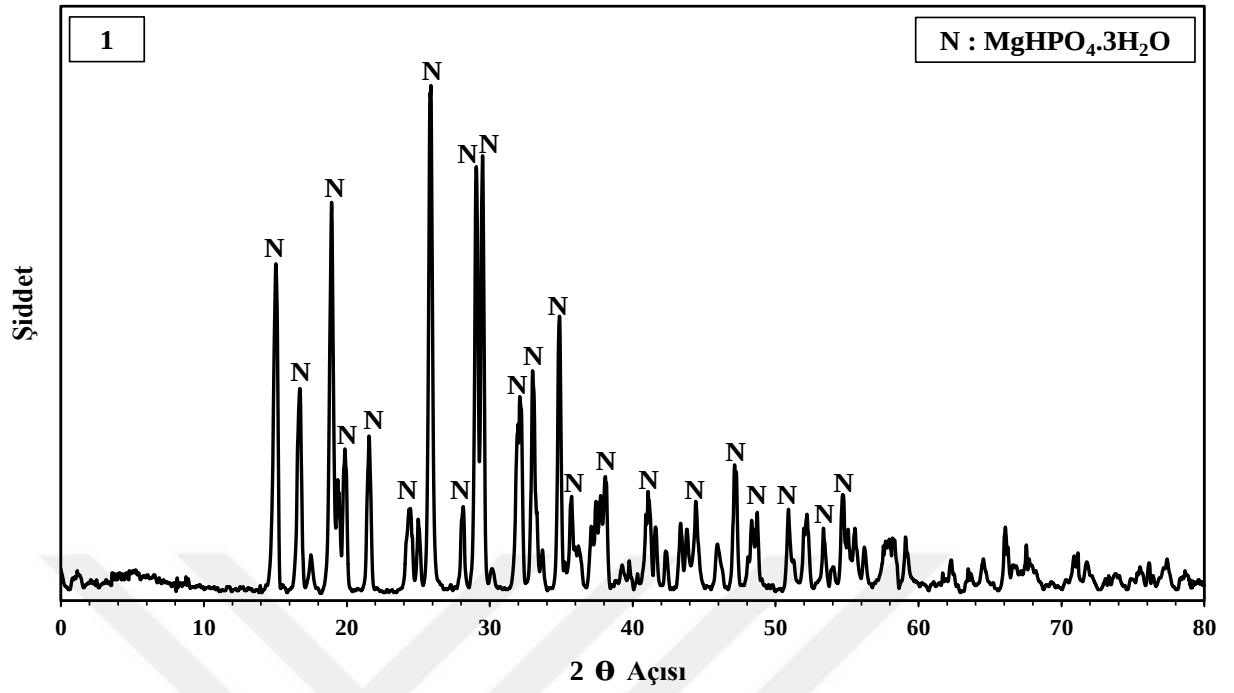
Şekil 4.4.10. 3. Etap çalışmadaki 7 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



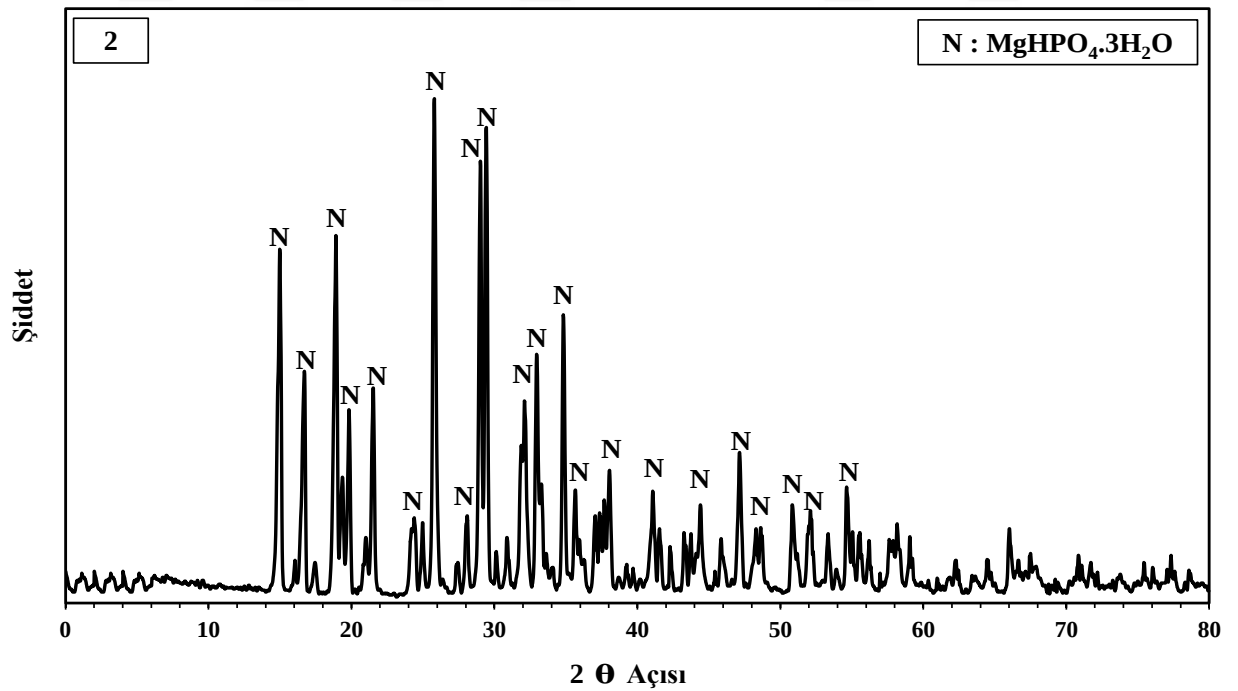
Şekil 4.4.11. 3. Etap çalışmadaki 8 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



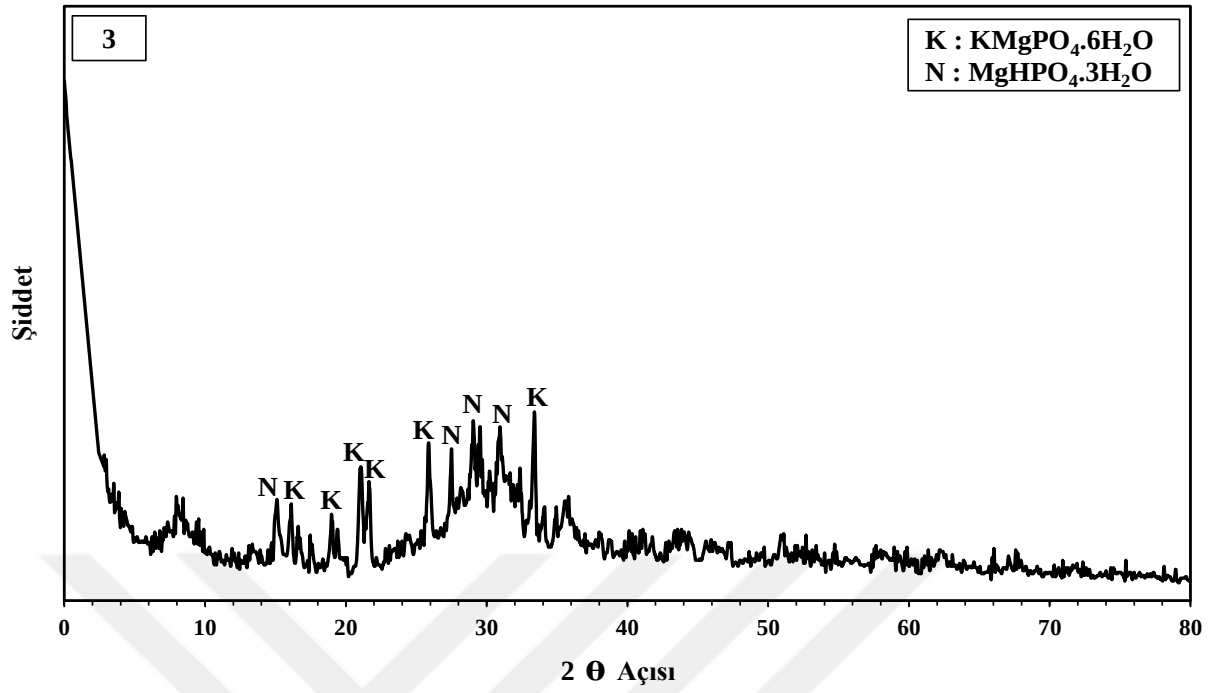
Şekil 4.4.12. 3. Etap çalışmadaki 9 nolu deneyde elde edilen katı maddenin FTIR diyagramı.



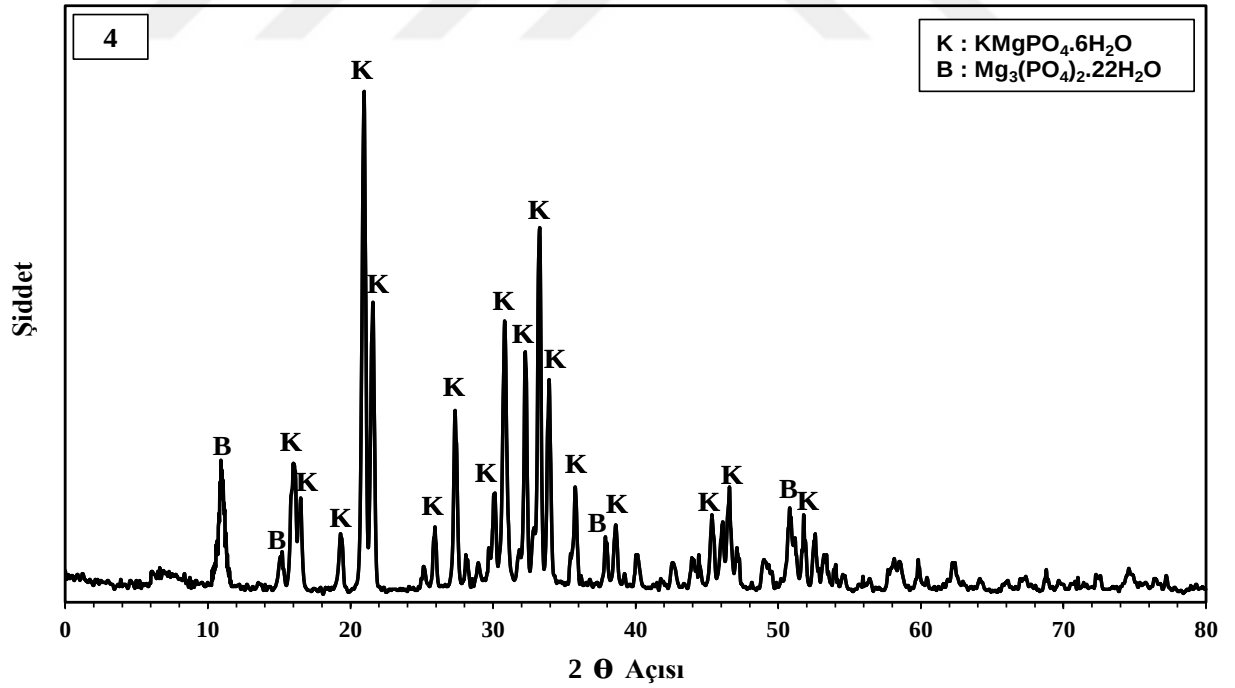
Şekil 4.4.13. 3. Etap çalışmadaki 1 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.



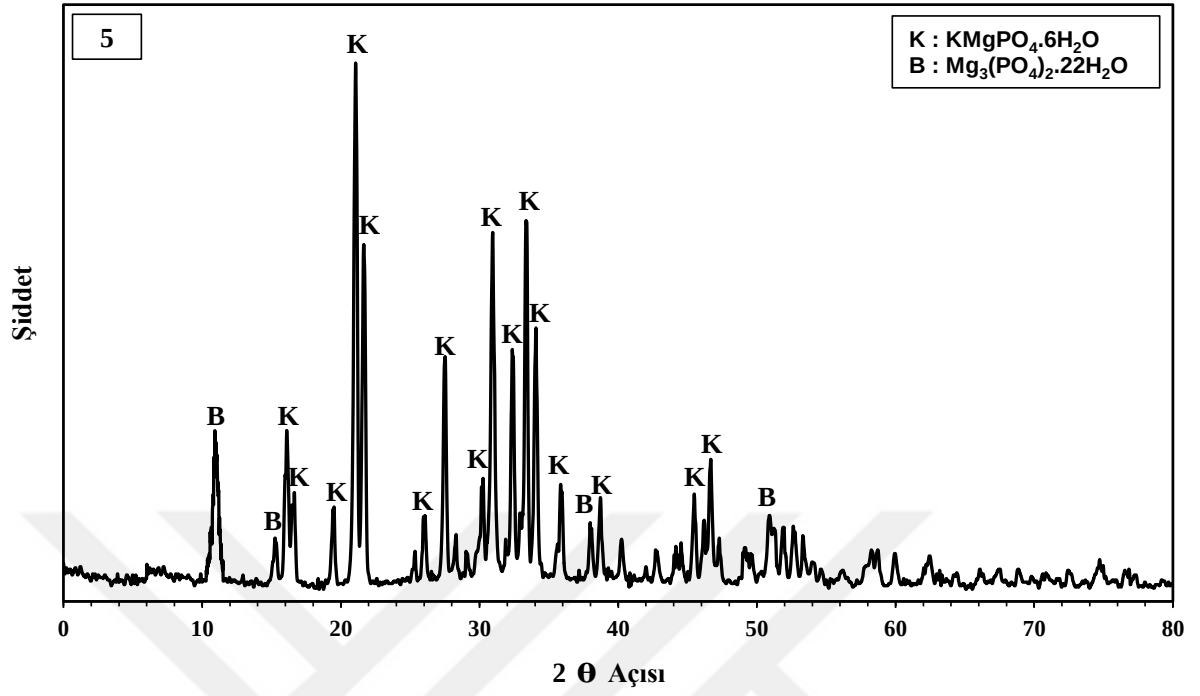
Şekil 4.4.14. 3. Etap çalışmadaki 2 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.



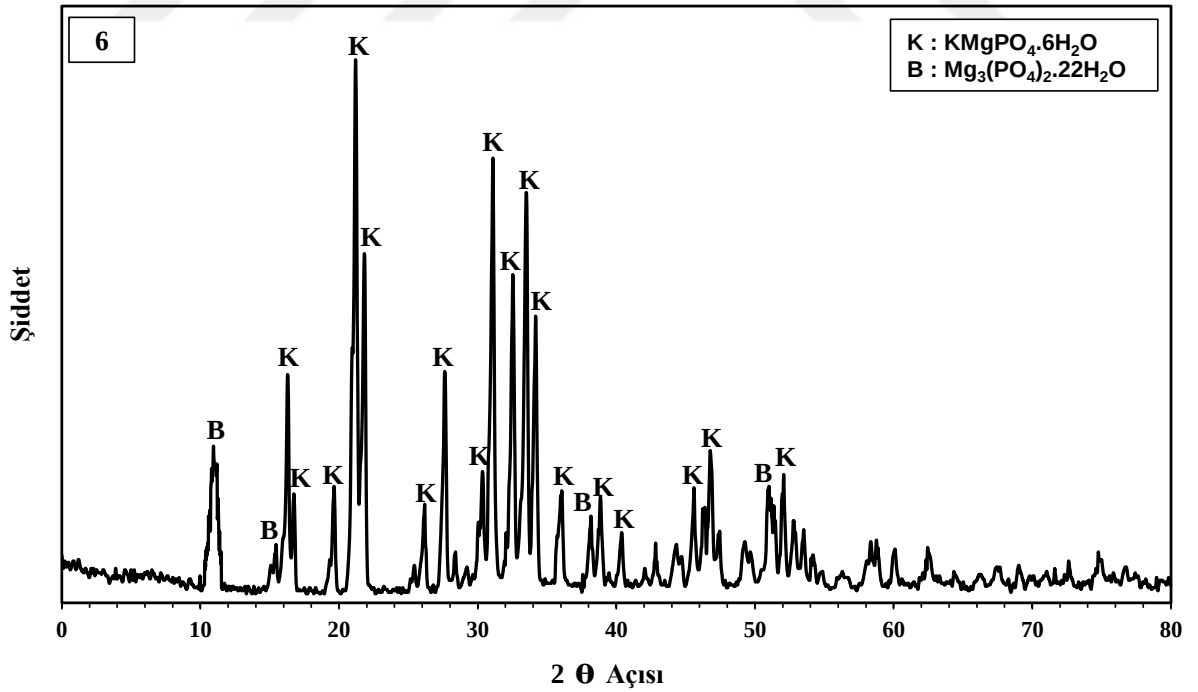
Şekil 4.4.15. 3. Etap çalışmadaki 3 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.



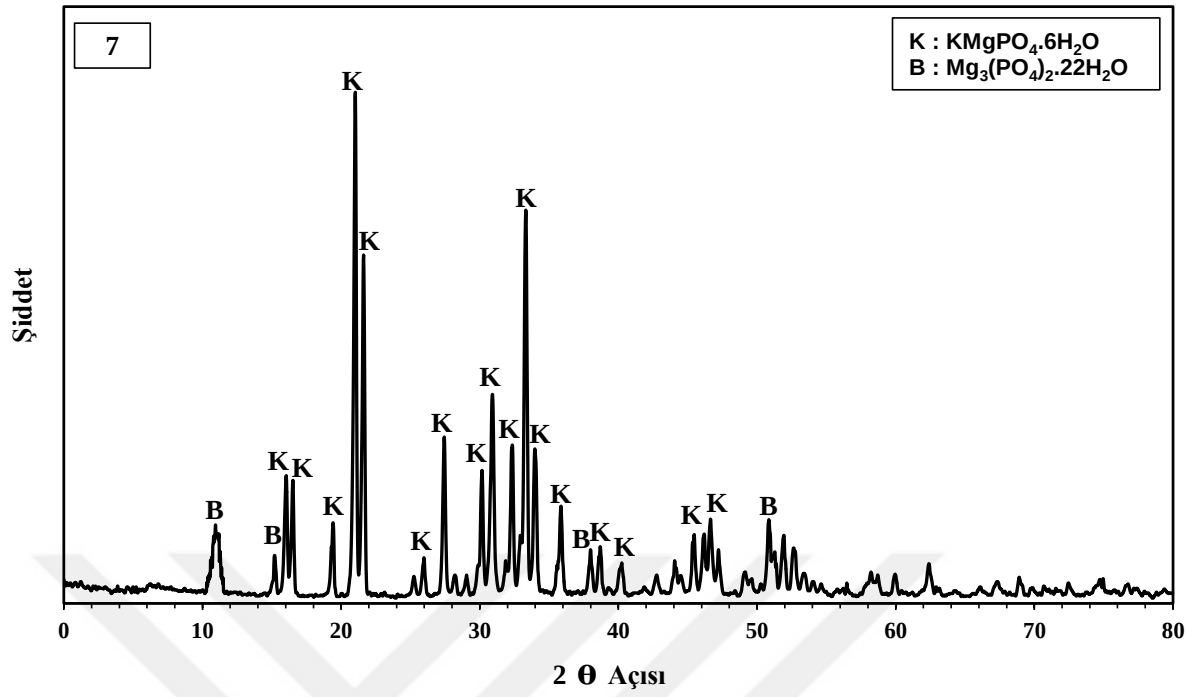
Şekil 4.4.16. 3. Etap çalışmadaki 4 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.



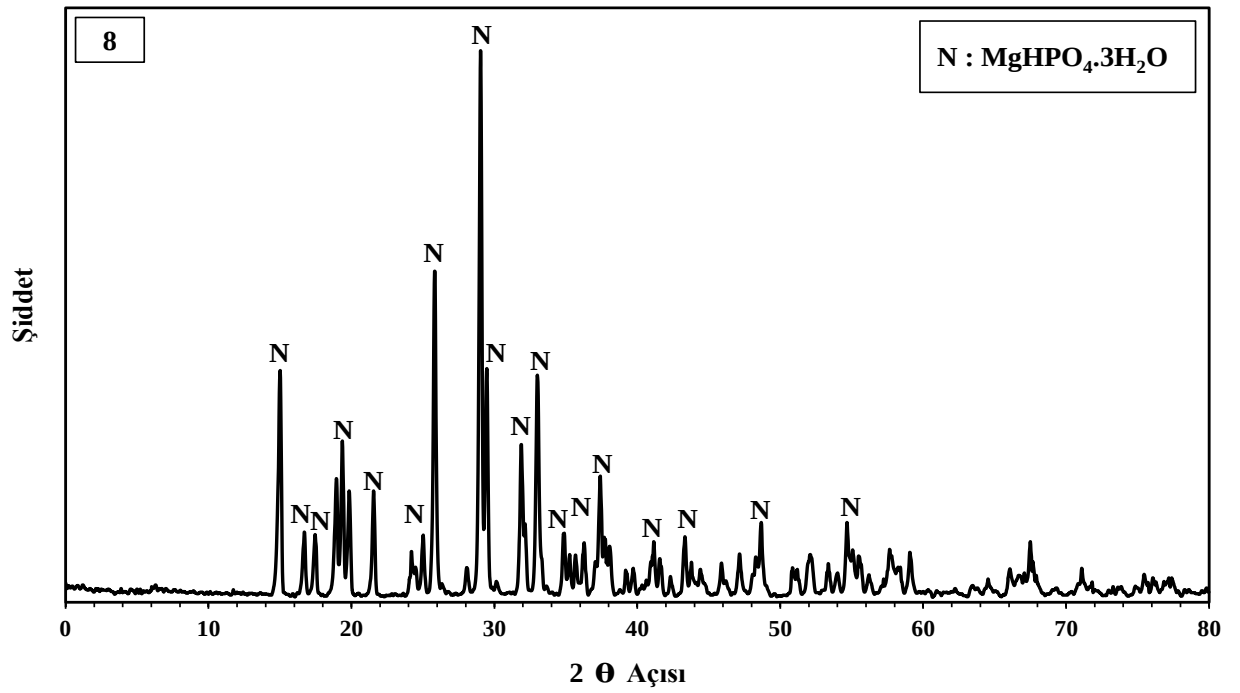
Şekil 4.4.17. 3. Etap çalışmadaki 5 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.



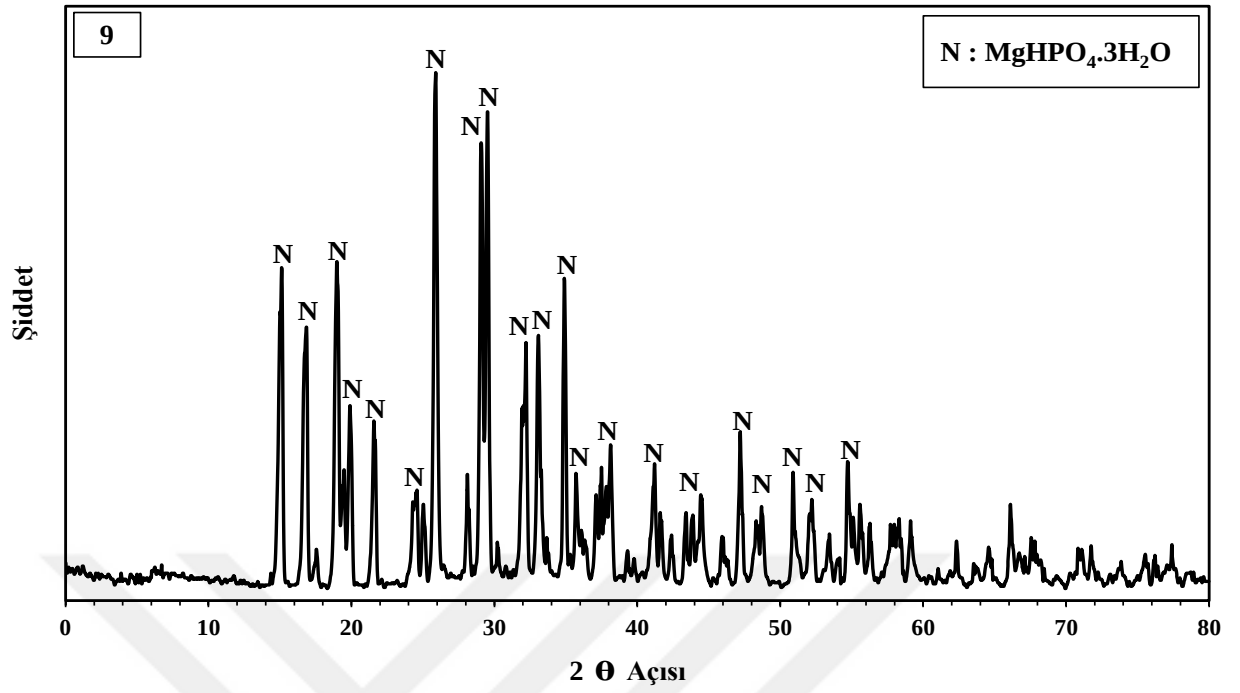
Şekil 4.4.18. 3. Etap çalışmadaki 6 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.



Şekil 4.4.19. 3. Etap çalışmadaki 7 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.

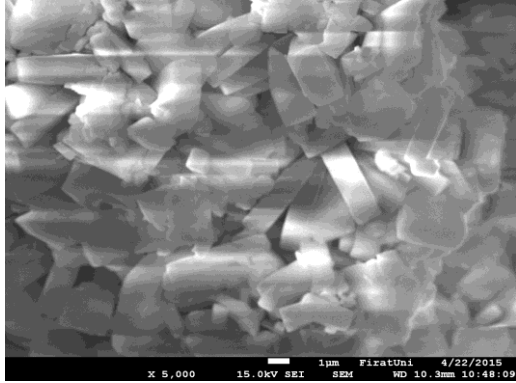


Şekil 4.4.20. 3. Etap çalışmadaki 8 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.

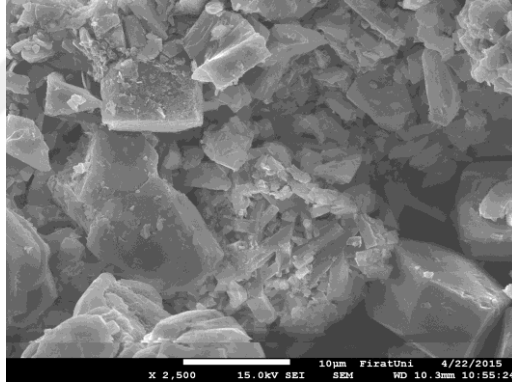


Şekil 4.4.21. 3. Etap çalışmadaki 9 nolu deneyde elde edilen katı maddenin X-ışını difraktogramı.

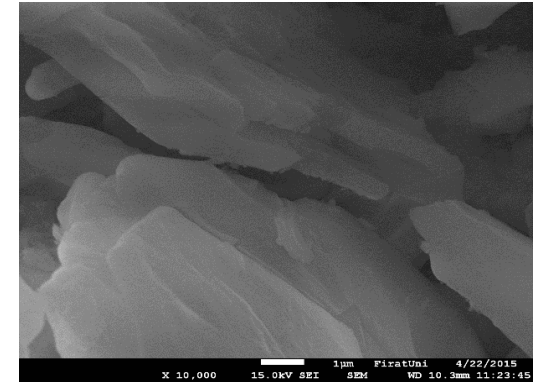
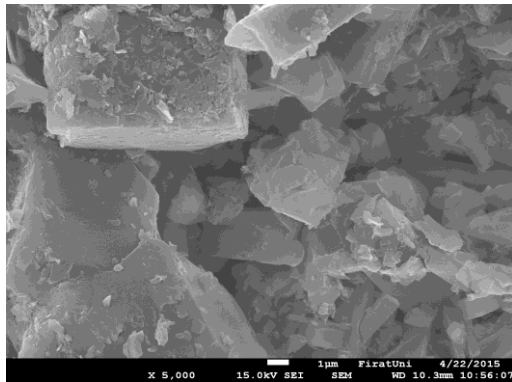
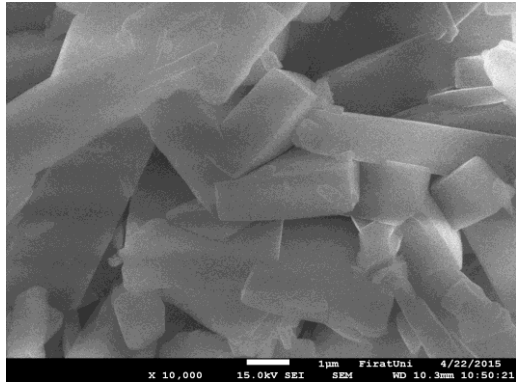
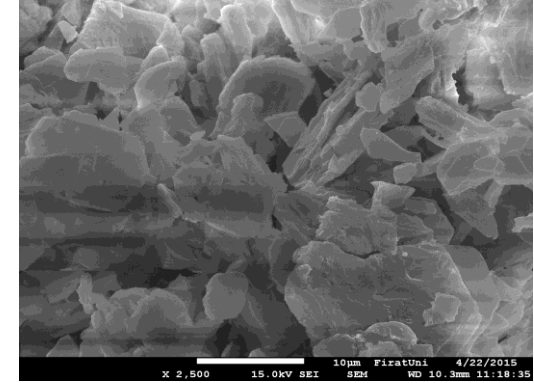
1



2

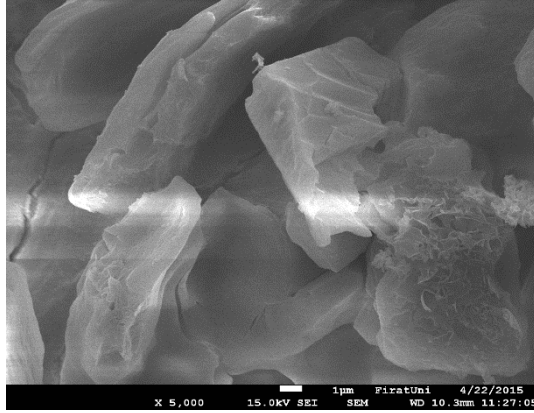


3

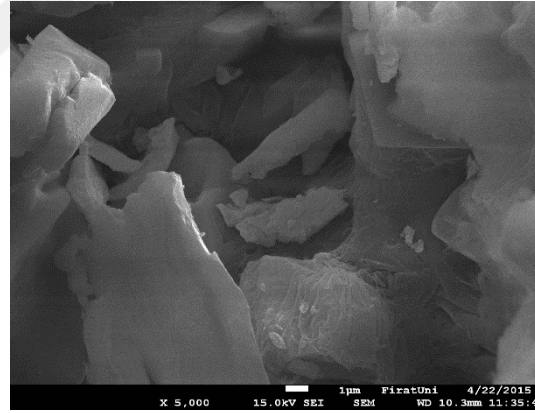


Şekil 4.4.22. 3. Etap çalışmadaki 1., 2. ve 3. deneylerde elde edilen katı maddelerin 5000 ve 10000 büyütmeyle ve muhtelif noktalarda elde edilen SEM görüntüleri.

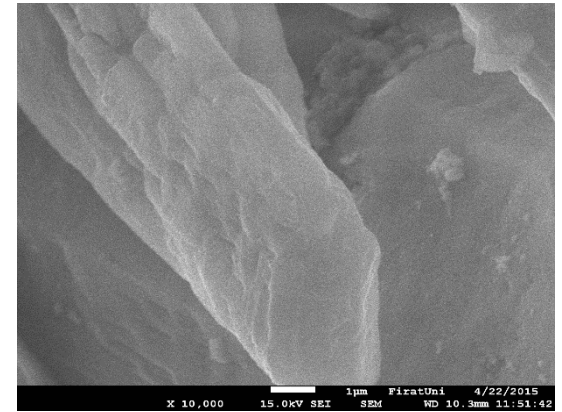
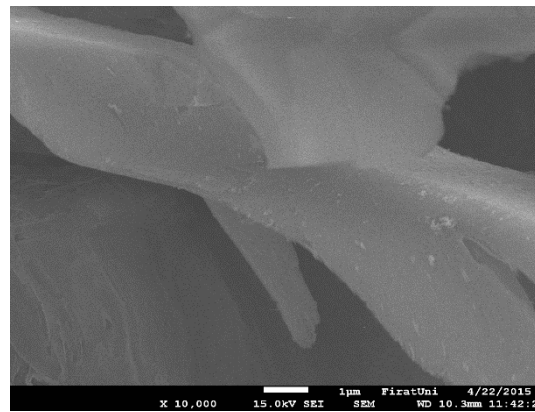
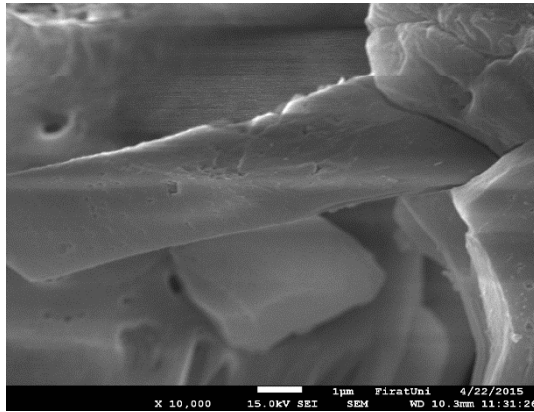
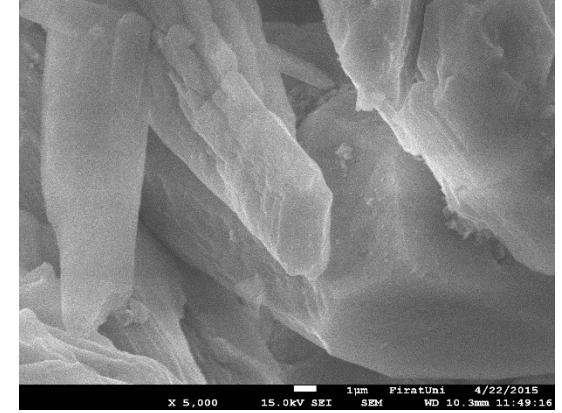
4



5

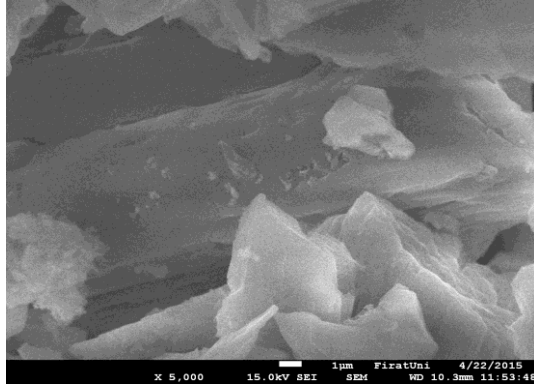


6

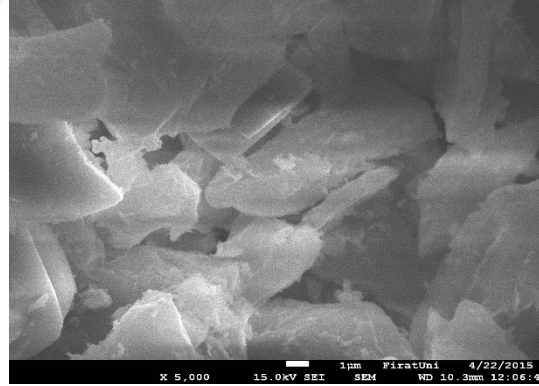


Şekil 4.4.23. 3. Etap çalışmadaki 4., 5. ve 6. deneylerde elde edilen katı maddelerin 5000 ve 10000 büyütmelerle ve muhtelif noktalarda elde edilen SEM görüntüleri.

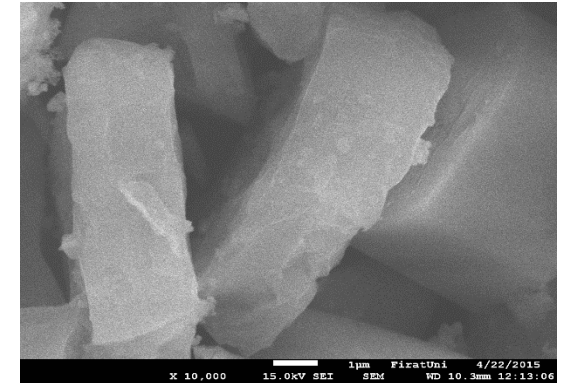
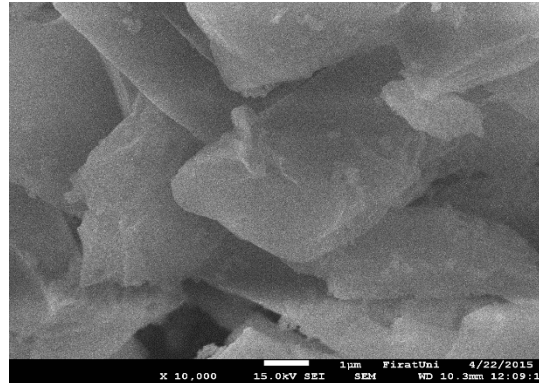
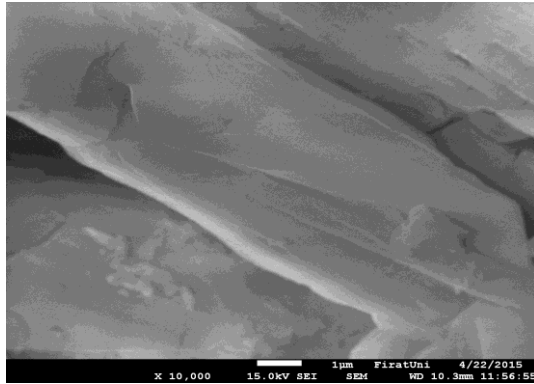
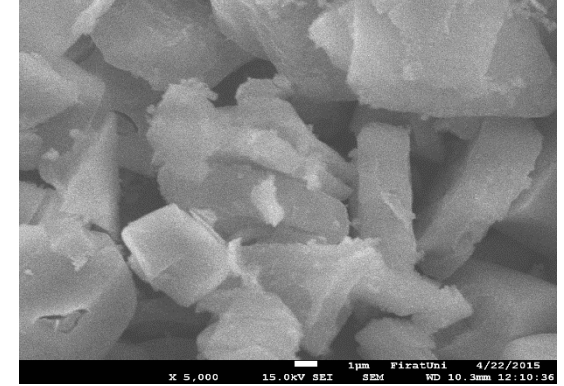
7



8

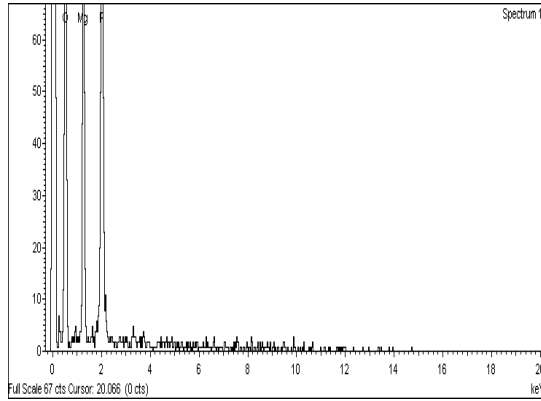
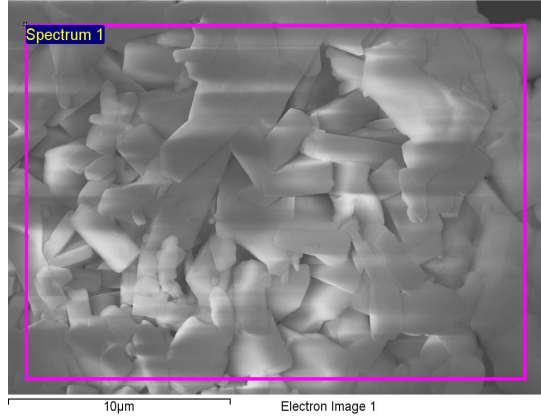


9

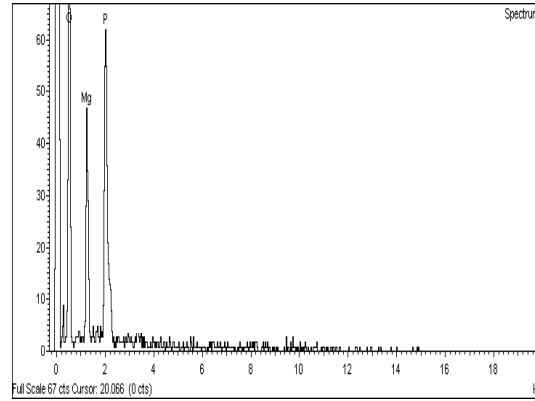
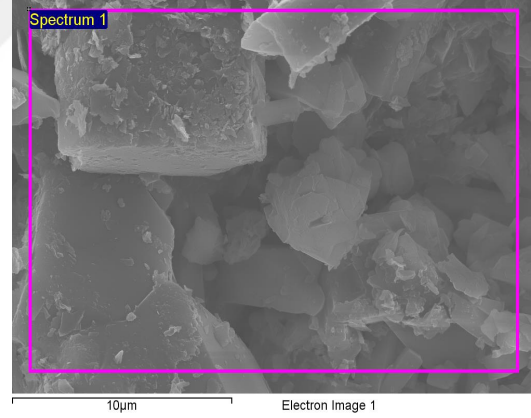


Şekil 4.4.24. 3. Etap çalışmadaki 7., 8. ve 9. deneylerde elde edilen katı maddelerin 5000 ve 10000 büyütmelerle ve muhtelif noktalarda elde edilen SEM görüntüleri.

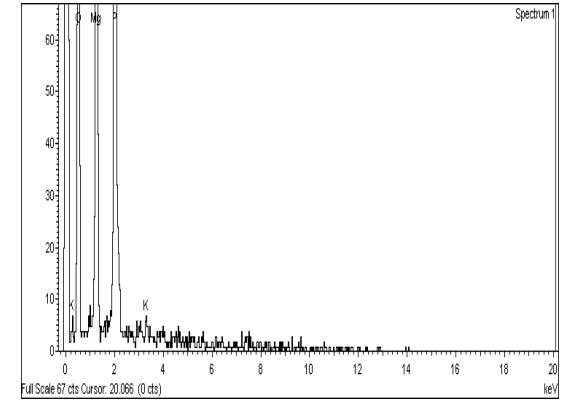
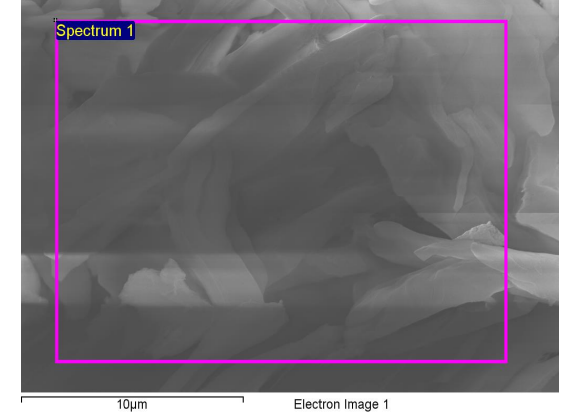
1



2

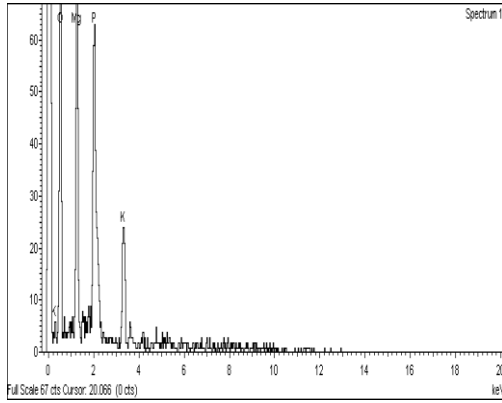
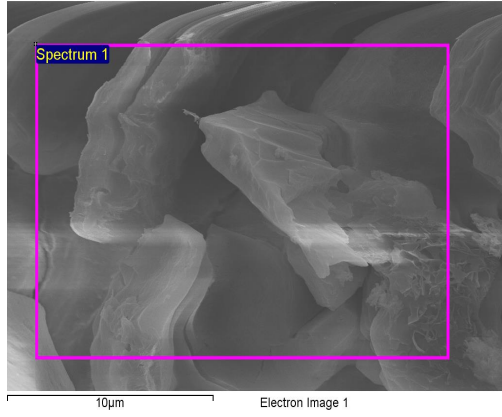


3

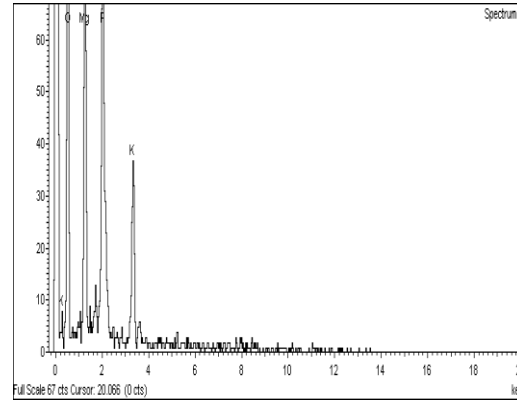
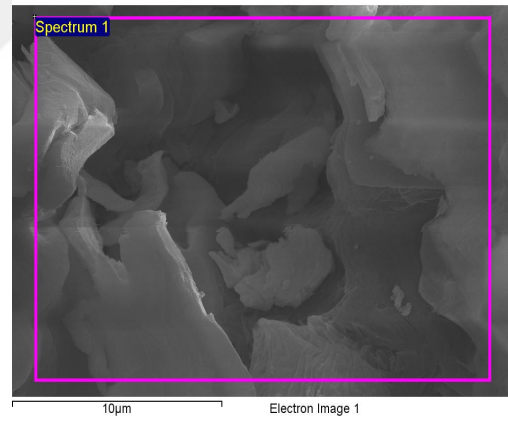


Şekil 4.4.25. 3. Etap çalışmadaki 1., 2. ve 3. deneylerde elde edilen katı maddelerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.

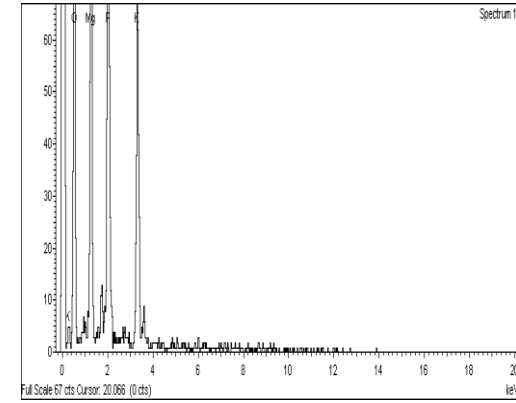
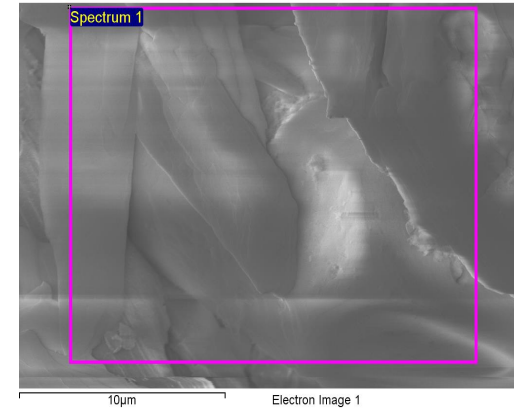
4



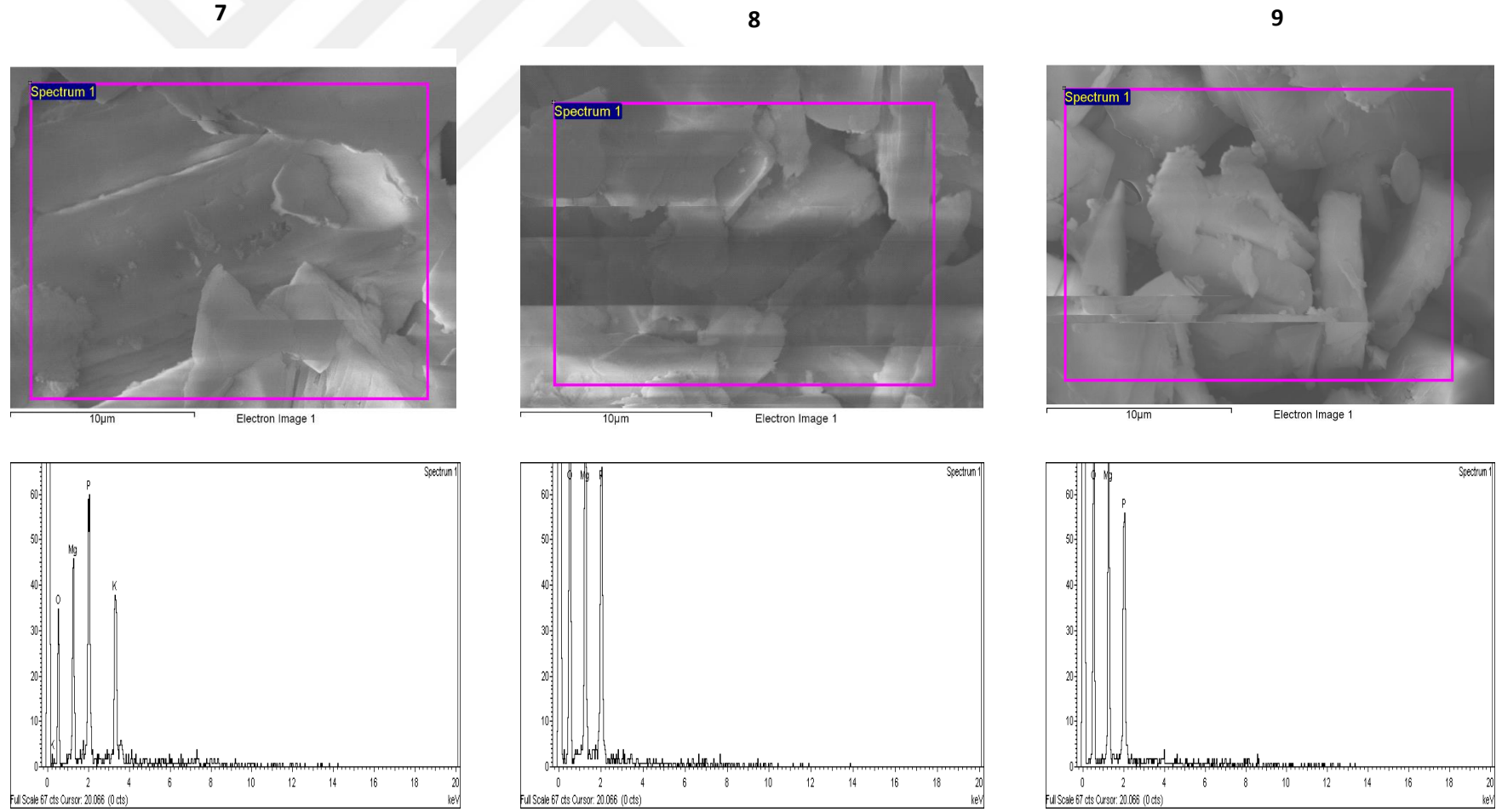
5



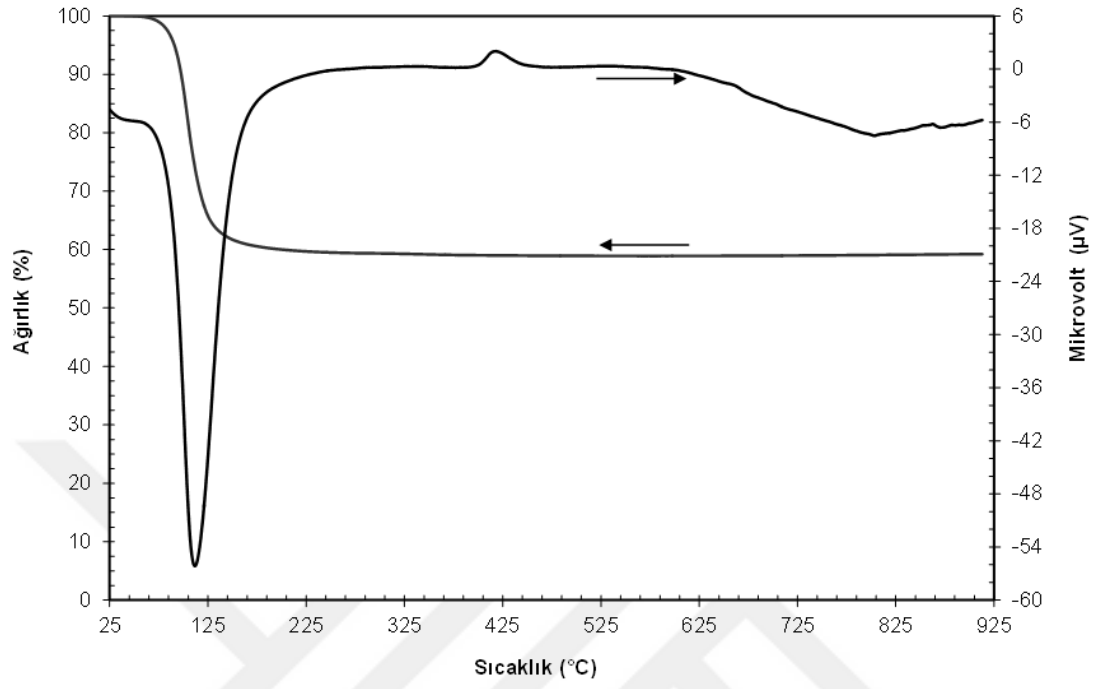
6



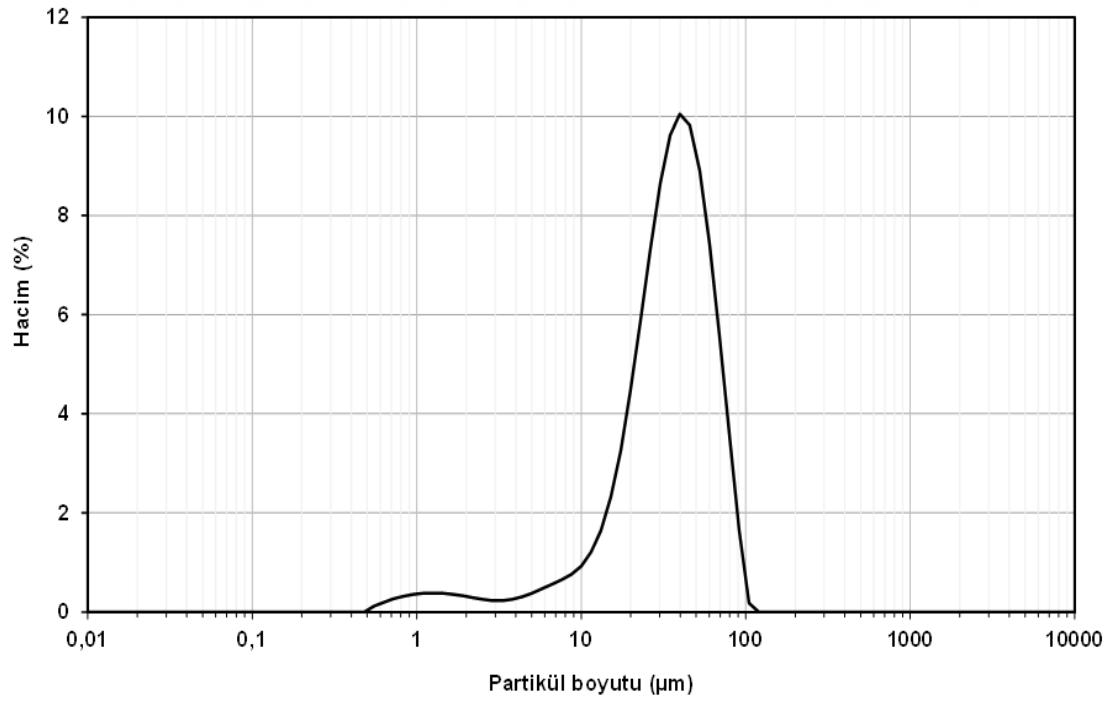
Şekil 4.4.26. 3. Etap çalışmadaki 4., 5. ve 6. deneylerde elde edilen katı maddelerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumlar



Şekil 4.4.27. 3. Etap çalışmadaki 7., 8. ve 9. deneylerde elde edilen katı maddelerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

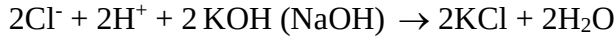
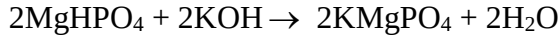
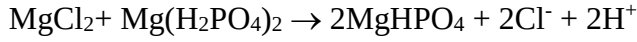


Şekil 4.4.28. 3. Etap çalışmadaki 6. deneyde elde edilen katı maddenin TG/DTA diyagramı.



Şekil 4.4.29. 3. Etap çalışmadaki 6. deneyde elde edilen katı maddenin partikül boyut dağılımı.

4.5 civarına gelmekte ve çökme başlamaktadır. Hipotetik reaksiyon aşağıdaki gibi temsil edilebilir:



Tablo 4.4.1.'de verilen sonuçlara dikkat edildiğinde, 1 nolu deneyde ürün miktarının fazla fakat potasyum içeriğinin düşük olduğu görülür. Bu da ürünün ağırlıklı olarak magnezyum hidrojen fosfat olduğunun bir göstergesidir. 1 nolu deneyde elde edilen katı maddenin difraktogramı da $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'a (newberite) ait pikleri içerdiğinden bunu teyit etmektedir (Şekil 4.4.13).

Ekstrakt ilavesine devam edildiğinde yukarıda verilen reaksiyonlara göre potasyum magnezyum fosfat (potasyum-struvit) teşekkül etmekte ve açığa çıkan hidronyum, ortamdaki bazla nötrale olmaktadır. Bu durumda potasyumun tam olarak çökmesi gerçekleşmemektedir. Potasyum içerikli çözeltilerden potasyum-struvit çöktürmede, potasyum temeli üzerinden bakıldığında, potasyumun mümkün olan yüksek oranda çökelti fazına geçmesi için ortamın alkalinitesini sağlayacak KOH dışında bazik bir maddenin bulunması gerekir.

4 nolu deneyde elde edilen ürünün XRD diyagramı potasyum-struvit meydana geldiğini göstermiştir (Şekil 4.4.16). Sonuç olarak potasyum-struvit oluşumunun alkali ortamda daha verimli olduğu söylenebilir. Bu husus, gerek amonyum-struvitin ve gerekse potasyum-struvitin çöktürülmesi çalışmalarında da belirtildiği (Rahman vd., 2014; Liu vd., 2013; Xu vd., 2011) üzere literatürle uyum halindedir.

Tablo 4.4.1. deki analiz sonuçlarından görülebileceği gibi potasyum oranının, yani göreceli ekstrakt oranının, fazla olduğu durumlarda (pH 9 civarında) çökelti neredeyse saf potasyum magnezyum fosfat olarak oluşmaktadır. 4-7 nolu deneylerde elde edilen katı maddelerin X-ışını difraktogramları da (Şekil 4.4.16-4.4.19) bunu göstermektedir. Ancak bu durumda magnezyum ya da fosfat temeline göre verim çok yüksek olduğu halde, potasyum temeli üzerine bu değer % 30'larda kalmaktadır. Potasyumun yaklaşık % 70'ini içeren çözeltilerin prosesin başlangıcına devrettirilerek çevrime sokulması gerekir. Bu durum ve ekstra alkali ilavesi prosesin maliyetini etkileyecektir. Ayrıca, birkaç çevrim sonunda ortamda miktar olarak artacak sodyumun sodyum fosfat olarak kristallenebileceği veya struvit grubu bileşiklerden birisi olan hazenitin $[\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$ de çökebileceği akla gelmektedir.

3. Etap çalışmada elde edilen ürünlerin X-ışını difraktogramları, çöktürme esnasında ölçülen son pH'ları da (7.40-9.35) dikkate alınarak incelendiğinde, alkali ortamda yapılan çöktürmelerde elde edilen ürünlerin potasyum-struvit ağırlıklı olduğu görülür. Bu şartlarda $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (catiite) de gözlenmiştir. Halbuki 1-3 nolu deneylerde, ortam pH'sı 4.44-6.43 aralığında kalmıştır ve ürünlerde de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberite) hakimdir (Şekil 4.4.13-4.4.15). Aynı şekilde, 8 ve 9 nolu deneylerde pH'lar 4.55 ve 5.45 olarak ölçülmüş, bu şartlarda elde edilen katı maddelerde de yine $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fazının hakim olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.4.20 ve Şekil 4.4.21). Özetlenirse, çökme başladıktan sonra pH 8'e kadar önce $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve daha sonra struvit çökmekte ve pH 8'den sonra da $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ de çökmeye başlamaktadır. Nispeten düşük pH'larda elde edilen ürünlerin kimyasal bileşimindeki % K_2O değerlerinin düşük oluşu bu sonuçları teyit etmektedir. Sonuç olarak, çöktürmede elde edilen ürünün potasyum-struvit olması için ortamın alkali olmasının gerekli olduğu ifade edilebilir.

Şekil 4.4.4-4.4.12'de verilen FTIR spektrumlarında da benzer yorumlar yapılabilir. 4, 5, 6 ve 7 nolu deneylerde elde edilen ve potasyum-struvit ağırlıklı bileşimlere sahip olan ürünlerin FTIR diyagramları birbirine benzemektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde literatürde potasyum-struvit için verilen spektrumları andırdıkları ve belirtilen özelliklerle uyum içerisinde olduğu görülür (Banks vd., 1975; Zhang vd., 2013)

Buna göre, yukarıda belirtilen dört deneyde elde edilen ürünlere ait spektrumlarda, $3300\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bant birçok inorganik hidrate bileşiklerdeki kristal suyu moleküllerinin temel gerilme moduyla örtüşmektedir. 2300 cm^{-1} civarındaki daha zayıf bant kristalizasyon su molekülleri kümesinin H-O-H gerilme titreşimine atfedilebilir. Bir çalışmada bu civardaki bandın su-fosfat arasındaki hidrojen bağından kaynaklandığı ifade edilmektedir (Banks vd., 1975). 1600 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki bant H-O-H titreşimlerindeki bükülme modlarına (Zhang vd., 2013; Stefov vd., 2004; Chauhan vd., 2011) bir yorumda ise (Banks vd., 1975) su molekülünün ν_2 H-O-H deformasyonuna izafe edilmektedir.

Literatürde serbest fosfat iyonunun ν_1 , ν_2 , ν_3 ve ν_4 olarak gösterilen dört normal vibrasyon modu bulunduğunu ve bunlardan ν_1 ve ν_3 'ün gerilme ve ν_2 ve ν_4 'ün de bükülme titreşimleri olduğu; bunlardan sadece ν_3 (asimetrik gerilme titreşimi) ve ν_4 'ün (asimetrik bükülme titreşimi) infrared aktif olduğu belirtilmiştir (Zhang vd., 2013). Çalışmadaki potasyum-struvit olduğu düşünülen 4., 5., 6. ve 7. deney örneklerine ait olan FTIR spektrumlarında 1000 cm^{-1} civarındaki kuvvetli pikin fosfat birimlerinin ν_3 asimetrik

gerilme titreşimine, 570 cm^{-1} 'deki asimetrik bandın da ν_4 moduna uyduğu ifade edilebilir. Bu spektrumlar için yapılan yorum, Zhang vd. (2013) tarafından belirtilen ifadelerle uyum halindedir. Chauhan vd. (2011) ve Stefov vd. (2004) 430 cm^{-1} civarındaki bandı ν_2 moduna veya Mg–O gerilme titreşimine atfetmişlerdir. Aynı araştırmacılar 740 cm^{-1} deki absorpsiyonun da Mg–O bağından ileri geldiğini ifade etmişlerdir. Örneklerimizde bu iki bant yaklaşık 420 cm^{-1} ve 730 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 4.4.7-4.4.10).

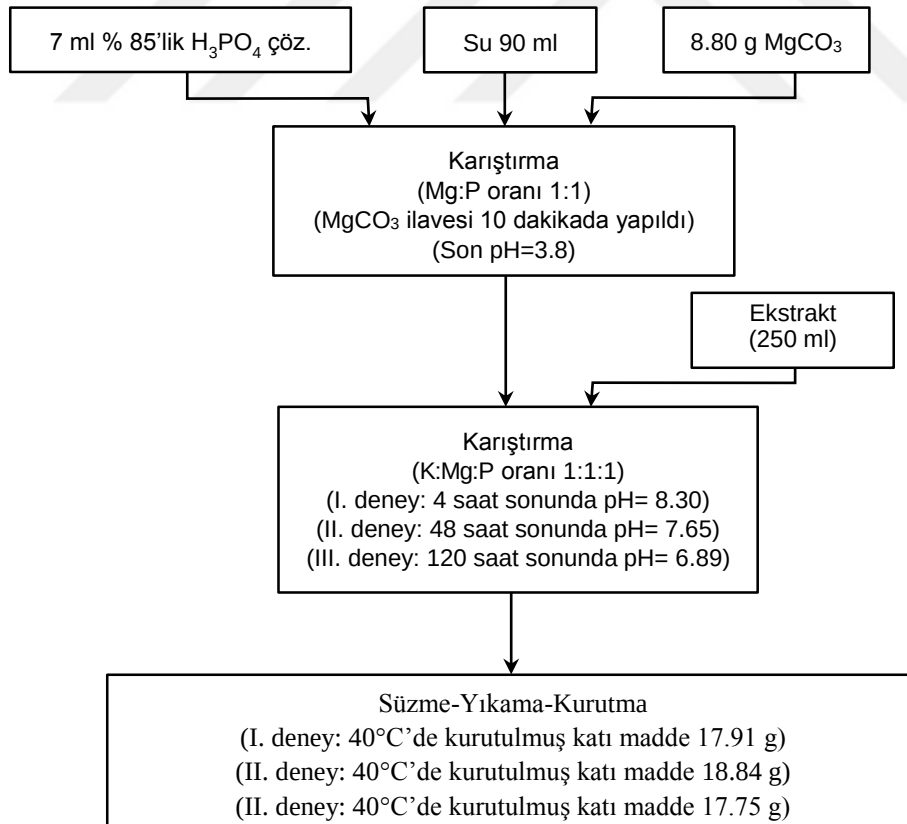
3. Etap çalışmada yapılan 1-9 nolu deneylerde elde edilen ürünlerin 5000 ve 10000 büyüttmelerle elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.4.22-4.4.24'de, SEM-EDX spektrumları Şekil 4.4.25-4.4.27'de görülmektedir. Bunların incelenmesinden potasyum-struvit içeriği yüksek olan 4-7 nolu örneklerde partiküllerin çubuksu yapıda bulunduğu ve alkali ortamdaki çöktürmelere tekabül eden bu örneklerin EDX spektrumlarında yüksek potasyum içerikleri bu yapıların potasyum-struvit oldukları sonucunu doğrulamaktadır.

3. Etap çalışmada en yüksek potasyum kazanımının bulunduğu 6 nolu deneyde elde edilen katı üründe yapılan TG/DTA ve partikül boyut dağılımı diyagramları, sırasıyla Şekil 4.4.28 ve Şekil 4.4.29'da verilmiştir. Bu örnekte görünür yoğunluk ve gerçek yoğunluk sırasıyla 0.845 ve 1.8739 g/cm^3 olarak bulunmuştur. BET spesifik yüzey alanı da $65.4\text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.

Dördüncü etap çalışmada magnezyum bileşeni olarak sadece MgCO_3 kullanılarak bazı deneyler yapılmasına karar verildi. Bu çalışmada, 90 ml suya % 85'lik 7 ml fosforik asit ilave edilerek hazırlanan çözeltiye karıştırma yapılarak 8.80 g MgCO_3 azar azar ilave edildi. Önce ilave edilen magnezyum karbonat çözündü. Bir müddet sonra berrak çözelti durumu beyaz görünümlü süspansiyon halini aldı. Bu suretle $\text{Mg:P} = 1:1$ karışımı hazırlandı ve 1 saat süreyle karıştırıldı ve pH'sı 3.8 olarak ölçüldü. Bu karışım üzerine 250 ml ekstrakt çözeltisi toplam 1 saat sürede damla damla ilave edilerek düzenli olarak karıştırıldı. 4 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Son pH 8.30 olarak ölçüldü. Bu karışımın mol oranları $\text{K:Mg:P} = 1:1:1$ 'dir. Paralel olarak yürütülen başka iki deneyde, ekstrakt ilavesi bittikten sonra birisinde 48 saat ve diğerinde 120 saat daha karıştırmaya devam edildi. Deneyler sonunda süzülerek elde edilen katı örnekler yıkandı ve 40°C 'de kurutuldu (Şekil 4.4.30). Katı örneklerde analizler gerçekleştirildi. Dördüncü etap çalışmada elde edilen ürünlerin bileşimleri ve potasyum kazanımına ilişkin değerlendirme Tablo 4.4.2'de özetlenmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, çöktürme-dinlendirme süresi artırıldığında elde edilen katı maddenin miktar ve potasyum varlığı yönünden bir miktar arttığı fakat potasyum kazanımının hala tatminkar olmadığı görülür.

Buraya kadar yapılan çalışmada, struvit çöktürmelerinde pH'nın 9-10 arasında yapılması gerektiği, ancak, her ne kadar potasyum ekstraktının alkalitesi yüksek olsa da, K:Mg:P oranının 1:1:1 olması durumunda mutlaka karışıma ekstra bir baz ilave edilmesi gerektiği sonucu çıkmıştır. Bunu da, ya ortamı sodyum fosfatın kristallenmesini önlemek amacıyla gerektiği kadar seyreltik tutarak NaOH çözeltisiyle ya da amonyak çözeltisi ile yapmak gerekir. Bunu araştırmak üzere beşinci etap çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Beşinci etap çalışmada, ilk aşamada K:Mg:P oranı 1:1:1 tutularak, ikinci etap çalışmadakine oranla daha seyreltik ortamda, NaOH çözeltisi yardımıyla, pH'yı 7-11 arasında değiştirmek suretiyle deneyler yapıldı. Daha sonra seçilen uygun bir deneyin şartlarında heksahidratın bozulmayacağı ve çok yüksek olmayan 50°C'de tekrarlanarak sıcaklığın etkisi araştırıldı. Bunu takibeden aşamada sürenin ve K:Mg:P oranı değiştirilerek çeşitli oranların, ekstrakttaki potasyumun çökeltiye alınarak kazanılması üzerine etkisinin araştırıldığı deneyler yapıldı. Çalışma Şekil 4.4.31'de verilen prensip şeması çerçevesinde ve şartlar değiştirilerek gerçekleştirildi. Bu çalışmaların sonuçları Tablo 4.4.3-4.4.6' da verilmiştir.

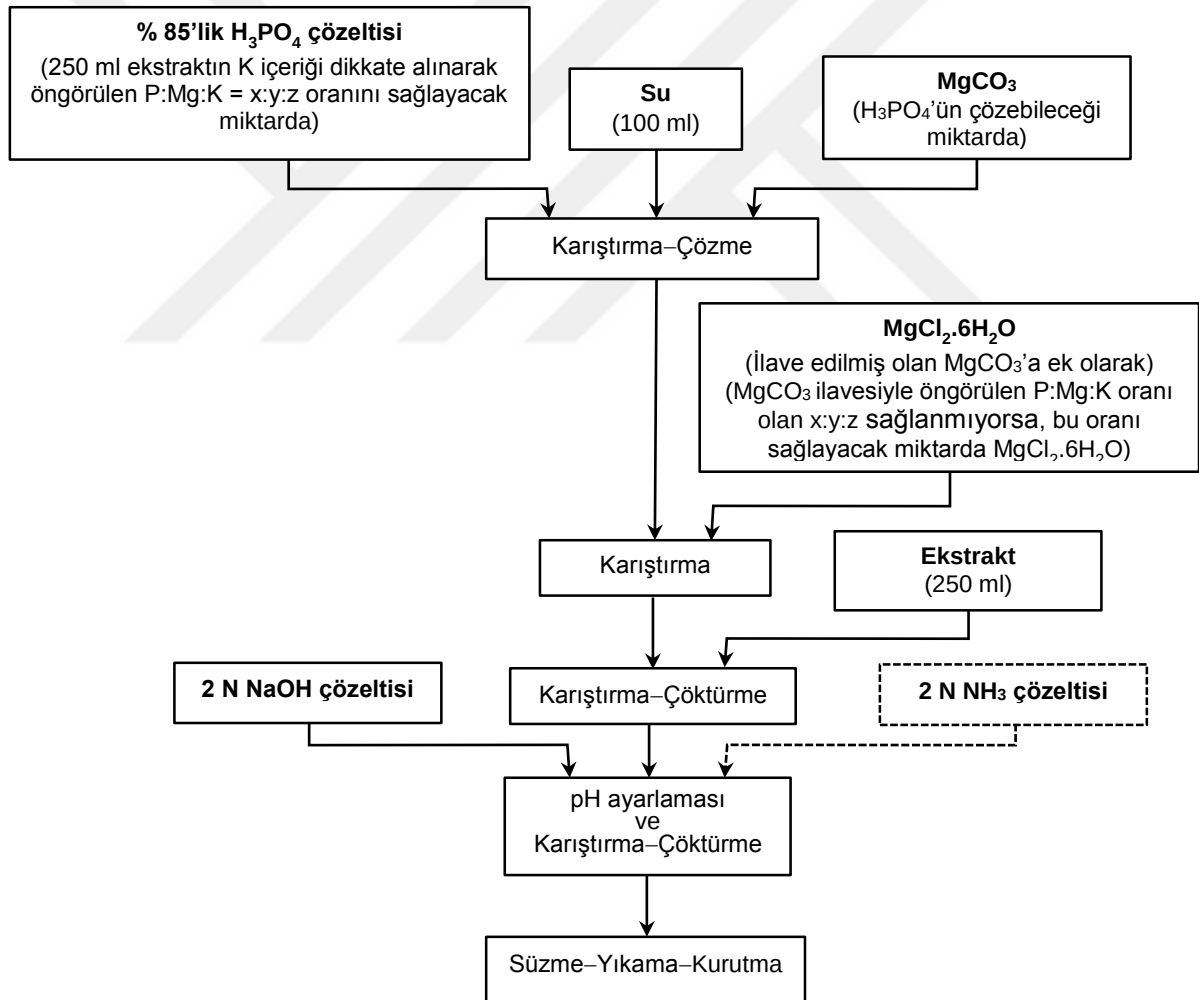


Şekil 4.4.30. Dördüncü etap çalışmanın akış şeması.

Tablo 4.4.2. Dördüncü etap çalışmanın sonuçları (Deneylerde 7 ml H_3PO_4 , 90 ml su, 8.80 g $MgCO_3$ ve 250 ml ekstrakt kullanılmıştır)(250 ml ekstrakt = 4.075 g K). (Deneylerdeki akış şeması Şekil 4.4.30'da verilmiştir)

Deney no	K:Mg:P oranı			Ekstrakt ilavesinden sonra karıştırma süresi (saat)	Çöktürme işleminde son pH	250 ml ekstrakttan elde edilen ürün (40°C'de kurutulmuş)	Ürün bileşimi				K kazanımı (%)
	K	Mg	P				K_2O (%)	MgO (%)	P_2O_5 (%)	KK* (%)	
1	1	1	1	6	8.30	17.91	8.44	19.26	33.95	35.49	30.78
2	1	1	1	48	7.65	18.84	10.86	18.29	32.49	37.30	41.66
3	1	1	1	120	6.89	17.75	10.32	18.87	33.03	35.84	37.30

*Kristal suyunun tamamen uzaklaştığı 400°C sıcaklıkta.



Şekil 4.4.31. Beşinci etap çalışmanın akış şeması.

Tablo 4.3.3’de verilen değerlerden de anlaşılacağı üzere, çöktürme pH’sının yaklaşık 9.5’e kadar artırılmasıyla potasyum kazanımının arttığı ve daha yüksek pH’larda pratik olarak değişmediği ifade edilebilir. Bu bulgu, çeşitli ortamlardan amonyum struvit ve potasyum struvit çöktürmesinin yapıldığı çalışmalarda alkali ortamda çöktürmenin uygun olduğu şeklinde verilen literatür bilgileriyle uyum içerisindedir (Rahman vd., 2014; Le Corre, vd., 2009). Oda sıcaklığında ve 50°C’de gerçekleştirilen iki deney sonucunda potasyum kazanımında önemli bir fark bulunmamıştır. Çöktürme süresinin etkisinin araştırıldığı deneylerde 6-120 saat arasında değişik sürelerde çöktürme yapılmış, süre uzadıkça potasyumun çöktürülerek kazanılmasında çok az bir artış gözlenmiştir. Sonuçta, çökmenin pratik olarak birkaç saat içerisinde büyük ölçüde tamamlandığı ifade edilebilir.

Çöktürme süresi uzadıkça, elde edilen ürünün partikül boyutunda bir miktar artma olmaktadır. Çöktürmenin 6 saatte tamamlandığı deneylerde elde edilen potasyum struvit içerikli ürünün ortalama partikül boyutu yaklaşık 16 µm iken, 24 saat sürdürülen deneylerde yaklaşık 20 µm ve 120 saat sürdürülen çöktürme deneylerinde yaklaşık 28 µm olarak bulunmuştur. Kazanımın düşük olduğu fakat ürünün saflığının yüksek olduğu çöktürmenin ekstrakt fazlası kullanılarak uygun pH’nın da sadece ekstrakt ile sağlandığı deneylerde 40 µm ortalama partikül boyutu sonucu elde edilmişti (3. Etap 6 nolu deney,

Tablo 4.4.3. Beşinci etap çalışmadaki pH’nın etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları (Şekil 4.4.31’e göre yapılan deneylerde 250 ml ekstrakt ve K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde H_3PO_4 , $MgCO_3$ ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır) (250 ml ekstrakt = 4.075 g K)[Çöktürmeler oda sıcaklığında (23-27°C) ve 6 saatte tamamlanacak şekilde gerçekleştirilmiştir].

Deney no	Başlangıç pH’sı	K:Mg:P oranı			Çöktürme işleminde son pH	250 ml ekstrakttan elde edilen ürün (40°C’de kurutulmuş)	Ürün bileşimi					K kazanımı (%)
		K	Mg	P			K ₂ O (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	KK* (%)	
1	7.19	1	1	1	6.59	18.78	2.93	22.03	39.48	1.82	33.74	11.21
2	7.57	1	1	1	7.17	19.24	4.67	21.47	37.75	2.11	34.00	18.30
3	8.11	1	1	1	7.55	20.65	6.14	19.93	35.59	2.56	35.78	25.82
4	8.64	1	1	1	8.24	21.58	7.53	19.02	33.75	2.85	36.85	33.10
5	9.15	1	1	1	8.75	22.42	10.01	18.53	32.62	3.09	35.75	45.71
6	9.42	1	1	1	9.27	23.18	10.67	17.63	31.88	3.21	39.03	50.40
7	10.14	1	1	1	9.94	23.18	10.61	17.83	31.68	3.25	36.63	50.09
8	10.59	1	1	1	10.45	23.38	10.58	17.78	31.65	3.31	36.68	50.38
9	11.17	1	1	1	11.02	23.51	10.4	17.53	31.48	3.42	37.17	49.80

*Kristal suyunun tamamen uzaklaştığı 400°C sıcaklıkta.

Tablo 4.4.4. Beşinci etap çalışmadaki sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları (Şekil 4.4.31'e göre yapılan deneylerde 250 ml ekstrakt ve K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde H_3PO_4 , $MgCO_3$ ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır) (250 ml ekstrakt = 4.075 g K)[Çöktürmeler pH yaklaşık 9.5'da ve 6 saatte tamamlanacak şekilde gerçekleştirilmiştir].

Deney no	Başlangıç pH'sı	Sıcaklık (°C)	K:Mg:P oranı			Çöktürme işleminde son pH	250 ml ekstrakttan elde edilen ürün (40°C'de kurutulmuş)	Ürün bileşimi					K kazanımı (%)
			K	Mg	P			K ₂ O (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	KK*	
1	9.42	25	1	1	1	9.27	23.18	10.67	17.63	31.88	3.21	39.03	50.40
2	9.45	50	1	1	1	9.34	23.29	10.99	17.55	31.23	3.23	37.00	52.13

*Kristal suyunun tamamen uzaklaştığı 400°C sıcaklıkta.

Tablo 4.4.5. Beşinci etap çalışmadaki sürenin etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları (Şekil 4.4.31'e göre yapılan deneylerde 250 ml ekstrakt ve K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde H_3PO_4 , $MgCO_3$ ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır) (250 ml ekstrakt = 4.075 g K)[Çöktürmeler pH yaklaşık 9.5'da ve oda sıcaklığında (23-27°C) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir].

Deney no	Başlangıç pH'sı	Süre (saat)	K:Mg:P oranı			Çöktürme işleminde son pH	250 ml ekstrakttan elde edilen ürün (40°C'de kurutulmuş)	Ürün bileşimi					K kazanımı (%)
			K	Mg	P			K ₂ O (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	KK*	
1	9.42	6	1	1	1	9.27	23.18	10.67	17.63	31.88	3.21	39.03	50.40
2	9.46	12	1	1	1	9.25	23.21	10.85	17.90	31.93	3.25	36.07	51.29
3	9.59	24	1	1	1	9.39	23.39	11.14	17.71	31.53	3.39	36.23	53.07
4	9.54	72	1	1	1	9.35	23.68	11.49	17.55	31.2	3.48	36.28	55.41
5	9.47	120	1	1	1	9.30	23.75	11.58	17.44	31.01	3.54	36.43	56.01

*Kristal suyunun tamamen uzaklaştığı 400°C sıcaklıkta.

Şekil 4.4.29). Buna göre pH ayarlamasının NaOH çözeltisiyle yapılması durumunda çöktürülen üründe ortalama partikül boyutunun daha düşük olduğu ifade edilebilir.

K:Mg:P oranları değiştirilerek ve uygun pH olan 9.5'ta gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 4.4.6'da verilmiştir. Tablonun incelenmesinden Mg ve P oranları yükseldikçe çöktürülen potasyum artmakta, ancak elde edilen ürünlerde potasyum yüzdesi azalmaktadır. Bu durum, aynı miktarda potasyum içeren belirli bir çözelti kullanılarak gerçekleştirildiğinden, elde edilen ürün miktarlarının artmasından da anlaşılmaktadır. Potasyum-struvit dışında çeşitli magnezyum fosfatların da birlikte çökerek ürünün miktarını artırdığı ve potasyum yüzdesini azalttığı bir gerçektir. Ürünlerin örneklerinde yapılan XRD analizlerinde tersiyer magnezyum fosfat bileşiği olan $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (catiite) bulunması bu fikri desteklemektedir.

Tablo 4.4.6. Beşinci etap çalışmadaki K:Mg:P oranının etkisinin araştırıldığı deneylerin sonuçları (Şekil 4.4.31'e göre yapılan deneylerde 250 ml ekstrakt ve x:y:z olacak şekilde H_3PO_4 , $MgCO_3$ ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır) (250 ml ekstrakt = 4.075 g K)[Çöktürmeler pH yaklaşık 9.5'da, oda sıcaklığında (23-27°C) ve 6 saatte tamamlanacak şekilde gerçekleştirilmiştir].

Deney no	Başlangıç pH'sı	K:Mg:P oranı			Çöktürme işleminde Son pH	250 ml ekstraktan elde edilen ürün (40°C'de kurutulmuş)	Ürün bileşimi					K kazanımı (%)
		K	Mg	P			K ₂ O (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	KK* (%)	
1	9.42	1	1	1	9.27	23.18	10.67	17.63	31.88	3.21	39.03	50.40
2	9.51	1.5	1	1	9.36	13.68	11.11	19.82	35.76	2.28	30.12	30.96
3	9.55	2	1	1	9.41	10.74	12.27	18.91	34.39	1.17	31.26	26.87
4	9.39	1	1	1.5	9.22	23.67	8.05	17.26	35.14	3.57	38.78	38.83
5	9.44	1.5	1	1.5	9.30	16.07	9.07	17.15	34.56	3.68	38.69	29.71
6	9.52	2	1	1.5	9.41	11.37	10.09	17.73	36.67	2.51	32.04	23.37
7	9.38	1	1	2	9.20	23.62	7.61	16.97	31.06	3.57	43.10	36.65
8	9.57	1.5	1	2	9.45	15.94	7.76	16.80	30.48	3.45	42.96	25.21
9	9.45	2	1	2	9.29	12.12	7.90	16.76	30.05	3.39	40.80	19.53
10	9.53	1	1.5	1	9.35	18.56	4.99	25.10	39.56	1.58	31.34	18.89
11	9.42	1.5	1.5	1	9.20	13.85	5.28	22.59	35.19	0.87	37.25	14.92
12	9.59	2	1.5	1	9.38	9.50	4.99	24.38	38.61	0.37	35.02	9.67
13	9.47	1	2	1	9.35	19.98	2.23	20.80	36.72	1.35	36.95	9.08
14	9.50	1.5	2	1	9.32	12.61	2.52	21.81	38.86	0.77	37.29	6.48
15	9.53	2	2	1	9.41	9.41	2.64	22.11	39.27	0.32	34.41	5.06
16	9.45	1	1.5	1.5	9.30	35.61	8.63	17.35	31.18	3.45	43.26	62.65
17	9.49	2	1.5	1.5	9.31	17.05	11.11	18.22	32.54	3.45	35.87	38.59
18	9.53	1	2	2	9.27	45.73	8.78	18.16	32.19	3.33	39.74	81.81
19	9.39	1.5	2	2	9.25	31.48	9.07	17.45	31.37	3.10	40.86	58.18
20	9.48	1	3	3	9.23	61.50	7.15	20.15	36.49	3.21	38.75	89.56

*Kristal suyunun tamamen uzaklaştığı 400°C sıcaklıkta.

Bu etap çalışmada, K:Mg:P oranı 1:1:1 olarak gerçekleştirilen deneylerde 250 ml olarak kullanılan ekstraktta, yaklaşık 16 g/l olan son potasyum konsantrasyonu, 100 ml su ve uygun pH olan 9.5 değerini oluşturacak miktarda NaOH çözeltisinin de ilavesiyle, yaklaşık 10 g/l'ye seyrelmektedir. Bu deneylerde herhangi bir Na_3PO_4 kristallenmesi gözlenmemiştir. Ekstrakt miktarı ve reaktif miktarları aynı kalmak kaydıyla, daha fazla su ilave ederek son potasyum konsantrasyonu yaklaşık 5 g/l'ye düşürülmüş ve deney sonucunda elde edilen çökelti miktarında önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu deneyde potasyum kazanımı yaklaşık % 48.5 olarak bulunmuştur. Daha fazla su ilavesiyle

potasyum konsantrasyonu 2 g/l'ye düşürülerek gerçekleştirilen deneylerde ise potasyum kazanım verimi % 39.4 olarak elde edilmiştir. Kuşçuoğlu (2008) tarafından kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada, K:Mg:P oranı 1:2:2 uygulanarak pH 10'da gerçekleştirilen ve ortamın, reaktifler ilavesiyle oluşan karışımındaki potasyum konsantrasyonunu 100 mM'dan 25 mM'a değiştirilerek yapılan deneylerde verilen sonuçlardan verimin yaklaşık % 85'den % 72'ye azaldığı, verilen diğer sonuçlardan, çok daha ileri seyreltik durumlarda verim düşüşlerinin daha bariz bir şekilde meydana geldiği anlaşılmaktadır. Tabii ki, çöktürmenin olabilen en düşük ortamda yapılabilmesi, artık çözeltinin miktarı, özellikleri, yeniden değerlendirilebilmesi veya bir atıksa arıtımında çıkabilecek zorluklar açısından önemli olabilir.

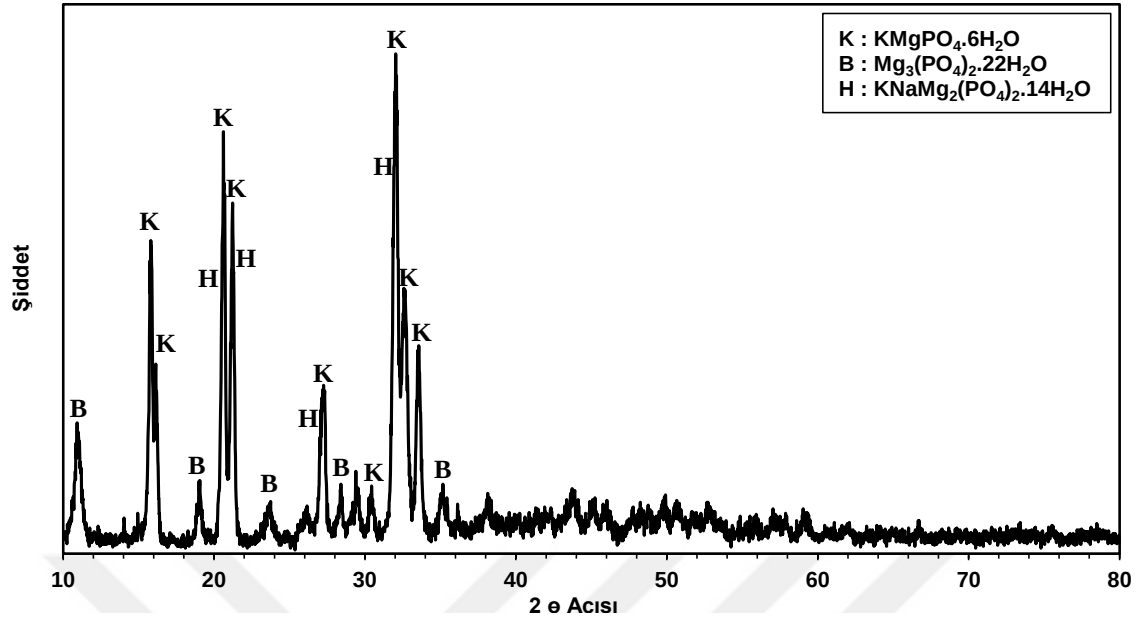
5. etap çalışmada K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde gerekli reaktifler kullanılarak pH yaklaşık 9.5'da gerçekleştirilen deneylerde elde edilen potasyum-struvit içerikli ürünün XRD ve FTIR diyagramları, TG/DTA termogramı, partikül boyut dağılım grafiği ve SEM-EDX görüntü ve spektrumu Şekil 4.4.30 – 4.4.34'de görülmektedir. Tablo 4.4.3 - 4.4.7'de verilen örneklerden bazılarının ilgili şekilleri gerektiğinde karşılaştırılabilmesi amacıyla Ekler'de (Şekil Ek 4.4.1 – 4.4.41) verilmiştir.

Tablo 4.4.7. Beşinci etap çalışmada elde edilen ürünlerin bazı özellikleri.

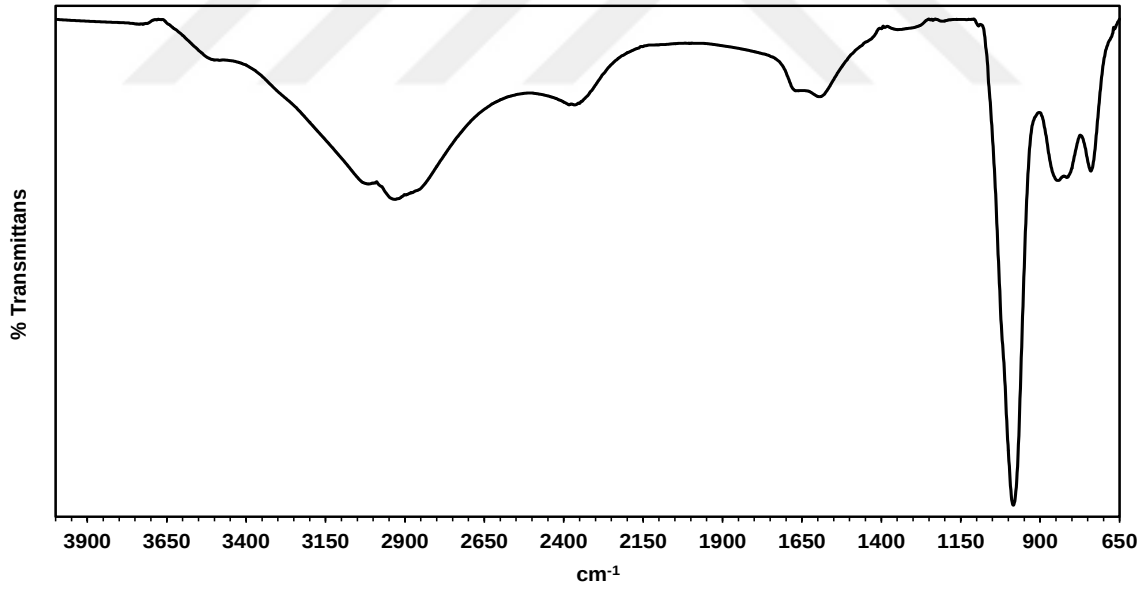
Örnek	K:Mg:P oranı	Çöktürme Sıcaklığı (°C)	Çöktürme Süresi (saat)	Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	Görünür yoğunluk (g/cm ³)	Yaklaşık ort. partikül boyutu (µm)	BET (m ² /g)
1	1:1:1	Oda sıc.*	6	1.9579	0.882	16	71.7
2	1:1:1	Oda sıc. *	24	1.9585	0.864	20	63.4
3	1:1:1	Oda sıc. *	120	1.9461	0.869	28	55.8
4	1:1:1	50°C	6	1.9534	0.872	7	145.9
5	1:2:2	Oda sıc. *	6	1.9730	0.889	12	95.3
6	1:3:3	Oda sıc. *	6	2.0206	0.911	8	182.0

*23-27 °C

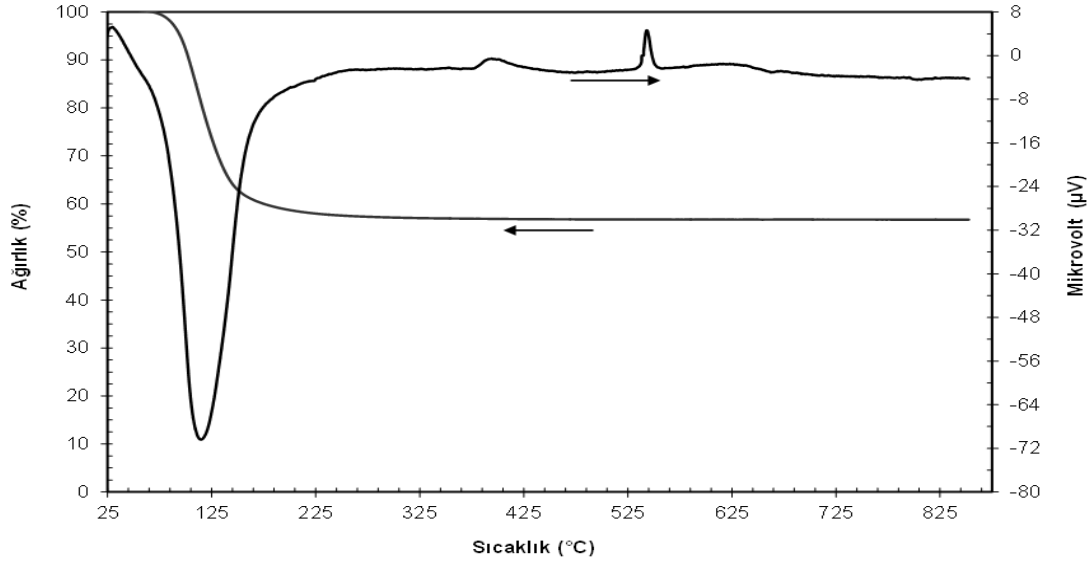
Birinci sütundaki numaraların tekabül ettiği örnekler: 1- Tablo 4.4.6'da 1 nolu deney, 2- Tablo 4.4.5'de 3 nolu deney, 3- Tablo 4.4.5'de 5 nolu deney, 4- Tablo 4.4.4'da 2 nolu deney, 5- Tablo 4.4.6'da 18 nolu deney, 6- Tablo 4.4.6'da 20 nolu deney.



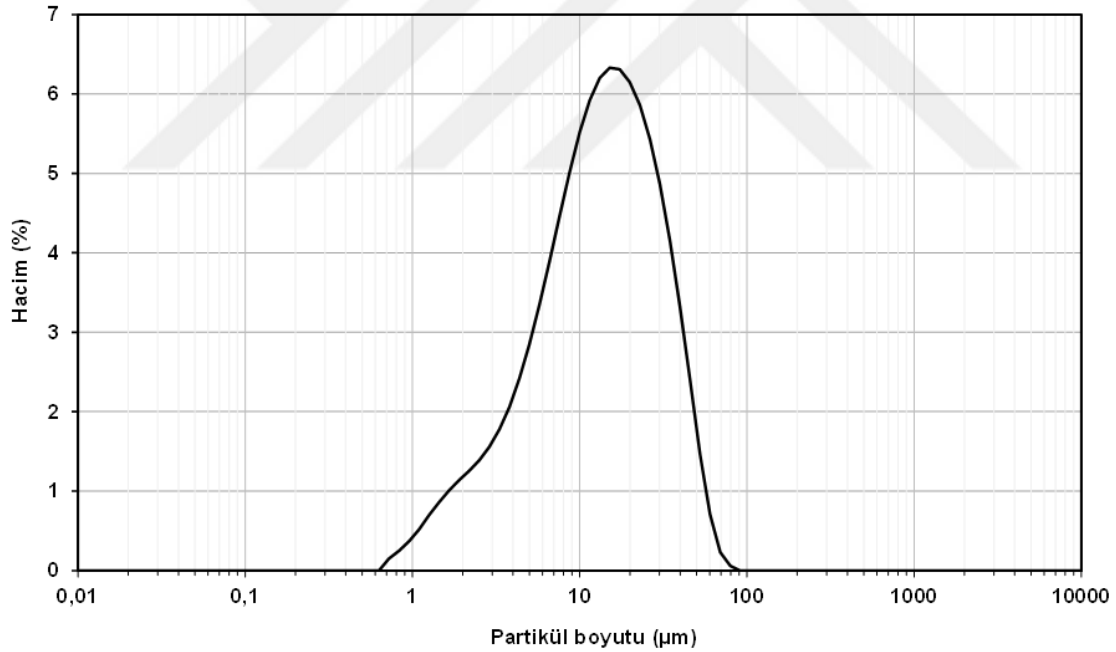
Şekil 4.4.30. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı).



Şekil 4.4.31. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı).

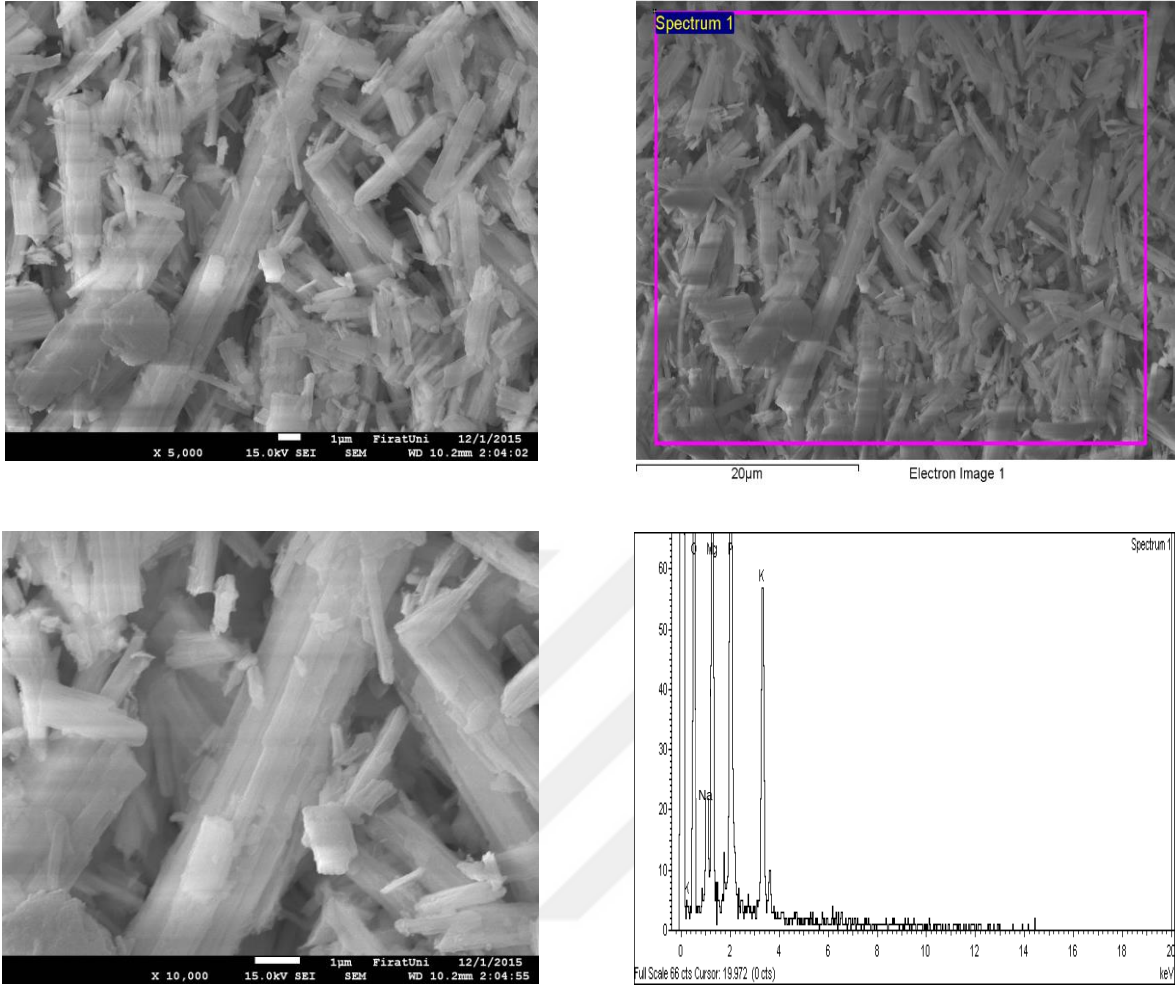


Şekil 4.4.32. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı).



Şekil 4.4.33. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı).

Çöktürme vasıtası olarak amonyak çözeltisinin kullanılabilirliğini araştırmak üzere, K:Mg:P oranları 1:1:1, 1:2:2 ve 1:3:3 olarak hazırlanan karışımlarda 2N NH_3 çözeltisi kullanılarak son pH yaklaşık olarak 9.5 olacak şekilde deneyler tekrarlandı. Deneylerde elde edilen ürünler karakterize edildi. Kimyasal analizlere dayanan hesaplamaların sonuçları, bir



Şekil 4.4.34. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı).

mukayese de yapılabilmesi amacıyla, aynı şartlarda 2N NaOH çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmalarda sonuçlarla birlikte Tablo 4.4.8’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, tekabül eden amonyakla çöktürme deneylerinde, ürün miktarları bir miktar da fazla olmasına karşılık, potasyum kazanımlarının düşük oluşu, bu çöktürme deneylerinde beklendiği üzere potasyum struvitin amonyum-struvitle birlikte çöktüğü ifade edilebilir. Sonuç olarak çöktürmede pH ayarlama vasıtası olarak NH_3 ’ın kullanılmasının potasyum kazancını menfi yönde etkilediği söylenebilir. Amonyakla yapılan çöktürmelerde ürün verimi olarak bir avantaj bulunmadığından, bu grup çalışmada elde edilen ürünlere ait görüntü ve diyagramlar Ekler kısmında verilmiştir (Şekil Ek 4.4.42 – 4.4.49)

Yukarıdaki kısımlarda çeşitli karakteristikleri verilmiş olan ve K:Mg:P oranı 1:1:1 ve pH yaklaşık 9.5 şartlarında NaOH çözeltisiyle çöktürülerek elde edilmiş olan potasyum-struvit içerikli ürünün çeşitli ortamlardaki çözünürlüğü üzerine yapılan

deneylerin sonuçları Tablo 4.4.9’da verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, destile su ve musluk suyu ortamında, katı sıvı oranı 10 g/l olarak uygulandığında, 24 saat sonunda, katı maddedeki potasyum ve fosforun çözünme yüzdeleri sırasıyla % 2.17 ve % 0.77 olarak bulunmuştur.

Bu değerler Salutsky ve Steiger (1964)’in çalışmalarında uzun çöktürme süresinde saf olarak elde ettikleri potasyum-struvit için buldukları çözünme değerlerinden daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızda elde edilen ürünün potasyum-struvitçe saf olmaması ve muhtemelen magnezyum fosfatlar içermesi ve belki de küçük partikül yapıda bulunması buna sebep gösterilebilir. Salutsky ve Steiger (1964), potasyum-struvitin suda çözünürken disproporsiyonlanarak magnezyum fosfat meydana getirdiğini göstermiştir.

Diğer taraftan, bazı metotlarda (AOAC, 2000) ve bazı çalışmalarda (Bandyopadhyay, vd., 2008; Chandra, vd., 2009) çeşitli fosfatlı gübrelerin mineral asit, organik asitler ve bunların bazı bileşiklerini kullanarak çözünürlük için testler önerilmiş ve bazı araştırmalar yapılmıştır. Yaptığımız çalışmada, bitki beslemede önemli olan ve bitki köklerinden salgılanarak topraktaki besi minerallerinin bitki bünyesine alınmasına neden olan çeşitli organik asitler ve onların bileşiklerinin ve bu arada bazı kompleksleştiricilerin çözeltilerinde çözünme değerleri bulunmuş ve Tablo 4.4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.4.8. Değişik K:Mg:P oranlarında, amonyak ile yapılan çöktürmede elde edilen sonuçlar (Şekil 4.4.31’e göre yapılan deneylerde 250 ml ekstrakt ve x:y:z olacak şekilde H_3PO_4 , $MgCO_3$ ve $MgCl_2.6H_2O$ kullanılmıştır) (250 ml ekstrakt = 4.075 g K)[Çöktürmeler, pH yaklaşık 9.5’a 2 N NH_3 ile ayarlanarak, oda sıcaklığında (23-27°C) ve 360 dakikada tamamlanacak şekilde gerçekleştirilmiştir].

Deney no	Başlangıç pH’sı	K:Mg:P oranı			Çöktürme işleminde Son pH	250 ml ekstrakttan elde edilen ürün (40°C’de kurutulmuş)	Ürün bileşimi					K kazanımı (%)
		K	Mg	P			K ₂ O (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Na ₂ O (%)	KK*	
1	9.56	1	1	1	9.39	24.59	3.14	17.01	30.08	0.21	48.36	15.73
2	9.45	1	2	2	9.27	47.32	3.02	17.91	31.79	0.15	44.75	29.15
3	9.59	1	3	3	9.42	66.07	2.91	18.79	33.64	0.11	38.54	39.16
1**	9.42	1	1	1	9.27	23.18	10.67	17.63	31.88	3.21	36.61	50.40
18**	9.53	1	2	2	9.27	45.73	8.78	18.16	32.19	3.33	37.54	81.81
20**	9.48	1	3	3	9.23	61.50	7.15	20.15	36.49	3.21	35.52	89.56

*Kristal suyunun tamamen uzaklaştığı 400°C sıcaklıkta. ** Tablo 4.4.6’deki deney numaraları

Bu değerlere göre potasyum ve fosfatın çözünme miktarları potasyum-struvitin stokiometrik formülü dikkate alındığında, biribirine ekivalent olmamaktadır. Bu da yapının sadece potasyum-struvit olmadığı ve diğer mağnezyum fosfatların da üründe bulunuşundan kaynaklanabilir. Tablodan da anlaşılabacağı üzere, çözünme en fazla DTPA, Na₂-EDTA ve sitrik asit zeltiilerinde ve sırasıyla potasyum cinsinden % 14.94, %14.15 ve % 12.29 olarak elde edilmiştir. Çözünme yüzdesi, temas süresi ve katı/sıvı oranı gibi şartlar dikkate alındığında elde edilen ürünün yavaş çözünen özellikte bir gübre bileşeni olduğu ifade edilebilir. Trenkel (1997), yavaş çözünen gübrenin karakteri olarak, 25°C’de suyla uzun süreli temas durumunda 1 gündeki çözünme değeri olarak % 15’in altında olması gerektiğini belirtmiştir. Çalışmamızda yapılan bir testte, 10 g katı madde 1 lt destile suda bir gün süreyle karıştırılarak temas ettirildikten sonra szlmüş ve katı madde 40°C’de kurutularak tartılmıştır. Bu testte elde edilen çözünme değeri yaklaşık % 0.75 olarak bulunmuştur. Trenkel (1997)’in verdiği değerle karşılaştırıldığında çok yavaş çözünen bir maddenin elde edilmiş olduğu ifade edilebilir.

Sonuç olarak, önemli oranda potasyum içeren şlempenin cibreye karıştırılıp pirolizi, potasyumun suyla ekstraksiyonu ve struvit ağırlıklı bir bileşimde çöktürülerek potasyumun yavaş çözünen tipten bir gübre bileşeni olarak kazanılması mümkün olmaktadır. Bu arada yan ürün olarak da, belli amaçlarla kullanılabilir tipten bir aktif karbon elde edilmektedir. İşlemleri toplu olarak gösteren, hipotetik bir akış şeması Şekil 5.4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.4.9. Potasyum-struvit içerikli ürünün çeşitli ortamlardaki çözünürlük deneylerinin sonuçları (K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürün, katı sıvı oranı:10 g/l, temas süresi: 24 saat, karıştırma hızı: 50 d/dak, oda sıcaklığı).

Çözücüler	Çözücülerin başlangıç pH’ları	Son pH	Deneysel olarak bulunan çözünme	
			K ₂ O %	P ₂ O ₅ %
Su	6.84	9.18	2.17	0.77
Musluk suyu*	7.52	9.56	2.57	0.65
0.001 M HCl	3.27	8.41	10.03	11.16
0.001 M Sitrik asit	3.56	8.64	12.29	10.53
0.001 M Asetik asit	3.89	9.01	7.23	6.21
0.001 M Formik asit	3.04	8.60	10.65	9.65
250 mg/l Sodyum Hümat	8.25	9.26	3.47	3.86
0.001 M Oksalik asit	3.77	8.92	9.24	9.51
0.001 M Amonyum sitrat	5.53	8.76	6.89	6.12
0.001 M Amonyum oksalat	6.27	9.71	5.96	6.56
0.001 M Amonyum asetat	6.73	9.25	5.14	4.85
0.001 M DTPA	3.64	8.89	14.94	16.40
0.001 M Na ₂ -EDTA	5.21	9.12	14.15	13.90

*Sertlik 320 mg-CaCO₃ / l

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Melastan alkol üretiminde destilasyon artığı olarak ortaya çıkan potasyum içerikli şlempe ve şarap endüstrisinde ortaya çıkan cibreden çıkarak, yavaş salınımlı potasyum magnezyum fosfat (potasyum-struvit) gübresi elde edilmesi için bir proses geliştirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

İlk aşamada konsantre şlempe, cibreye emdirilip kurutulduktan sonra pirolize tabi tutularak elde edilen karbonize maddenin içerdiği potasyumun su ile ekstrakte edilerek çözelti ortamına alınmasında karışımın hazırlanma şartları, piroliz ve ekstraksiyon işlemlerinde etkin olan parametreler araştırılmıştır. Bu işlemde geriye kalan katı maddenin asit çözeltisiyle stabilize edilip nötrallığe kadar suyla yıkandıktan sonra kurutularak elde edilen aktif karbonun özellikleri de birlikte araştırılarak en uygun şartlar ortaya konulmuştur.

İkinci aşamada, elde edilmiş olan potasyum içerikli ekstrakt kullanılarak değişik şartlarda potasyum magnezyum fosfat (potasyum-struvit) çöktürülerek elde edilmiştir. Bu aşamada potasyum struvit kazanılması üzerine etki eden parametreler araştırılmış ve elde edilen potasyum-struvitin kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir.

1. Piroliz ve potasyumun çözeltiye alınması amaçlanan ilk aşamadaki deneylerin sonuçlarına göre,

1.1. Şlempe/cibre oranı 1 olarak hazırlanan karışımların homojenize edilmesi, kurutulması ve değişik azot akış hızlarındaki fırında 600 ve 800°C’de yapılan piroliz deneylerinde, pirolizin gerçekleştirilmesi, potasyumun ekstrakte edilebilirliği ve elde edilen aktif karbonun yüzey alanı üzerinde yapılan değerlendirmeler şöyledir:

a. Karışımların homojenize edilmesi ve değişik sürelerde kurutulması sonucunda gözlemlendiği sonuçlar olarak, yüksek sıcaklıklarda yapılan pirolizlerde köpürme taşma gibi olayların olmaması için örneklerin iyice homojenize edildikten ve şlempenin cibre tarafından iyice emilmesi sağlandıktan sonra en az 48 saat süreyle 100°C’deki etüvde kurutulması gerektiği tespit edilmiştir. Şlempe oranının fazla olması durumunda bu süre daha uzun olabilir.

b. 100-600 ml/dk arasındaki azot gazı akış hızlarında yapılan deneylerde azot gazı geçirme hızının potasyumun ekstrakte edilebilirliği ve elde edilen aktif karbon yüzey alanları üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı gözlenmemiştir.

c. Piroliz sıcaklığının 600°C'den 800°C'ye yükseltilmesiyle elde edilen aktif karbonların spesifik yüzey alanları daha yüksek olmaktadır. Sıcaklığın etkisi daha sonraki bir basamakta da incelenmiştir.

Bu ön çalışmanın sonucu olarak karışımların 6 saat süreyle karıştırılarak homojenize edilmesi ve 48 saat süreyle kurutularak piroliz işlemine hazırlanmasına karar verildi.

1.2. Ş/C oranı 1-3 arasında ve piroliz süresi 2 saat olmak üzere piroliz sıcaklığı 400-800°C arasında değiştirilerek gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarına göre:

a. Tüm Ş/C oranlarında, piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen ekstraktta tayin edilen ve organik maddelerin miktarının bir ölçüsü olan oksitlenebilirlik miktarı, 600°C'ye kadar düşmekte ve daha yüksek sıcaklıklarda tama olarak değişmemektedir. Buna göre karbonizasyonun 600°C ve daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi gerçekleştiği ifade edilebilir. Takibedilen işlemlerden sonra elde edilen aktif karbon miktarı piroliz sıcaklığı yükseltildikçe düşmekte, aktif karbonlardaki kül miktarı da artmaktadır.

b. Piroliz sıcaklığı artırıldıkça potasyum ekstraksiyonunda da % 84-93 arasında değişmek üzere düzenli artışlar gözlenmiştir. Sodyumun çözeltiye geçme oranında da benzer eğilim gözlenmiş olup bu değerler % 85-91 olarak elde edilmiştir.

c. Kalsiyumun çözeltiye geçişinde de aynı yükselme eğilimi gözlenmiş, ancak çözeltiye geçme oranının 600°C'den itibaren ve tüm Ş/C oranları için %15-30 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu durum çözeltiye geçmiş olan kalsiyumun, alkali ortamda, karbon yüzeyine CaCO_3 olarak çöktüğü, su ekstraksiyonundan kalan karbonize maddede gözlenmiştir. Piroliz ürünü, su ile yıkanmış karbonize madde ve asitle işlem görmüş kalıntıların tekabül eden sırasında ölçülen, giderek büyümek suretiyle artmış bulunan yüzey alanları, yüzeyde ve porlarda çökmüş bulunan CaCO_3 'ün ve çözünebilir inorganiklerin özellikle asit yıkaması esnasında çözünerek uzaklaşması sonucu olabilir. Piroliz ürünü, bunun su ile yıkanmasından kalan karbonize madde ve asitle yıkamayla elde edilen aktif karbonlarda elde edilen SEM-EDX analizleri bunu göstermiştir.

Sonuç olarak, piroliz işlemi aynı zamanda bir kalsiyum azaltma etkisi yaratmaktadır. Bu durumun, sonraki basamaklardaki potasyum-struvit çöktürmede, kalsiyum fosfatların ürün saflığını bozmasını kısmen bertaraf ettiği yönünde bir avantaj teşkil ettiği ifade edilebilir.

d. Elde edilen ekstraktların alkaliniteleri yüksek olup pH'ları 13 civarında ölçülmüştür. Bu durum, ortamda bulunan potasyum ve sodyum bileşiklerinin piroliz sırasında karbonatlara, oksitlere ve hatta ortamdaki karbonun indirgen özelliği nedeniyle

metalik hale indirgenip, su ile yıkama sonucunda bu alkali metal ve bileşiklerinin hidroksitlere dönüşmesi ya da hidroksitlere hidroliz olmasından kaynaklanabilir. Bu reaksiyonlar karbonda yüzey genişlemesi şeklinde bir aktivasyona da neden olmaktadır. Ş/C oranı ve piroliz sıcaklığı artıkça artan değerlerde olmak üzere, elde edilen aktif karbonlarda $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerindeki değerlere kadar çıkan spesifik yüzey alanları belirlenmiştir. Aktif karbonlarda elde edilen SEM görüntülerindeki yapı da yüzeyin genişlediğine dair bilgi vermektedir.

Sonuç olarak, elde edilen ekstraktın alkali özellikte olması, potasyum-struvit çöktürmede daha az alkali çöktürme vasıtasına ihtiyaç göstermesi yönünden bir avantaj teşkil ettiği düşünülebilir.

e. Aktif karbonlarda yapılan yüzey fonksiyonel gruplar 400°C 'de elde edilenlerde daha yüksek olmak üzere, asidik ve bazik grupların toplamı olarak, $1.80\text{-}3.48 \text{ meş/g}$ arasında bulunmuştur. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe bu değerler daha düşük olarak belirlenmiştir. Boehm yöntemiyle bulunan çeşitli yüzey fonksiyonel grupların aktif karbon ürünlerindeki miktarlarıyla aynı örneklerin FTIR spektrumundaki bu fonksiyonel grupların durumları arasında net bir ilişki kurulamamıştır.

f. Sıcaklık olarak 600°C seçilmek üzere değişik piroliz sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlarda, ekstraktlardaki oksitlenebilirlik değerleri 2 saatlik piroliz uygulamasına kadar düşmekte ve elde edilen aktif karbonlardaki spesifik yüzey alanları da bu süreden daha uzun sürelerde artmamaktadır.

Kullanılabilir özellikte bir aktif karbon ürününü de yan ürün olarak elde etmek amacıyla, uygulanacak parametreler olarak Ş/C oranı = 2; piroliz sıcaklığı, 600°C ; piroliz süresi, 120 dakika uygun bulunmuştur. Bu şartlarda yaklaşık $500 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanı olan bir aktif karbon elde edilmektedir.

1.3. Ş/C oranı = 2 olan karışımlarda, piroliz süresi = 120 dakika olmak üzere 600°C 'de gerçekleştirilen piroliz işleminden sonra 200 mesh'e öğütülmüş örneklerden su ile potasyumun çözeltiye alınması için gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında bulunan sonuçlara göre:

a. Potasyumun makul bir verimle çözeltiye alınması sıvı katı oranı 10 olan durumda 60 dakikalık bir sürede gerçekleşmektedir.

b. Su ile ekstraksiyonda su/piroliz ürünü oranı 10 olarak uygulanabilir. Bu durumda potasyumun tek ekstraksiyonla yaklaşık % 93'ü çözeltiye alınabilmektedir.

c. Piroliz ürününden potasyumun ekstrakte edilmesinde ekstraksiyon sıcaklığının önemli bir etkisi gözlenmemiştir.

d. Çeşitli varyasyonlarla ve ardışık ekstraksiyonlar uygulamak suretiyle veya sürekli bir sistemle, ekstrakte edilecek potasyumun miktarı ve konsantrasyonu artırılabilir. Basit ters akım batarya benzeri 10 basamaklı ardışık bir ekstraksiyonla potasyum konsantrasyonu yaklaşık 73 g/l'ye kadar yükseltilebilmektedir.

Birinci basamağın genel sonucu olarak, önemli oranda potasyum içerikli şlempe ile az da olsa potasyum içeren cibre karışımı piroliz edilip su ile ekstraksiyona tabi tutulduğunda potasyumun yüksek bir ekstraksiyon derecesiyle çözeltiye alınabildiği ifade edilebilir. Böylece potasyum şlempenin karmaşık ortamından, potasyum-struvitin çöktürülmesi için istenen özellikte (alkalinitesi yüksek bir şekilde) ve özellikle kalsiyumdan olabildiğince arınmış temiz bir ortama kazanılmaktadır. Piroliz sırasında karışım bünyesinde bulunan potasyumun aktifleşmeye neden olduğu ve yan ürün olarak da bazı amaçlarla kullanılabilir özellikte bir aktif karbon üretilebileceği gösterilmiştir.

İki ardışık ekstraksiyonla elde edilen yaklaşık 16 g/l potasyum içeren çözelti kullanılarak ikinci adımda potasyum magnezyum fosfat kazanılma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. Potasyum içerikli ekstraktan yavaş çözünür tipten bir gübre bileşeni olan potasyum-struvitin (potasyum magnezyum fosfat) çöktürülerek kazanılması amaçlanan ikinci aşamadaki deneylerin sonuçlarına göre,

2.1. Potasyum magnezyum fosfat çöktürülmesinde literatürde de belirtilen pH 9 civarına ulaşmak üzere,

a. Mg:P = 1:1 oranındaki karışıma oldukça yüksek oranda ekstrakt karıştırılması gerektiği ve bu oranın K:Mg:P= 6.2 :1:1 olması durumunda çöktürülen ürünün potasyum-struvit yönünden safa yakın olduğu bulunmuştur. Ancak bu durumda kullanılan ekstrakttaki potasyum temelinde hesaplanan verim düşük seviyede ve yaklaşık %7.5 olarak gerçekleşmiştir.

b. Mg:P = 1:1 oranındaki karışıma belirli konsantre ekstrakt ilavesinden sonra pH'nın NaOH çözeltisiyle 9 civarına getirilmesiyle sodyum fosfatın kristallenmesi gözlenmiştir. Bu gözlem, çöktürmenin su ilave edilerek daha seyreltik ortamda yapılması gerektiğini ortaya koymuştur.

2.2. Fosfat ve magnezyum bileşenlerini içeren karışımlara değişik K:Mg:P oranlarını oluşturmak üzere hesaplı miktarlarda ekstrakt ve su ilavesiyle daha seyreltik ortamda gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarına göre

a. K:Mg:P oranında K arttırılarak yani giderek artan miktarda ekstrakt ilave edilerek pH asidik bölgeden nötrallığe doğru yükseltildiğinde, elde edilen çökteltelerin kurutulmasıyla oluşan ürünlerin XRD diyagramları, bir dereceye kadar FTIR diyagramları ve SEM-EDX görüntü ve spektrumları asidik bölgede (pH 6-7 arası) $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (newberite), yaklaşık pH 7.5'dan itibaren potasyum-struvitin de çöktüğünü ve 8'den daha yüksek pH'larda da $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (catiite) oluştuğunu göstermiştir.

b. K oranının yüksek olduğu durumlarda ürünün potasyum içeriği yükselmekte ancak ürün miktarının daha az olması nedeniyle, potasyum kazanım verimi düşmektedir.

2.3. K:Mg:P oranı değişik şekilde hazırlanan karışımlarda ve yeterince seyreltik olarak hazırlanan ortamlarda NaOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme deneylerinde elde edilen sonuçlara göre

a. K:Mg:P = 1:1:1 karışımlarıyla yapılan ve pH'nın etkisinin araştırıldığı ve çöktürmenin 6 saatte sonlandırıldığı deneylerde pH yükseltildikçe 9.5 civarına kadar elde edilen potasyum kazanım verimleri % 50 civarına kadar artırılabilir.

b. K:Mg:P = 1:1:1 karışımlarıyla yapılan ve sıcaklığın ve sürenin etkilerinin araştırıldığı deneylerde, sıcaklığın 50°C'ye yükseltilmesinin ve çöktürme-karıştırma süresinin uzun süre olarak uygulandığı durumlarda çok az bir potasyum kazanım artışı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık ve uzun çöktürme süresi uygulamasında en fazla % 5 civarındaki bir verim artışı ekonomik açıdan uygunluk arzetmez.

c. K miktarı sabit kalmak kaydıyla Mg ve P miktarlarının artırılarak pH 9.5 civarında gerçekleştirilen çöktürme deneylerinin sonuçlarına göre K:Mg:P = 1:2:2 ve Mg:P:K = 1:3:3 oranlarında potasyum kazanımları sırasıyla yaklaşık % 81 ve % 89 olarak bulunmuştur. Ancak bu şartlarda elde edilen katı ürünlerde, potasyum yüzdeleri düşmektedir. Bu ürünlerdeki potasyum bileşimi (K_2O olarak) yukarıdaki sıraya göre yaklaşık % 8.8 ve % 7.2 olarak bulunmuştur. Potasyum struvitteki teorik % K_2O bileşimi yaklaşık % 17.7 olarak düşünüldüğünde ürünün potasyum-struvit temelindeki saflığı düşük olmaktadır. Bu durumun, potasyum struvitle birlikte çöken magnezyum-fosfatlardan kaynaklanabileceği ifade edilebilir. Üründe, potasyum-struvitle birlikte magnezyum fosfatların bulunması ürünün gübre değerini fazlaca etkilemeyebilir. Zira potasyum struvitte teorik magnezyum yüzdesi (% MgO olarak) % 15 civarında iken bu ürünlerde sırasıyla yaklaşık % 18.2 ve %

19.3 olarak bulunmuştur. Fosfor bileşimi için bir değerlendirme yapılacak olursa potasyum-struvitte teorik fosfor bileşimi (% P_2O_5 cinsinden) yaklaşık % 26.7 iken belirtilen ürünlerde sırasıyla yaklaşık % 32.2 ve % 34.8 olarak tespit edilmiştir. Sonuçta potasyumu düşük, fakat magnezyum ve fosforu yüksek oranda içeren ürünler elde edilmektedir.

d. Çöktürmenin istenilen pH'ya ayarlanabilmesi için NaOH kullanılarak yapılan çöktürme deneylerinde elde edilen ürünlerin daha küçük partikül boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir.

e. Daha seyreltik ortamda çöktürme işleminin yapılmasının etkisinin araştırıldığı deneylerde, son karışım temelinde potasyum konsantrasyonunun yaklaşık 5 g/l olarak uygulandığı durumda önemli bir verim azalmasının gözlenmediği, ancak 2 g/l olarak gerçekleştirilen deneyde, 10 g/l olarak uygulanan deneyde yaklaşık % 50 olarak elde edilen verimin yaklaşık % 39'a düştüğü bulunmuştur.

f. Çöktürmede pH yükseltme vasıtası olarak NaOH çözeltisi yerine NH_3 çözeltisi kullanılarak ve ilk çalışmalarla aynı şartlarda tekrarlanan deneylerde potasyum-struvit yerine amonyum-struvitin de çökmesiyle ürün miktarında artış ancak ürünün potasyum içeriğinde azalma belirlenmiştir.

Buna göre ortamdaki toplam konsantrasyon, sodyum fosfat kristallenmesine yol açmaması için belirli bir konsantrasyon değerini geçmemek üzere, çöktürme işleminin NaOH çözeltisiyle gerçekleştirilmesinin ürün verim ve saflığı açısından uygun olduğu ifade edilebilir. Mg ve P miktarları artırılarak potasyumun yüksek oranda çökeltiye alınabilmesi mümkündür. Bu durumda elde edilen katı üründe potasyum konsantrasyonu daha düşük olmasına rağmen, potasyumun çökeltiye geçme oranının yüksek olduğu uygun şartlar belirlenerek çeşitli tipten ürünler elde edilebilir. Ancak elde edilecek potasyum struvit ve magnezyum fosfat içeren karışık ürünlerin gübre değerinin ayrıca belirlenmesi gerekir.

3. Ekstrakt ve gerekli magnezyum ve fosfor bileşenleri kullanılarak, K:Mg:P 1:1:1 oranında pH 9.5 civarında çöktürülerek elde edilen potasyum-struvit içerikli ürünün çözünürlük özellikleri için aşağıdaki sonuçlar ifade edilebilir

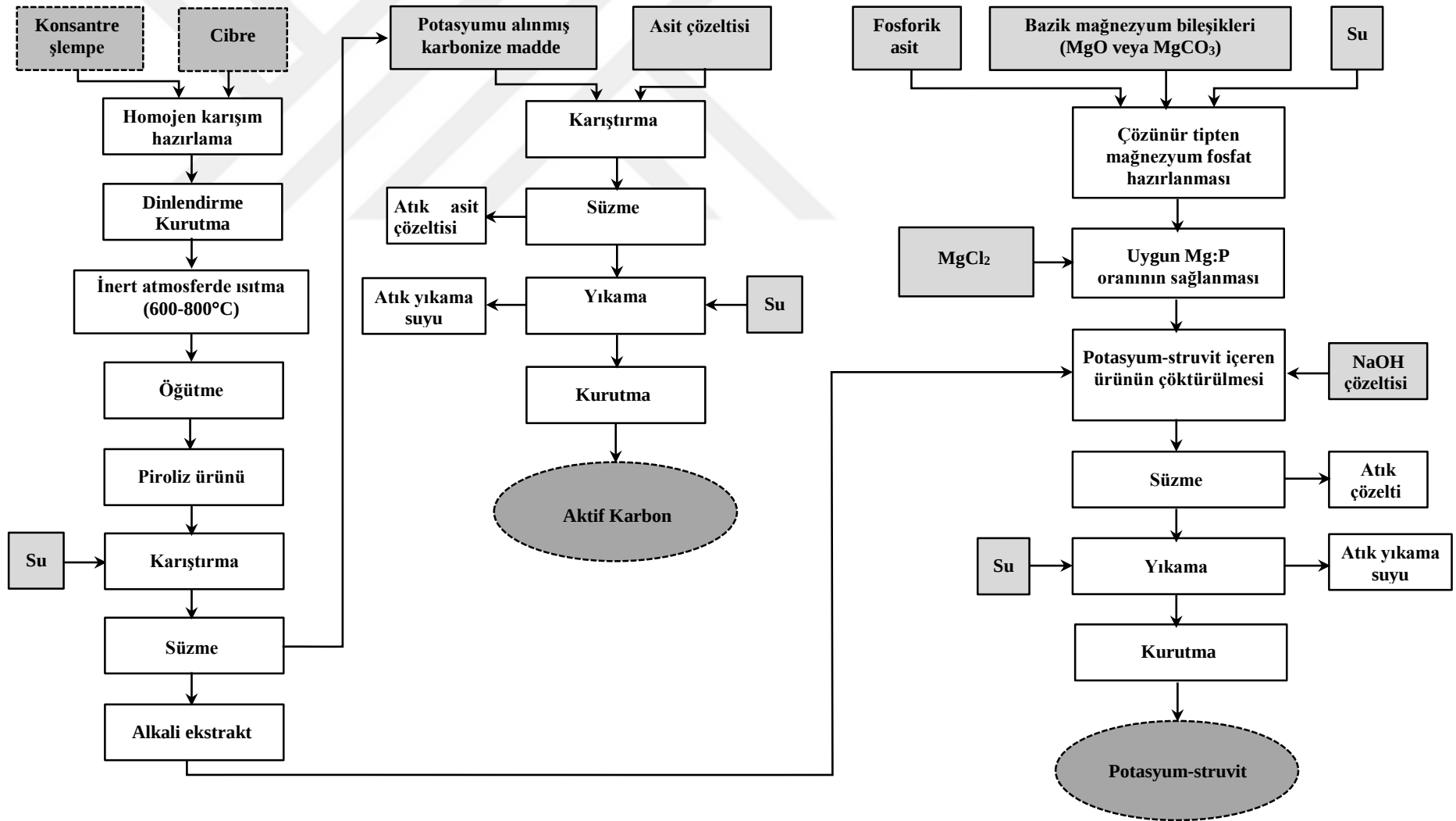
3.1. Uzun süreli (24 saat) su ortamında dengelenerek yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre ürünün sudaki çözünürlüğü ürün kütlesi temeline göre % 0.75 ve potasyum temeline göre yaklaşık % 2 olarak elde edilmiş olup, bu değerler ürünün çok yavaş çözünen bir gübre bileşeni olduğunu göstermiştir.

3.2. Mineral asit, organik asitler, sodyum humat, bazı organik asitlerin amonyum tuzları ve kompleksleştiriciler kullanılarak yapılan çözünme özelliklerini belirleme

deneylerinde 24 saatlik bir dengeleme süresi sonunda ürünün en fazla çözündüğü ortamın potasyum temeline göre % 15 civarındaki bir çözünme ile DTPA ortamında elde edildiği ifade edilebilir. $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ve sitrik asit kullanılarak yapılan testlerde bu değer yaklaşık % 12-14 arasında bulunmuştur. Diğer ortamlarda potasyum temelindeki çözünmelerin daha az ve yaklaşık % 2-10 arasında gerçekleştiği bulunmuştur.

4. Endüstriyel artıklar olan şlempe ve cibreden çıkarak aktif karbon ve potasyum magnezyum fosfat üretiminin şartlarının araştırıldığı bu çalışmanın sonuçlarına göre Şekil 5.4.1’de verilen hipotetik proses şeması önerilebilir.





Şekil 5.4.1. Şlempe ve cibreden potasyum-struvit ve aktif karbon elde edilme işlemlerinin akış şeması.

6. ÖNERİLER

1. Ş/C oranının yüksek tutularak hazırlanacak şlempe-cibre karışımlarının 800°C gibi daha yüksek sıcaklıkta pirolizi ve elde edilen piroliz ürününün sırasıyla su, asit çözeltisi ve su ile yıkanmasıyla oluşan aktif karbonun yüzey alanının yüksek oluşu bazı yeni çalışmaların yapılmasına kapı açabilir.

a. Piroliz ürününün su ile ekstraksiyonundan elde edilen ve potasyumu büyük ölçüde hidroksit olarak içeren ekstrakt, işlem görmemiş cibreye emdirilmek ve yeniden piroliz yapılmak suretiyle aktif karbon elde edilmesinde birkaç kez kullanılabilir. Bu konu araştırılmalıdır. Zira, literatürde potasyum hidroksit ve potasyum karbonat ile lignoselülozik artıklardan aktif karbon üretimine dair çok sayıda araştırma vardır. Bu konuda yapılacak çalışma, üretilmiş kimyasallar yerine artıklardan kazanılan maddeleri reaktif madde yerine kullanılması itibarıyla yenilik anlamında ve kaynak korunması anlamında orijinal olur.

b. Elde edilen karbonize ürünün, içerdiği potasyumun ekstraksiyonundan sonra, bazı fiziksel aktivasyon işlemleri (CO₂ veya su buharı aktivasyonu gibi) uygulanarak elde edilmiş bulunan aktif karbonun yüzey özellikleri geliştirilebilir.

c. Konsantre şlempenin sıvı halde azot atmosferindeki fırına püskürtmek suretiyle yalnız başına piroliz edilerek (flaş piroliz), şlempedeki organiklerin karbonizasyonu gerçekleştirilirken, yine su ile yıkama/ekstraksiyon yapıldıktan sonra elde edilen potasyumlu alkali çözeltilerin daha uygun lignoselülozik maddelerden aktif karbon elde edilmesinde kullanılması araştırılabilir.

2. Bu çalışmadakine analog bir şekilde, potasyum içerikli ekstraktan, magnezyum bileşeni yerine tekabül eden bakır, çinko, mangan, demir gibi bitkiler için esansiyel olan bazı eser elementleri içeren struvit yapısına izomorf olan (örneğin, KCuPO₄, KZnPO₄ gibi) ve yavaş çözündüğü bilinen başka gübrelerin veya bunların karışımları olan kompleks gübre bileşenlerinin elde edilmesi araştırılabilir.

3. Bu çalışmada elde edilen potasyum magnezyum fosfat içerikli çözünürlüğü sınırlı olan ve gübre olarak kullanılabilecek olan ürünün

a. Bitki beslemede önem arzeden sitrik asit, humik asit ve amonyum oksalat çözeltileri gibi çeşitli ortamlardaki çözünürlük kinetiği araştırılabilir.

b. Ziraat mühendisliği çerçevesinde, gübre uygulamalarına ilişkin bazı çalışmalar gerçekleştirilerek çeşitli bitkiler için gübre değeri yönünden uygunluğu ortaya konulabilir.

6. KAYNAKLAR

- Aage, H., Andersen, B., Blom, A., Jensen, I., 1997, The solubility of struvite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 223, 1-2.
- Abbona, F., Lundager Madsen, H.E., Boistelle, R., 1982, Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration, *Journal of Crystal Growth*, 57, 6-14.
- Abechi S.E., Gimba C.E., Uzairu A., Dallatu Y.A., 2013, Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation, *Research Journal of Chemical Sciences*, 3, 7, 54-61.
- Abedi, M., Bahreini, Z., 2010, Preparation of Carbonaceous Adsorbent from Plant of *Calotropis Gigantea* by Thermo-Chemical Activation Process and its Adsorption Behavior for Removal of Methylene Blue, *World Applied Sciences Journal* 11 (3), 263-268, 1818-4952.
- Abou Rayan, M.A., 1997, Studies on the utilization of grape pomace as a source of anthocyanins, oil and phenolices. Ph.D. Thesis, Faculty of Agriculture, Alexandria University, Egypt.
- Adinata, D., Daud, W.M.A.W., and Aroua, M.K., 2007, Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 , *Bioresource Technology*, 98, 1, 145-149.
- Ahmed, M.J., Theydan, S.K., 2012, Adsorption of cephalixin onto activated carbons from *Albizia lebbeck* seed pods by microwave-induced KOH and K_2CO_3 activations, *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 200–207.
- Aktaş, Z., 2008, Activated carbons from various biomasses and characterisations, 8th World Congress of Chemical Engineering, Canada.
- Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2012, Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal*, 203, 348-356.
- Alcaniz-Monge, J., Illan-Gomez, M.J., 2008, Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation?, *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, 1, 35-41.
- Ali, M.I., Schneider, P.A., 2008, An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description, *Chemical Engineering Science*, 63, 13, 3514-3525.
- Ali, M.I., Schneider, P.A., Hudson, N., 2005, Thermodynamics and solution chemistry of struvite, *Journal of the Indian Institute of Science*, 85, 3, 141-149.
- Almeida, J.L., Sampaio, P.H., 2010, Evaporator of vinasse concentration for distilleries in general, US Patent, 20100055239 A1.
- Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Foul, A.A., 2013, A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 1183-1190.

- Altın, Y., İrende, İ., Arslanoğlu, H., Tümen, F., 2009, Şlempe-karbonatlama keki karışımlarının piroliz ürünlerinden potasyum ekstraksiyonu ve kalıntının metilen mavisi adsorpsiyonu, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 21, 23-32.
- Altınbaş, M., Yangın, C., Öztürk, İ., 2002, Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters, *Water Science and Technology*, 46, 9, 271-278.
- Al-Qodah, Z., Shawabkeh, R., 2009, Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 1, 127-136.
- Alvarez-Casas, M., Garcia-Jares, C., Llompart, M., Lores, M., 2014, Effect of experimental parameters in the pressurized solvent extraction of polyphenolic compounds from white grape marc, *Food Chemistry*, 157, 524-532.
- Anonim, 1998, Indian Standard Guide for Treatment of Distillery Effluents, UDC 628.543:663.52, IS: 8032 – 1976 (Fourth Reprint, September 1998), Bureau of Indian Standards, Manak Bhavan, 9 Bahadur Shah Zafar Marc, New Delhi, 110002.
- APHA-AWWA, 2005, American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, D.C.
- AOAC, 2000, Official methods of analysis of AOAC International, Dr. William Horwitz., 17 th Edition, AOAC International.
- Arriagad, R., Garcia, R., 1997, Retention of aurocyanide and thiourea-gold complexes on activated carbons obtained from lignocellulosic materials, *Hydrometallurgy*, 46, 171-180.
- Arvanitoyannis, I.S., Ladas, D., Mavromatis, A., 2006-a, Potential uses and applications of treated wine waste: a review, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 475–487.
- Arvanitoyannis, I.S., Ladas, D., Mavromatis, A., 2006-b, Wine waste treatment methodology, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1117-1151.
- ASTM D 2866-94, 2004, Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, Annual book of ASTM, 15, 1, 848-849.
- ASTM D 4607-94, 1999, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, Annual book of ASTM, 15, 1, 892-896.
- ASTM D 5832-98, 2003, Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples, Annual book of ASTM, 15, 1, 921-922.
- Atalay, Z., 2006, Yabancı İyonların Struvit Çöktürmesi Kinetiği Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 131 s.
- Attia, A.A., 2006, Rashwan, W.E., Khedr, S.A., Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*, 69, 128-136.
- Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., Tacke, T., 1998, Carbons as supports for industrial precious metal catalyst, *Applied Catalysis A*, 173, 259-271.

- Auta, M., Hameed, B.H., 2011, Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, *Chemical Engineering Journal*, 171, 502– 509.
- Aya, K., 1997, Melasının değerlendirilmesinde şlempeden kaynaklanan kirliliğin azaltılması üzerine bir çalışma, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 111 s.
- Bandyopadhyay, S., Bhattacharya, I., Ghosh, K., and Varadachari, C., 2008, New Slow-Releasing Molybdenum Fertilizer, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (4), 1343–1349.
- Banks, E., Chianelli, R., Korenstein, R., 1975, Crystal chemistry of struvite analogs of the type $MgMPO_4 \cdot 6H_2O$ ($M^+ =$ potassium(1+), rubidium(1+), cesium (1+), thallium(1+), ammonium(1+), *Inorganic Chemistry*, 14, 7, 1634–1639.
- Basset, H., Bedwell, W.L., 1933, Studies of phosphates. Part I. Ammonium magnesium phosphate and related compounds, *Journal of the Chemical Society*, 854-871.
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F., 1997, Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results, *Water Research*, 31, 11, 2925-2929.
- Baydar, N.G., Akkurt, M., 2001, Oil Content and Oil Quality Properties of Some Grape Seeds, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 25, 163-168.
- Belhadj S., Karouach F., El Bari H., Joute Y., 2013, The biogas production from mesophilic anaerobic digestion of vinasse, *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology And Food Technology*, 5, 6, 72-77.
- Bertran, E., Sort, X., Soliva, M., Trillas, I., 2004, Composting winery waste: sludges and grape stalks, *Bioresource Technology*, 95, 2, 203-208.
- Beveridge, T.H.J., Girard, B., Kopp, T., Drover, J.C.G., 2005, Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: Varietal effects, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1799–1804.
- Bhattacharyya, A., Pramanik, A., Maji, S.K., Halder, S., Mukhopadhyay, U.K., Mukherjee, J., 2012, Utilization of vinasse for production of poly-3-(hydroxybutyrate-co hydroxyvalerate) by *Haloferax mediterranei*, *AMB Express*, 2, 34.
- Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S., Beckie, R.D., 2007, A solubility and thermodynamic study of struvite, *Environmental Technology*, 28, 9, 1015-1026.
- Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S., Koch, F.A., 2008, Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach, *Water Science and Technology*, 57, 2, 175-181.
- Boehm, H.P., 1994, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32, 5, 759–769.
- Boehm, H.P., 2002, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40, 2, 145–149.
- Bonilla, F., Mayen, M., Merida, J., Medina, M., 1999, Extraction of phenolic compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants, *Food Chemistry*, 66, 209-215.

- Booker, N.A., Priestley, A.J., Fraser, I.H., 1999, Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery, *Environmental Technology*, 20, 7, 777-782.
- Borgerding, J., 1972, Phosphate deposits in digestion systems, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 44, 5, 813-819.
- Botella, C., de Ory, I., Webb, C., Cantero, D., Blandino, A., 2005, Hydrolytic enzyme production by *Aspergillus awamori* on grape pomace. *Biochemical Engineering*, 26, 100-106.
- Braun, O., Jahn-Held, W., 1971, Process of making hydrates of potassium-magnesium phosphates, US Patent, 3615186 A, 6 pp.
- Brett, S.W., Morse, G.K., Guy, J.A., Lester, J.N., 1988, Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Science of the Total Environment*, 212, 1, 69-81.
- Bridger, G.L., Salutsky, M.L., Starostka, R.W., 1962, Micronutrient sources, Metal ammonium phosphates as fertilizers, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 10, 181-188.
- Budiyono, B., Syaichurrozi, I., Sumardiono, S., 2013, Biogas production kinetic from vinasse waste in batch mode anaerobic digestion, *World Applied Sciences Journal*, 26, 11, 1464-1472.
- Budiyono, B., Syaichurrozi, I., Sumardiono, S., 2014, Effect of total solid content to biogas production rate from vinasse, *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, 27, 2, 177-184.
- Burg, P., Zemanek, P., Michalek, M., 2014, Evaluating of selected parameters of composting process by composting of grape pomace, *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 62, 5, 875-881.
- Burns, J.R., Finlayson, B., 1982, Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. *Journal of Urology*, 128, 426-428.
- Bustamante, M., Paredes, C., Moral, R., Moreno, J., Perez, A., Perez, M., 2005, Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterization of nutrient and hazardous components, *Water Science and Technology*, 51, 145-151.
- Bustamante, M.A., Moral, R., Paredes, C., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Perez-Murcia, M.D., 2008, Agrochemical characterisation of the solid byproducts and residues from the winery and distillery industry. *Waste Manage.* 28, 2, 372-380.
- Bustamante, M.A., Paredes, C., Morales, J., Mayoral, A.M., Moral, R., 2009, Study of the composting process of winery and distillery wastes using multivariate techniques, *Bioresource Technology*, 100, 20, 4766-4772.
- Bustamante, M.A., Pérez-Murcia, M.D., Paredes, C., Moral, R., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., 2007, Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes, *Bioresource Technology*, 98, 3269-3277.
- Caceres, C.X., Cáceres, R.E., Hein, D., Molina, M.G., Pia J.M., 2012, Biogas production from grape pomace: Thermodynamic model of the process and dynamic model of the power generation system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 13, 10111-10117.

- Caqueret, V., Bostyn, S., Porte, C., Fauduet, H., 2008, Optimization of the operating conditions for the removal of alcoholic insoluble compounds contained in sugar beet vinasse, *Chemical Engineering Journal*, 145, 2, 203-210.
- Carvalho, A. P., Cardoso, B., Pires, J., and Brotas de Carvalho, M., 2003, Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH, *Carbon*, 41, 14, 2873-2884.
- Carvalho, A.P., Gomes, M., Mestre, A.S., Pires, J., Carvalho, M.B., 2004, Activated carbons from cork waste by chemical activation with K_2CO_3 . Application to adsorption of natural gas components, *Letters to the Editor / Carbon* 42, 667–691.
- Carvalho, T.C., Silva, C.L., 2011, Evaporation of vinasse, *Sugar Journal*, 74, 3, 20-25.
- Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G., and Almeida, V.C., 2011, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 174, 1, 117- 125.
- Chakrabarty, R.N., 1964, Potash Recovery - A Method of Disposal of Distillery Wastes and Saving Foreign Exchange, *Symposium on Ethyl Alcohol Production Technique*, New Delhi, India, pp. 93-97, Publ. Noyes Development Corp., N.Y., U.S.A.
- Chandra, T. C., Mirna, M.M., Sunarso, J., Sudaryanto, Y., and Ismadji, S., 2009, Activated carbon from durian shell: Preparation and characterization, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 4, 457-462.
- Chandras, P.K., Ghosh, K., Varadachari, C., 2009, A new slow-releasing iron fertilizer, *Chemical Engineering*, 155, 451–456.
- Chauhan, C.K., Vyas, P.M., Joshi, M.J., 2011, Growth and characterization of Struvite-K crystals, *Crystal Research and Technology*, 46, 2, 187-194.
- Chen, Y.D., Huang, M.J., Huang, B., Chen, X.R., 2012, Mesoporous activated carbon from inherently potassium-rich pokeweed by in situ self-activation and its use for phenol removal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 159–165.
- Christoforetti, C.A., Escher, J.P., Correia, J.E., Marinho, J.F.U., Fontanetti, C.S., 2013, Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use, *Waste Management*, 33, 12, 2752-2761.
- Coe, F.L., Evan, A., Worcester, E., 2005, Kidney stone diseases, *The Journal of Clinical Investigations*, 115, 2598-2608.
- Corbin, K.R., Hsieh, Y.S.Y., Betts, N.S., Byrt, C.S., Henderson, M., Stork, J., DeBolt, S., Fincher, G.B., Burton, R.A., 2015, Grape marc as a source of carbohydrates for bioethanol: Chemical composition, pre-treatment and saccharification, *Bioresource Technology*, 193, 76-83.
- Cortez, L.A.B., Brossard Perez, L.E., 1997, Experiences on Vinasse Disposal: Part III: Combustion of Vinasse-# 6 Fuel Oil Emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 14, 1.
- Crews, C., Hough, P., Godward, J., Brereton, P., Lees, M., Guiet, S., 2006, Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6261–6265.

- Cullen, D.J., 1988, Mineralogy of nitrogenous guano on the Bounty Islands, SW Pacific Ocean. *Sedimentology*, 35, 3, 421–428.
- Culp, G.L., R.L. Culp., 1974, *New concepts in water purification.*, New York, NY: Van Nostrand Reinhold Co.
- Curto, R.B., Tripodo, M.M., 2001, Yeast production from virgin grape marc, *Bioresource Technology*, 78, 1, 5-9.
- De-Bashan, L.E., Bashan, Y., 2004, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Water Research*, 38, 19, 4222–4226.
- Deiana, A.C., Sardella, M.F., Silva, H., Amaya, A., Tancredi, N., 2009, Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 13–19.
- Dematte, J.A.M., Gama, M.A.P., Coopera, M., Araujo, J.C., Nanni, M.R., Fiorioa, P.R., 2004, Effect of fermentation residue on the spectral reflectance properties of soils, *Geoderma*, 120, 187–200.
- Demeesetere, K., Smet, E., Van Langenhove, H., Galbacs, Z., 2001, Optimisation of magnesium ammonium phosphate precipitation and its applicability to the removal of ammonium, *Environmental Technology*, 22, 12, 1419–1428.
- Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J., 2010, Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation, *Chemical Engineering Journal*, 163, 373–381.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., Meesschaert, B., 2014, Global phosphorus scarcity and full-scale P recovery techniques: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 4, 336–384.
- Devesa-Rey, Vecino, X., Varela-Alende, J.L., Barral, M.T., Cruz, J.M., Moldes, A.B., 2011, Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling, *Waste Management*, 31, 11, 2327–2335.
- Diaz-Teran, J., Nevskaia, D.M., Fierro, J.L.G, Lopez-Peinado, A.J., Jerez, A., 2003, Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60, 173–181.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., 2007, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 85, 833–846.
- Diaz, M.J., Madejo, F., Lopez, F., Lopez, R., 2002, Cabrera optimization of the rate vinasse/grape pomace for co-composting process, *Process Biochemistry*, 37, 1143–1150.
- Dicks, A.L., 2006, The role of carbon in fuel cells, *Journal of Power Sources*, 156, 2, 128–141.
- Dominguez, J., Martinez-Cordeiro, H., Alvarez-Casas, M., Lores, M., 2014, Vermicomposting grape marc yields high quality organic biofertiliser and bioactive polyphenols, *Waste Management and Research*, 32, 12, 1235–1240.

- Doyle, J., Oldring, K., Churchley, J., Price, C., Parsons, S., 2003, Chemical Control of Struvite Precipitation, *Journal of Environmental Engineering*, 129, 5, 419-426.
- Doyle, J.D., Oldring, K., Churchley, J., Parsons, S.A., 2002, Struvite formation and the fouling propensity of different materials, *Water Research*, 36, 16, 3971-3978.
- Doyle, J.D., Parsons, S.A., 2002, Struvite formation, control and recovery, *Water Research*, 36, 16, 3925-3940.
- Doyle, J.D., Philp, R., Churchley, J., Parsons, S.A., 2000, Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors, *Process Safety And Environmental Protection*, 78, B6, 480-488.
- Dunseth M.G, Salutsky M.L., 1965, Method of recovering potassium values from brines, US Patent, 3195978 A, 4 pp.
- Ehrburger, P., Addoun, A., Addoun, F., Donnet, J.-B., 1986, Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: Formation of activated carbons, *Fuel*, 65, 10, 1447-1449.
- El Diwani, G., El Raife, S., El Ibiari, N.N., El Aila, H.I., 2007, Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer, *Desalination*, 214, 1-3, 200-214.
- El-Hendawy, A.N.A., 2007, An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb^{2+} cations, *Applied Surface Science*, 255, 3723-3730.
- El-Matthaus, B., 2008, Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 645-650.
- El-Shami, S.M., El-Mallah, M.H., Mohamed, S.S., 1992, Studies on the lipid constituents of grape seeds recovered from pomace resulting from white grape processing, *Grasas y Aceites*, 43, 3, 157-160.
- Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T., Miyashita, K., 2000, Recent development of carbon materials for Li ion batteries, *Carbon*, 38, 2, 183-197.
- Erdoğan, S., Önal, Y., Akmil-Başar, C., Bilmez-Erdemoğlu, S., Sarıcı-Özdemir, C., Köseoğlu, E., İçduygu G., 2005, Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation, *Applied Surface Science*, 252, 1324-1331.
- Espana-Gamboa, E.I., Mijangos-Cortes, J.O., Hernandez-Zarate, G., Maldonado, J.D., Alzate-Gaviria, L.M., 2012, Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor, *Biotechnology for Biofuels*, 5, 82, 1-9.
- Espana-Gamboa, E.I., Mijangos-Cortes; Barahona-Perez, L., Dominguez-Maldonado, J., Hernandez-Zarate, G., Alzate-Gaviria, L.M., 2011, Vinasses: characterization and treatments, *Waste Management and Research*, 29, 12, 1235-1250.
- Etter, B., Tilley, E., Khadka, R., Udert, K.M., 2011, Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal, *Water Research*, 45, 2, 852-862.
- Evans, M.J.B., Halliop, E., and MacDonald, J. A. F., 1999, The production of chemically-activated carbon, *Carbon*, 37(2): 269-274.

- Failla, S., Restuccia, A., 2014, Methane Potentials from Grape Marc by a Laboratory Scale Plant, *Applied Mathematical Sciences*, 8, 132, 6665 – 6678.
- Fanning, P.E., Vannice, M.A., 1993, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon*, 31, 5, 721-730.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., 1999, Freitas, M.M.A., Orfao, J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37, 9, 1379-1389.
- Fitzgibbon, F.J., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1995, Biological treatment of distillery waste for pollution-remediation, *J Basic Microbiol.*, 35, 5, 293-301.
- Fontana, A.R., Antonioli, A., Bottini, R., 2013, Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 8987–9003.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2011-a, Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K_2CO_3 activation, *Bioresource Technology*, 102, 9794–9799.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2011-b, Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation, *Bioresource Technology*, 102, 9814–9817.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012-a, Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation, *Chemical Engineering Journal* 180, 66–74.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012-b, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation, *Bioresource Technology*, 104, 679–686.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012-c, Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 148, 191–195.
- Frost, R.L., Weier, M.L., Erickson, K.L., 2004, Thermal decomposition of struvite –implications for the decomposition of kidney stones, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 3, 1025-1033.
- Galhetas, M., Mestre, A.S., Pinto, M.L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., Carvalho, A.P., 2014, Chars from gasification of coal and pine activated with K_2CO_3 : Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, 94–103.
- Gao, Y., Yue, Q., Xu, S., Gao, B., 2015, Activated carbons with well-developed mesopores it prepared by activation with different alkali salts, *Materials Letters*, 146, 34–36.
- Gersl, M., Koutny, T., Sotnar, M., Kleinova, J., 2015, Anaerobic fermentation of certain products of food industry- food waste, spent grain and grape pomace, *Journal of Advanced Agricultural Technologies*, 2, 2, 125-128.
- Gomes, M.T.M.S., Eça, K.S., Viotto, L.A., 2011, Vinasse concentration by microfiltration followed by nanofiltration with membrane. *Pesq. agropec. bras.* 46, 633–638.

- Graeser, S., Postl, W., Bojar, H.-P., Berlepsch, P., Armbruster, T., Raber, T., Ettinger, K., Walter, F., 2008, Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral, *European Journal of Mineralogy*, 20, 4, 629–633.
- Greaves, J., Hobbs, P., Chadwick, D., Haygarth, P., 1999, Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: A Review, *Environmental Technology*, 20, 7, 697-708.
- Guerrero, M.S., Torres, J.S., Nunez, M.J., 2008, Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace: optimization and modelling, *Bioresource Technology*, 99, 1311–1318.
- Guithues, W.L., Legal, Jr. C.C., 1979, Process for making magnesium potassium ammonium phosphate US Patent, 4153441 A, 6 pp.
- Guo, J., Lua, A.C., 2002, Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages, *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 227–233, doi:10.1006/jcis.2002.8587.
- Guo, J., Lua, A.C., 2002, Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages, *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 227-233.
- Gupta, S.C., Shukla, J.P., Shukla, N P., 1968, Recovery of crude potassium salts from spentwash of molasses distilleries by fluidized incineration. *Proceedings 36th Annual Convention Sugar Technology Association of India*, 87-92.
- Gurten, I. I., Ozmak, M., Yagmur, E., Aktas, Z., 2012, Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K_2CO_3 , *Biomass and Bioenergy*, 37, 73-81.
- Günay, A., Karadağ, D., Tosun, İ., Öztürk, M., 2008, Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 1-3, 619-623.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L. ve Latiff, K.N.A., 2007, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments*, 75, 143–149.
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008, Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 , *Journal of Hazardous Materials* 157, 344–351.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 3, 819-825.
- Hang, Y.D., Woodams, E.E., 1986, Utilization of grape pomace for citric acid production by solid state fermentation, *American Journal of Enology and Viticulture*, 37, 2, 141-142.
- Hanhoun, M., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Freche, M., Pibouleau, L., 2011, Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach, *Chemical Engineering Journal*, 167, 1, 50-58.
- Hao, X.-D., Wang, C.-C., Lan, L., van Loosdrecht, M.C.M., 2008, Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} , *Water Science and Technology*, 58, 8, 1687-1692.
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A.P., 2000, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38, 1873–1878.

- Hayashi, J., Horikawa, T., Muroyama, K., and Gomes, V.G., 2002-a, Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 1, 63-68.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., and Ani, F.N., 2002-b, Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , *Carbon*, 40, 13, 2381-2386.
- Hayashi, J., Yamamoto, N., Horikawa, T., Muroyama, K., Gomes, V.G., 2005, Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K_2CO_3 -treated waste polyurethane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 437-443.
- Henning, K.D., Degel, J., 1990, Activated carbon for solvent recovery, At the Meeting of the.
- Hesas, R.H., Daud, W.M.A.W., Sahu, J.N., Arami-Niya, A., 2013, The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 1-11.
- Hu, Z., Srinivasan, M.P., 1999, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 1, 11-18.
- Hu, Z., Vansant, E.F., 1995, Carbon Molecular Sieves Produced From Walnut Shell, *Carbon*, 33, 5, 561-567.
- Huang, Y., Ma, E., Zhao, G., 2015, Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers, *Industrial Crops and Products*, 69, 447-455.
- Hui, T.S., Zaini, M.A.A., 2015, Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary, *Carbon Letters*, 16, 4, 275-280.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 9, 1966-2005.
- Işık, H., 1997, Şlempeden gıda mayası üretimi, *Şeker Dergisi*, 103, 1-14.
- Jackman, E., 1977, Distillery effluent treatment in the Brazilian National Alcohol Programme. *Chem. Eng.* 239-242, April.
- Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P., Parsons, S.A., 2002, Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water Research*, 36, 7, 1834-1842.
- Johnstone, A.E., Richards, I.R., 2003, Effectiveness of different precipitated phosphates as phosphorus sources for plants, *Soil Use and Management*, 19, 1, 45-49.
- Joseph, C.G., Zain, H.F.M., Dek, S.F., 2006, Treatment of landfill Leachate in Kayu Madang, Sabah: Textural and physical characterization (Part 1), *Malaysia Journal of Analytical Sciences*, 10, 1: 1-6.
- Jovanovski, G., Pocev, S., Kaitner, B., 1997, Crystal structure of magnesium potassium phosphate monohydrate ($MgKPO_4 \cdot H_2O$), *Materials Science*, 29, 45.
- Kabdaşlı, I., Safak, A., Tünay, O., 2008, Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate, *Waste Management*, 28, 2386-2392.

- Kamel, B.S., Dawson, H.D., Kakuda, Y., 1985, Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62, 5, 881–883.
- Kammerer, D., Claus, A., Schieber, A., Carle, R., 2005, A Novel Process for the Recovery of Polyphenols from Grape (*Vitis vinifera*L.) Pomace, *Journal of Food Science*, DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb07077.x, 70, 2, 157-163.
- Karaoğlu, D. K., 2007, Uluslararası Bağ ve Şarap Örgütü (OİV) ve AB Üyeliği Bağlamında Türk Şarap Sektörü: Potansiyel Fırsatlar ve Tehditler, Uluslararası Ekonomik Sorunlar Derneği, Sayı: 24, Web g-<http://faostat3.fao.org/browse/Q/QD/E>, Erişim Tarihi: Ekim 2015.
- Karkanis, P., Goldberg, P., 2010, Phosphatic Features, 521-541, Eds: Stoops, G., Marcelino, V., Mees, F., Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths, pp. 718, Elsevier, Amsterdam.
- Kelly, P.T., He, Z., 2014, Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review, *Bioresource Technology*, 153, 351-360.
- Kherici, S., Benouali, D., Benyetou, M., 2013, Recovery of cream of tartar from winemaking solid waste by cooling crystallization process, *Chemical Engineering and Process Technology*, 5, 1, 1-5.
- Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., and Putun, A. E., 2012, Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with $ZnCl_2$, K_2CO_3 , NaOH and H_3PO_4 , *Applied Surface Science*, 261: 247-254.
- Kida, K., Morimura, S., Abe, N., Sonoda, Y., 1995, Biological treatment of Schochu distillery wastewater, *Process Biochemistry*, 30, 2, 125-132.
- Kim, Y.J., Lee, B.J., Suezaki, H., Chino, T., Abe, Y., Yanagiura, T., Park, K.C., Endo, M., 2006, Preparation and characterization of bamboo-based activated carbons as electrode materials for electric double layer capacitors, *Carbon*, 44, 8, 1592-1595.
- Kişisel görüşme, Dr.Kamil Aya, 2015, Eskişehir Şeker Fabrikası Alkol Üretim Tesisleri Sorumlusu, Eskişehir, Ekim.
- Krzywonos, M., Seruga, P., 2012, Decolorization of sugar beet molasses vinasse, a high-strength distillery wastewater, by lactic acid bacteria, *Polish Journal of Environmental Studies*, 21, 4, 943-948.
- Korndorfer, G. H., Anderson, D. L., 1997, Use and impact of sugar-alcohol residues vinasse and filter cake on sugarcane production in Brazil, *Sugar Azucar*, 92, 3, 26-35.
- Kujala, P., Hull, R., Engstrom, F., and Jackman, E., 1976, Alcohol from Molasses as a Possible Fuel and Economics of Distillery Effluent Treatment, *Sugary Azucar*, March, vol. 71, pp. 28-39.
- Kuşçuoğlu, S., 2008, K-struvit Çöktürmesinin Uygulama Esaslarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 59 sayfa.
- Lafka, T.I., Sinanoglou, V., Lazos, E.S., 2007, On the extraction and antioxidant activity of phenolic compound from winery wastes, *Food Chemistry*, 104, 1206–1214.

- Laridi R, Auclair JC and Benmoussa H, 2005, Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater, *Environmental Technology*, 26, 525–536.
- Larssone, E., Tengberg, T., 2014, Evaporation of Vinasse Pilot Plant Investigation and Preliminary Process Design, MsC Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- 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.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S.A., 2005, Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity, *Journal of Crystal Growth*, 283, 3–4, 514–522.
- Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W., Koopman, B., 2003, Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern, *Chemosphere*, 51, 4, 265–271.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhu, X., 2008, Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation, *Industrial crops and products* 27, 341–347.
- Li, X., Zuo, Y., Zhang, Y., Fu, Y., Guo, Q., 2013, In situ preparation of K_2CO_3 supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production, *Fuel*, 113, 435–442.
- Li, X.Z., Zhao, Q.L., 2002, MAP precipitation from landfill leachate and seawater bittern waste, *Environmental Technology*, 23, 9, 989–1000.
- Lide, R.L. (Ed), 1991, *Physical Constants of Inorganic Compounds*, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Ed., Boca Raton, pp:4–89.
- Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., 2003, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, 41, 267.
- Liu, Y, H., Kumar, S., Kwag, J.-H., Ra, C.S., 2013, Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 2, 181–189.
- Louli, V., Ragoussis, N., Magoulas, K., 2004, Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products, *Bioresource Technology*, 92, 201–208.
- Lozano, J.A.F., Sanvicente, L., 2002, Multinutrient phosphate-based fertilizers from seawater bitters, *Interciencia*, 27, 496–499.
- Löblich, K.-R., 1980, Process for the production of potassium magnesium phosphate, US Patent, 4217333, 8 pp.
- Löblich, K.-R., 1985-a, Process for the production of potassium magnesium phosphate, US Patent, 4496526 A, 6 pp.
- Löblich, K.-R., 1985-b, Method of producing potassium magnesium phosphate, US Patent, 4536376 A, 7 pp.
- Löblich, K.-R., Lange, S., 1991, Method of preparing potassium magnesium phosphate, US Patent, 5035872 A, 7 pp.

- Lua, A.C., Yang, T., 2004, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut Shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 594–601.
- Lutterodt, H., Slavin, M., Whent, M., Turner, E., Yu, L., 2011, Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours, *Food Chemistry*, 128, 2, 391-399.
- Manoochchhari, M., Khorsand, A., Hashemi, E., 2012, Role of modified activated carbon by H_3PO_4 or K_2CO_3 from natural adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Carbon Letters*, 13, 2, 115-120.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006, *Activated Carbon*, Elsevier Science and Technology Books.
- Marti, N., Bouzas, A., Seco, A., Ferrer, J., 2008, Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes, *Chemical Engineering Journal*, 141, 1-3, 67-74.
- Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A., Maestri, D.M., 2006, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products*, 23, 23–28.
- Mathew, M., Schroeder, L.W., 1979, Crystal structure of a struvite analogue, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallographica*, Section B, 35, 11-13.
- Mehta, C.M., Khunjar, W.O., Nguyen, V., Tait, S., Batstone, D.J., 2015, Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 4, 385-427.
- Meier, A.L., 1979, A technique for the decomposition and dissolution of rocks and the determination of lithium, calcium and magnesium using atomic absorption spectroscopy, U.S. Geological Survey Professional Paper, I.1129, I.1-I.5.
- Mestre, A.S., Bexiga, A.S., Proença, M., Andrade, M., Pinto, M.L., Matos, I., Fonseca, I.M., and Carvalho, A.P., 2011, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution”, *Bioresource Technology*, 102, 17, 8253-8260.
- Miles, A., Ellis, T.G., 2001, Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes, *Water Science and Technology*, 43, 11, 259-266.
- Mohajit, K., Bhattarai, E., Taiganides, P., Yap, B.C., 1989, Struvite deposits in pipes and aerators, *Biological Wastes*, 30, 2, 133–14.
- Mohammad-Khah, A., Ansari, R., 2009, Activated charcoal: preparation, characterization and applications : A review article, *International Journal of Chemical Technology Research*, 1, 4, 859-864.
- Mohana, S., Acharya, B.K., Madamwar, D., 2009, Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1, 12–25.
- Moldes A.B., Vazquez M., Dominguez, J.M., Diaz-Fierros, F., Barral, M.T., 2007, Evaluation of mesophilic biodegraded grape marc as soil fertilizer, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 141, 27-36.

- Momberg, G.A., Oellermann, R.A., 1992, The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa, *Water Science and Technology*, 26, 987-996.
- Monagas, M., Hernandez-Ledesma B., Gomez-Cordoves, C., Bartolome, B., 2006, Commercial dietary ingredients from *Vitis vinifera* L. leaves and grape skins: antioxidant and chemical characterization, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 54, 319-327.
- Moraes, B.S., Triolo, J.M., Lecona, V.P., Zaiat, M., Sommer, S.G., 2015, Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse, *Bioresource Technology*, 190, 227-234.
- Moral, M.R., 2013, Process to obtain potassium sulfate from vinasse, US Patent, 20130089478 A1.
- Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N., 1998, Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Science of The Total Environment*, 212, 1, 69-81.
- Munch, E. V., Barr, K., 2001, Controlled Struvite Crystallisation For Removing Phosphorus From Anaerobic Digester Sidestreams, *Water Resource*, 35, 1, 151-159.
- Mui, E.L.K., Ko, D.C.K., McKay, G., 2004, Production of active carbons from waste tyres-a review, *Carbon*, 42, 2789-2805.
- Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R., Ng, E.P., 2014, The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 316-323.
- Muroyama, K., Hayashi, J., Sato, A., and Takemoto, S., 1996, Production of activated carbon with high specific surface area from bean-curd refuse by chemical activation, *Tanso*, 172, 95-99.
- Nandy, T., Shastry, S., Kaul, S.N., 2002, Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery, *Journal of Environmental Management*, 65, 25-38.
- Navarro, A.R., Sepulveda, M.C., Rubio, M.C., 2000, Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses, *Waste Management*, 20, 7, 581-585.
- Negro, C., Tommasi, A., Miceli, A., 2003, Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts, *Bioresource Technology*, 87, 1, 41-44.
- Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L., Hesterberg, D.L., 2003, Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Bioresource Technology*, 89, 3, 229-236.
- Nerantzis, E. T., Tataridis, P., 2006, Integrated enology - utilization of winery wastes for the production of high added value products, *e-Journal of Science and Technology*, 1, 3, 79-89.
- Nurgel, C., Canbaş, A., 1998, Production of tartaric acid from pomace of some anatolian grape cultivars, *The American Journal of Enology and Viticulture* 49, 1, 95-99.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D., 1999, Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater, *J Environ Eng*, 125, 730-737.
- Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D., 1998, Predicting struvite formation in digestion, *Water Research*, 32, 12, 3607-3614.

- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., 2003-a, Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 1, 179-193.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., 2003-b, Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 194–199.
- Okman, I., Karagöz, S., Tay, T., Erdem, M., 2014, Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide, *Applied Surface Science*, 293, 138-142.
- Olivares-Marin, M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., and Gomez-Serrano, V., 2006, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Applied Surface Science*, 252,17, 5980-5983.
- Omolola, A.M., 2007, Anaerobic Digestion of Ethanol Distillery Waste-Stillage for Biogas Production, MSc Thesis, University College of Borås, School of Engineering, Sweden.
- Orfao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R., 2006, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296 480-489.
- Oruç, N., 2008, Şeker pancarından alternatif enerji kaynağı olarak biyoetanol üretimi, Eskişehir şeker-alkol fabrikası örneği, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES'2008, 17-19 Aralık, Bildiriler, 333-342, İstanbul.
- Otawa, T., Yamada, M., Tanibata, R., Kawakami, M., Vansant, E.F., Dewolfs, R., 1990, *Gas Separation Technology*, pp. 263-270, Elsevier, Amsterdam.
- Özdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel Processing Technology*, 125, 200-206.
- Öztürk, O.S., 1975, Activated carbon manufacture from the molasses distillers stillage in fluidized bed, Master Thesis, Department of Chemical Engineering, METU.
- Paananen, H., Saari, P., Nurmi, N., 1982, Method for separating betaine, US Patent, 8864995 B2, 20 pp.
- Paananen, H., Lindroos, M., Viljava, T., Walliander, P., 1998, Process for clarifying vinasse, US Patent, 5851405 A, 6 pp.
- Palma, M., Barroso, C.G., 2002, Ultrasound-assisted extraction and determination of tartaric and malic acids from grapes and winemaking by-products. *Analytica Chimica Acta*, 458, 119-130.
- Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F., 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157, 1, 11-27.
- Pant, D., Adholeya, A., 2007, Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review, *Bioresource Technology*, 98, 12, 2321-2334.
- Park, S.H., McClain, S., Tian, Z.R., Suib, S.L., Karwacki, C., 1997, Surface and bulk measurements of metals deposited on activated carbon, *Chemistry of Materials*, 9, 176-183.

- Park, S.J., Jung, W.Y., 2002, Preparation and structural characterization of activated carbons based on polymeric resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 1, 196-200.
- Parnaudeau, V., Condom, N., Oliver, R., Cazeville, P., Recous, S., 2008, Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes, *Bioresource Technology*, 99, 6, 1553–1562.
- Pastor, L., Mangin, D., Barat, R., Seco, A., 2008, A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process, *Bioresource Technology*, 99, 14, 6285-6291.
- Pastor, L., Mangin, D., Ferrer, J., Seco, A., 2010, Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant, *Bioresource Technology*, 101, 1, 118-125.
- Patti, A.F., Issa, G.J., Smernik, R., Wilkinson, K., 2009, Chemical composition of composted grape marc, *Water Science and Technology*, 60, 1265-1271.
- Philip, T., 1974, An anthocyanin recovery system from grape wastes, *Journal of Food Science*, 39, 4, 859-860.
- Pinelo, M., Ruiz-Rodriguez, A., Sineiro, J., Senorans, F.J., Reglero, G., Nunez, M.J., 2007, Supercritical fluid and solid–liquid extraction of phenolic antioxidants from grape pomace: a comparative study, *European Food Research and Technology*, 226, 199–205.
- Ping, L., Brosse, N., Chrusciel, L., Navarrete, P., Pizi, A., 2011, Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives, *Industrial Crops and Products*, 33, 1, 253-257.
- Prado, R.M., Caione, G., Campos, C.N.S., 2013, Filter cake and vinasse as fertilizers contributing to conservation agriculture, *Applied and Environmental Soil Science*, Article ID 581984, 1-8.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S., 2008, Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal*, 140, 1–3, 32–42.
- Quintana, M., Colmenarejo, M.F., Barrera, J., Sanchez, E., Garcia, G., Travieso, L., Borja, R., 2008, Removal of phosphorus through struvite precipitation using a by-product of magnesium oxide production (BMP): Effect of the mode of BMP preparation, *Chemical Engineering Journal*, 136, 2-3, 204-209.
- Rafatullah, M., Ahmad, T., Ghazali, A., Sulaiman, O., Danish, M., Hashim, R., 2013, Oil palm biomass as a precursor of activated carbons: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43, 1117–1161.
- Rahaman, M.S., Mavinic, D.S., Bhuiyan, M.I.H., Koch, F.A., 2006, Exploring the determination of struvite solubility product from analytical results, *Environmental Technology*, 27, 9, 951-961.
- Rahman, M.M., Mohd. Salleh, M.A., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M.M., Ra, C.S., 2014, Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review, *Arabian Journal of Chemistry*, Special Issue: Environmental Chemistry, 7, 1, 139-155.

- Rajkishore, S.K., Vignesh, N.S., 2012, Distillery spentwash in the context of crop production – a review, *The Bioscan*, 7, 3, 369-375.
- Rawn, A.M., Banta, A.P., R Pomeroy, R., 1939, Multiple stage sewage digestion, *American Society of Civil Engineers Trans*, 105, 93–132.
- Rayan, M.A.A., Abdel-Nabey, A.A., Samaha, O.R.A., Moahmed, M.K., 1998, Characteristics and composition of grape seed oil, *Alexandria Journal of Agricultural Research*, 43, 1, 67-79.
- Rebecchi, S., Bertin L., Vallini, V., Bucchi, G., Bartocci, F., Fava, F., 2013, Biomethane production from grape pomaces: A Technical feasibility study, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, S11, 105-108.
- Reich, G.T., 1945-a, Production of carbon and potash from molasses distillers' Stillage, *Transaction of the American Institute of Chemical Engineers*, 41, 233-51.
- Reich, G.T., 1945-b, Molasses Stillage, *Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 6, 534-538.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C., 2011, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1209-1215.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw, *Water Research*, 36, 2824-2830.
- Ronteltap, M., Maurer, M., Gujer, W., 2007, Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine, *Water Res.*, 41, 5, 977–984.
- Ryu, H.-D., Kim, D., Lee, S.-I., 2008, Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 1-3, 163-169.
- Saha, N.K., Balakrishnan, M., Batra, V.S., 2005, Improving Industrial Water Use: Case Study for an Indian distillery, *Resources, Conservation and Recycling*, 43, 163-174.
- Saidou, H., Korchef, A., Ben Mousa, S., Ben Amour, M., 2009, Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH, *Chemosphere*, 74, 2, 338-343.
- Sakhtievel, S.R., Tilley, E., Udert, K.M., 2012, Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine, *Science of The Total Environment*, 419, 68-75.
- Salomon, K.R., Lora, E.E.S., Rocha, M.H., Olmo, O.A., 2011, Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization, *Cooperative Sugar*, 42, 9, 23-31.
- Salutsky, M.L., Steiger, R.P., 1964, Properties of fertilizer materials: Metal potassium phosphate, *Agricultural and Food Chemistry*, 12, 486-491.
- Salutsky, M.L., Sanborn, J.M., 1966, Magnesium potassium phosphate-containing fertilizer and process, US Patent, 3285731 A, 7 pp.

- Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2008, Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review, *Journal of Environmental Management*, 86, 3, 481–497.
- Saygılı, H., Güzel, F., Onal, Y., 2015, Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption, *Journal of Cleaner Production*, 93, 84-93.
- Schieber, A., Stintzing, F.C., Carle, R., 2001, By-products of plant food processing as a source of functional compounds-recent developments, *Trends in Food Science and Technology*, 12, 401-413.
- Schuiling, R.D., Andrade, A., 1999, Recovery of struvite from calf manure, *Environmental Technology*, 20, 7, 765-768.
- Seenappa, S.N., 2012, Chemical analyses of vermicomposted red pomace waste from a winery, *World Journal of Applied Environmental Chemistry*, 1, 1, 13-17.
- Selim, M.H., Elshafei, A.M., El-Diwany, A.I., 1991, Production of single cell protein from yeast strains grown in Egyptian vinasse, *Bioresource Technology*, 36, 2, 157-160.
- Seth, R., Goyal, S.K., Handa, B.K., 1995, Fixed film biomethanation of distillery spentwash using low cost porous media, *Resources Conservation and Recycling*, 14, 2, 79-89.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2013, A general and facile synthesis strategy towards highly porous carbons: carbonization of organic salts, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 13738-13741.
- Shahvelayati, A., Safarzadeh, S.H., Shokr Elahzadeh, S., 2001, Recovery of calcium tartrate from grape pomace and preparation of tartaric acid, *Journal of Science (Al-Zahra University)*, 14, 2, 32-38.
- Shaviv, A., 2001, Advances in controlled release fertilizers, *Advances in Agronomy*, 71, 1-49.
- Sheehan, G.J., Greenfield, P.F., 1980, Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater, *Water Research*, 14, 3, 257-277.
- Shojaosadati, S.A., Khalilzadeh, R., Jalilzadeh, A., Sanaei, H.R., 1999, Bioconversion of molasses stillage to protein as an economic treatment of this effluent, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 1-2, 125-138.
- Shrihari, S., Tare, V., 1989, Anaerobic-Aerobic Treatment of Distillery Wastes, *Water, Air, and Soil Pollution* 43, 95-108.
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V., Johnson, J., 2006, An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant, *Bioresource Technology*, 97, 2211–2216.
- Silva, C.F., Arcuri, S.L., Campos, C.R., Vilela, D.M., Alves, J.G.L.F., Schwan, R.F., 2011, Using the residue of spirit production and bio-ethanol for protein production by yeasts, *Waste Management*, 31, 1, 108-114.
- Snoeyink, L.V., Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, USA.
- Soleimani, M., Kaghazchi, T., 2008, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones—An agricultural waste, *Bioresource Technology*, 99, 13, 5374-5383.

- Song, Y., Yuan, P., Zheng, B., Peng, J., Yuan, F., Gao, Y., 2007, Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater, *Chemosphere*, 69, 2, 319-324.
- Sousae., C., Uchoa -Thomaz, A.M.A., Carioca, J.O.B., de Morais, S.M. , de Lima, A., Martins, C.G., Alexandrino, C.D., Ferreira, P.A.T., Rodrigues, A.L.M., Rodrigues, S.P., Silva, J.N., Rodrigues, L.L., 2014, Chemical composition and bioactive compounds of grape pomace (*Vitis vinifera* L.), Benitaka variety, grown in the semiarid region of Northeast Brazil, *Food Science and Technology Campinas*, 34, 1, 135-142.
- Stefov, V., Soptrajanov, B., Spirovski, F., Kuzmanovski, I., Lutz, H.D., Engelen, B., 2004, Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate, *Journal of Molecular Structure*, 689, 1-2, 1-10.
- Stoeckli, H.F., 1990, Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, *Carbon*, 28, 1, 1-6.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2001, Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate, *Water Research*, 35, 17, 4191-4199.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2004, Removal of struvite to prevent problems associated with its accumulation in wastewater treatment works, *Water Environment Research*, 76, 5, 437-443.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1970, *Aquatic Chemistry*, John Wiley, New York.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S., 2006, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, 97, 734-739.
- Sun, Y., and Webley, P. A., 2010, Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage, *Chemical Engineering Journal*, 162, 3, 883-892.
- Sütçü, H., and Demiral, H., 2009, Production of granular activated carbons from loquat stones by chemical activation”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84, 1, 47-52.
- Şenuyar, C., Demirbaş, N., Saygın, Ö., 2014, Türk şarap sektörünün mevcut durumu ve sektörün gelişimini sınırlayan faktörlerin değerlendirilmesi, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28, 2, 1-12.
- Taşar, Ş., Arslanoğlu, H., Tümen, F., 2010, Şlempe-karbonatlama keki karışımlarının piroliz ürünlerinden suyla perkolasyon yoluyla potasyumun çözünürlüğünün incelenmesi üzerine bir çalışma, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22, 27-35.
- Tataridis, P., Mylonas, P., Mylona, D., Nerantzis, E.T., 2005, Bioethanol production from solid state fermentation (SSF) of grape pomace. *Int. Conf. Renewable Resources and Biorefineries*, Ghent – Belgium, Sept., 19-21, p. 92.
- Tauk, S.M., 1982, Alternative uses for vinasse, an alcohol industry residue. A review, *Science and Technology Letters*, 3, 1-11, 411-414.

- Tay, T., Uçar, S., Karagöz, S., 2009, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1-3, 481-485.
- Taygun, N., 1978, Alkol fabrikalarının atık maddesi şlempenin değerlendirilmesi, *Şeker Dergisi*, 109, 12-31.
- Taygun, N., Özdemir, R., Ülkü, G., Işık, H., 1978, İspirto fabrikalarında şlempenin geri alınması, *Şeker Dergisi*, 106, 1-16.
- Taylor, A.W., Frazier, A.W., Gurney, E.L., 1963, Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates, *Transactions of the Faraday Society*, 59, 1580–1584.
- Tebliğ, 2005, Karma Yemlere Katılması ve Hayvanlara Yedirilmesi Yasak Olan Maddeler Hakkında Tebliğ, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tebliğ No: 24, 3 s.
- Thereza, M., Gomes, M.S., Eça, K.S., Viotto, L.A., 2012, Concentration of vinasse using membrane filtration processes, *Journal of Agricultural Science and Technology*, B2, 875-886.
- Trenkel, M.E., 1997, Improving Fertilizer Use Efficiency, Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture, International Fertilizer Industry Association, 151 pp, Paris.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F., Sun, H.F., 2001-a, Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob, *Resources, Conservation and Recycling*, 32, 43–53.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F., Sun, H.F., 2001-b, Utilization Of Agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent, *Journal of Environmental Science Health*, B36, 5, 677–686
- Tseng, A.Y., 2013, Development of Antioxidant Dietary Fibers from Wine Grape Pomace and Their Applications as Functional Food Ingredients, MSc Thesis, 108 pp, Oregon State University.
- Tseng, R. L., and Tseng, S. K., 2005, Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 2, 428-437.
- Tseng, R. L., 2007, Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 3, 1020-1027.
- Turner, P.E., Meyer, J.H., King, A.C., 2002, Field evaluation of concentrated molasses stillage as a nutrient source for sugarcane in Swaziland, *Proceedings of the Annual Congress - South African Sugar Technologists' Association*, 76, 61-70.
- Ubago-Pérez, R., Carrasco-Marín, F., Fairén-Jiménez, D., and Moreno-Castilla, C., 2006, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive Stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 1-3, 64-70.
- Ueno, Y., and Fujii, M., 2001, Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant, *Environmental Technology*, 22, 11, 1373-1381.
- Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N., Frearc, C., Chenc, S., 2008, Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal, *Journal of Environmental Management*, 86, 193–200.

- Vaccari, G., Dosi, E., Mantovani, G., Greselin, M., 1999, Use of vinasses for compost production, *International Sugar Journal*, 101, 192-196.
- Vaccari, G., Tamburini, E., Sgualdino, G., Urbaniec, K., Klemes, J., 2005, Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions, *Journal of Cleaner Production* 13, 499-507.
- Vadivel, R., Minhas, P.S., Kumar, S., Singh, Y., Rao DVK, N., Nirmale, A., 2014, Significance of vinasses waste management in agriculture and environmental quality-Review, *African Journal of Agricultural Research*, 9, 38, 2862-2873.
- Valiente, C., Arrigoni, E., Esteban, R.M., Amado, R., 1995, Grape pomace as a potential food fiber, *Journal of Food Science*, 60, 4, 818-820.
- Viswanathan, B., Neel, P.I., Varadarajan, T.K., 2009, *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*, National Centre for Catalysis Research, Chennai, 160 pp. <https://nccr.iitm.ac.in/e%20book-Carbon%20Materials%20final.pdf>, Erişim tarihi: Ekim 2015.
- Wang, J., Burken, J., Zhang, X., Surampalli, R., 2005, Engineered struvite precipitation: Impacts of component-ion molar ratios and pH, *Journal of Environmental Engineering*, 131,10, 1433–1440.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003, Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, 125, 385 –392.
- Web 1. Ürünler, Şlempe, <http://www.turkseker.gov.tr/Urunler.aspx?KOD=08.03>, Erişim Tarihi: Kasım 2015.
- Web 2. Ürünler, Potasyum Sülfat, <http://www.turkseker.gov.tr/Urunler.aspx?KOD=08.04>, Erişim Tarihi: Kasım 2015.
- Web 3. Tarım ve Ziraat Bilgi Bankası-Potasyum sülfat gübresi, http://www.tarimziraat.com/gubre/gubre_cesitleri/potasyumlu_gubreler/potasyum_sulfat_gubreleri/ Erişim tarihi: Kasım 2015.
- Web 4. Türkşeker, Alkol Fabrikaları, <http://www.turkseker.gov.tr/AlkolFabrikalari.aspx>, Erişim tarihi: Kasım 2015.
- Web5.Amasya Şeker Fabrikası-Kurumsal Alkol Üretimi, http://www.amasyaseker.com.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=77&Itemid=109, Erişim tarihi: Kasım 2015.
- Web 6. Konya Şeker-Biyoetanol Üretim Tesisleri, http://www.konyaseker.com.tr/biyoetanol_uretim_tesisleri, Erişim tarihi: Kasım 2015.
- Web 7. Benzin Türlerine Etanol Harmanlanması Hakkında Tebliğ, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/07/20120707-35.htm>, Erişim Tarihi: Kasım 2015.
- Web 8. Faostat, <http://faostat.fao.org/> Erişim tarihi: Kasım 2015.
- Web9.<http://www.mapsofworld.com/world-top-ten/maps/world-top-ten-grape-producing-countries-map.jpg> Erişim tarihi: Kasım 2015.
- Web 10. Struvite, Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Struvite>, Erişim tarihi: Kasım 2015.

Web 11. Faostat, <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QD/E>, Erişim Tarihi: Kasım 2015.

- Williams, S., 1999, Struvite precipitation in the sludge stream at Slough wastewater treatment plant and opportunities for phosphorus recovery, *Environmental Technology*, 20, 7, 743–748.
- Wilsenach, J.A., Schuurbiers, C.A.H., van Loosdrecht, M.C.M., 2007, Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation, *Water Research*, 41, 2, 458–466.
- Wu, F.C., and Tseng, R. L., 2008, High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 3, 1256–1267.
- Wu, Y., Zhou, S., 2012, Improving the prediction of ammonium nitrogen removal through struvite precipitation, *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 2, 347–360.
- Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., Li, Y., 2012, Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K_2CO_3 activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 111, 127–133.
- 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, K., Wang, C., Wang, X., Qian, Y., 2012, Laboratory experiments on simultaneous removal of K and P from synthetic and real urine for nutrient recycle by crystallization of magnesium–potassium–phosphate–hexahydrate in a draft tube and baffle reactor, *Chemosphere*, 88, 2, 219–223.
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.W.Z., 2015, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy*, 46, 218–235.
- Yalcin, D., Ozcalik, O., Altioek, E., Bayraktar, O., 2008, Characterization and recovery of tartaric acid from wastes of wine and grape juice industries, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, 3, 767–771.
- Yang, T., Lua, A.C., 2003, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 408–417.
- Ye, Z.L. Chen, S.H. Lu M., Shi, J.W. Lin, L.F. Wang S.M., 2011, Recovering phosphorus as struvite from the digested swine wastewater with bittern as a magnesium source, *Water Science and Technology*, 64, 334–340.
- Yetilmezsoy, K., Zengin, Z.S., 2009, Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1, 260–269.
- Yilmazel, Y.D., 2009, Removal and Recovery of Nutrients as Struvite from Anaerobic Digestion/Co-digestion Residues of Poultry Manure, MSc Thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Environmental Engineering, Middle East Technical University, 201 pp., Ankara.

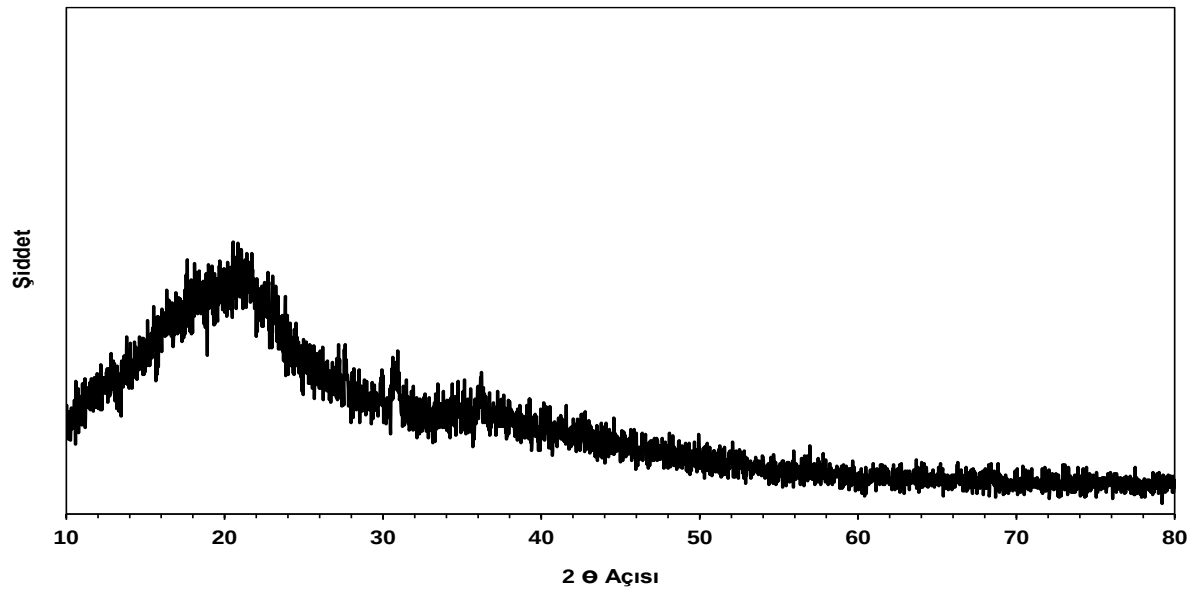
- Zeng, L., Li, X., 2006, Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5, 4, 285-294.
- Zheng, Y., Lee, C., Yu, C., Cheng, Y.-S., Simmons, C.W., Zhang, R., Jenkins, B.M., VanderGhenyst, J.S., 2012, Ensilage and bioconversion of grape pomace into fuel ethanol, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 44, 11128–11134.
- Zhang, S., Shi, H.-S., Huang, S.-W., Zhang, P., 2013, Dehydration characteristics of struvite-K pertaining to magnesium potassium phosphate cement system in non-isothermal condition, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 35-40.



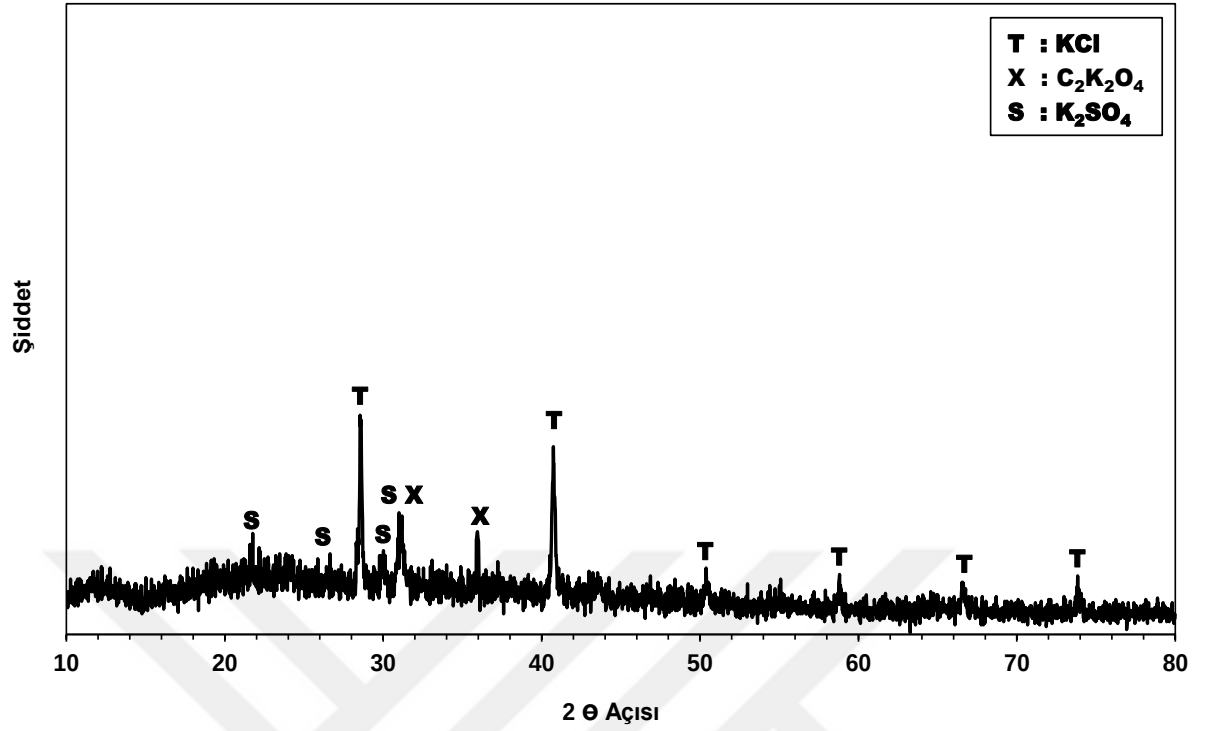
7. EKLER

Tablo Ek. 3.3. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firmaları.

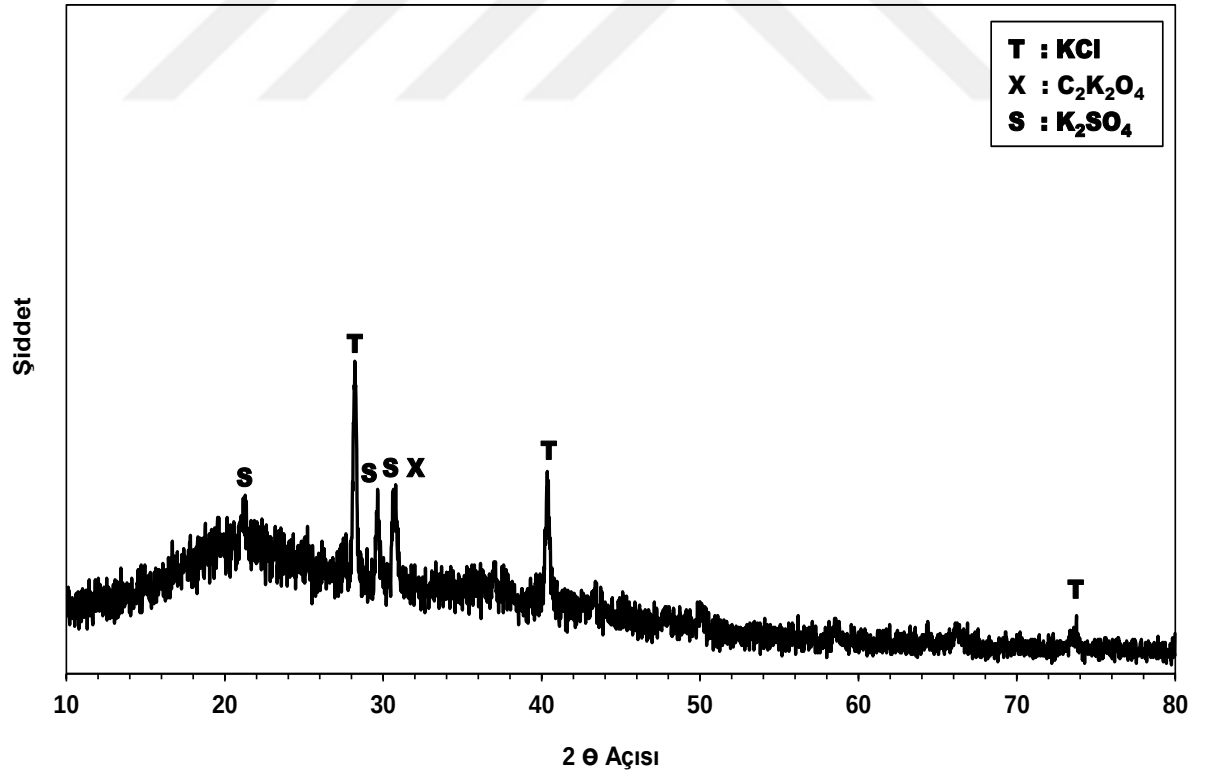
Kimyasal Madde	Üretici Firma	Kimyasal Madde	Üretici Firma
Potasyum standart çözeltisi	Custom Grade Standard	Fenol Ftaleyn, % 98	Merck
Sodyum standart çözeltisi	Custom Grade Standard	Metilen mavisi, % 96	Merck
Kalsiyum standart çözeltisi	Custom Grade Standard	Bakır(II) klorür, % 99	Merck
Magnezyum standart çözeltisi	Custom Grade Standard	İyot, % 99	Merck
Fosfor standart çözeltisi	Custom Grade Standard	Potasyum iyodür	Merck
Civa(II) sülfat, % 99	Merck	Sodyum tiyo sülfat	Merck
Gümüş sülfat, % 99	Merck	Hidro klorik asit, % 37	Merck
Sülfürik asit, % 96	Merck	Potasyum dikromat, % 99	Carlo Erba
Feroin, % 98	Merck	Amonyum okzalit, % 99	Merck
Potasyum antimon tartarat, % 99	Merck	Amonyum sitrat, % 99	Bio Basic
Amonyum molibdat, % 99	Merck	Sitrik asit, % 99	Merck
Askorbik asit, % 99	Merck	DTPA, % 99	AlffaAesar
Gümüş nitrat, % 99	Merck	EDTA, % 99	Merck
Sodyum klorür, % 99	Riedel-de Haen	Formik asit, % 100	Merck
Magnezyum karbonat, % 98	Roth	Tartarik asit, % 99	Scharlau
Magnezyum oksit, % 98	Roth	Asetik asit, % 100	SigmaAldrich
Magnezyum klorür, % 99	Carlo Erba	Hümik asit	Aldrich
Fosforik asit, % 85	Carlo Erba	Okzalik asit, % 99	FisherChemical
Sodyum hidroksit, % 99	Merck	Amonyum asetat, %99	Merck
Amonyak % 27	Merck		



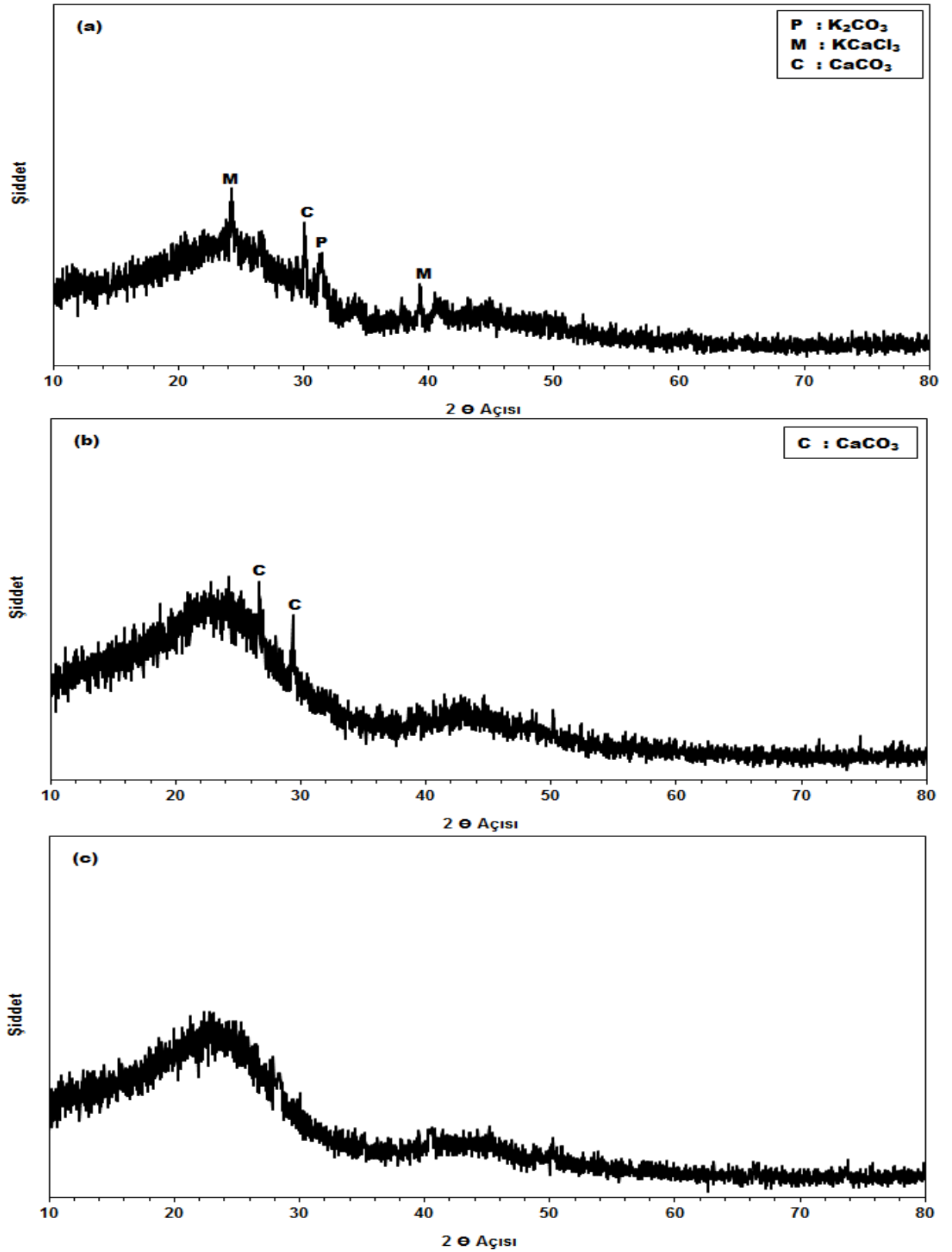
Şekil Ek 4.1.1. 105°C'de kurutulmuş cibrenin X ışını difraktogramı.



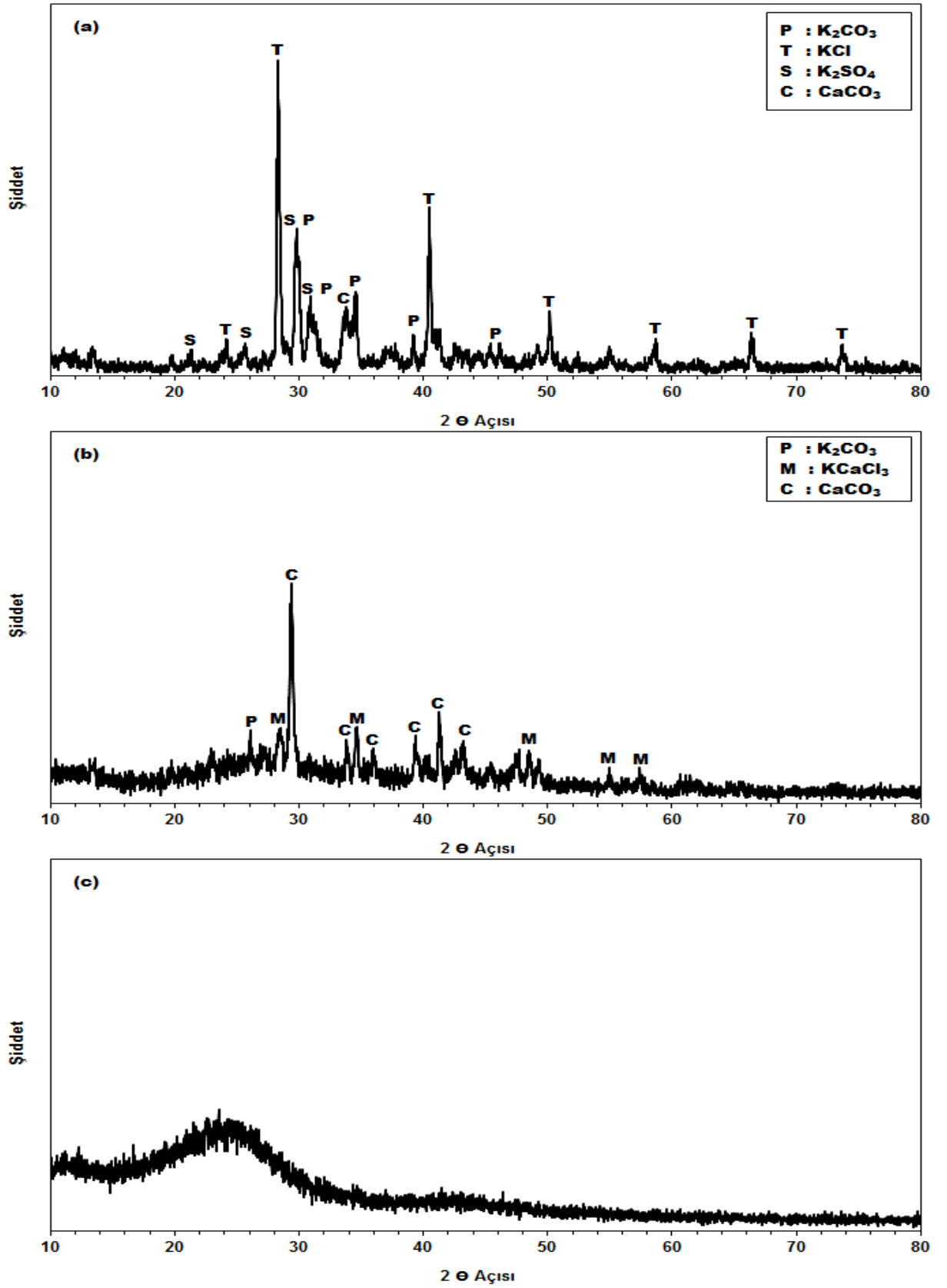
Şekil Ek 4.1.2. 105°C’de kurutulmuş şlempenin X ışını difraktogramı.



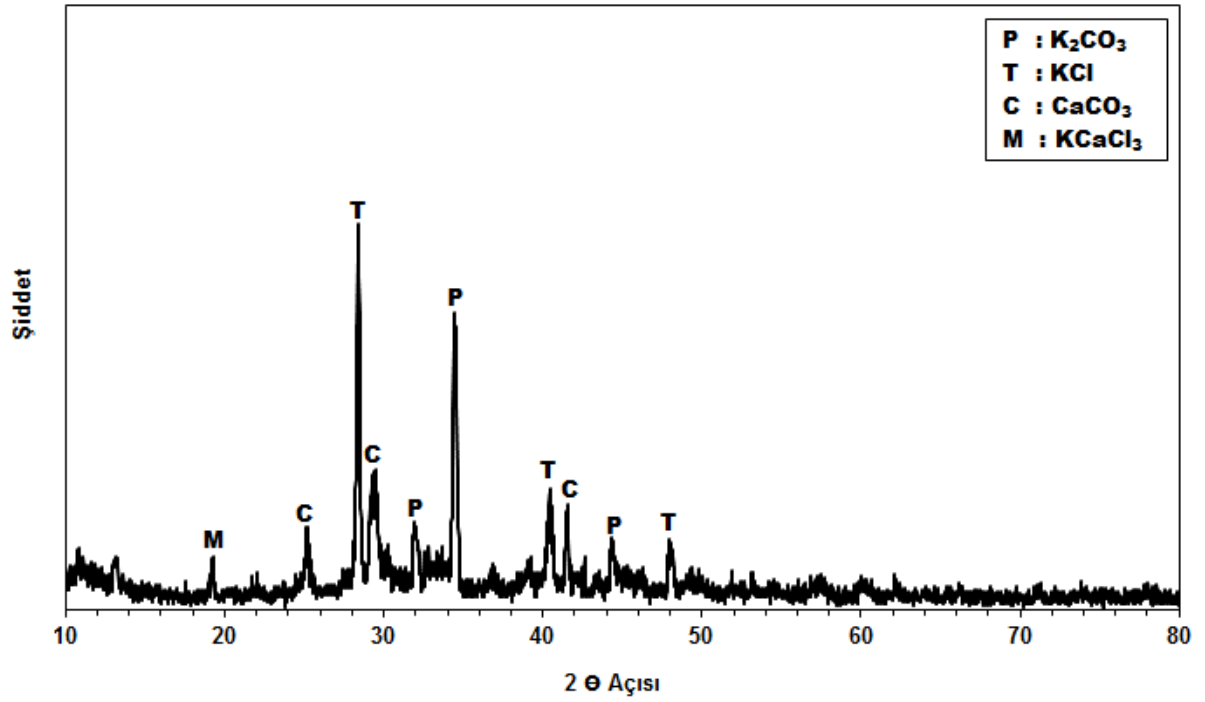
Şekil Ek 4.1.3. 105°C’de kurutulmuş Ş/C :2 karışımın X ışını difraktogramı.



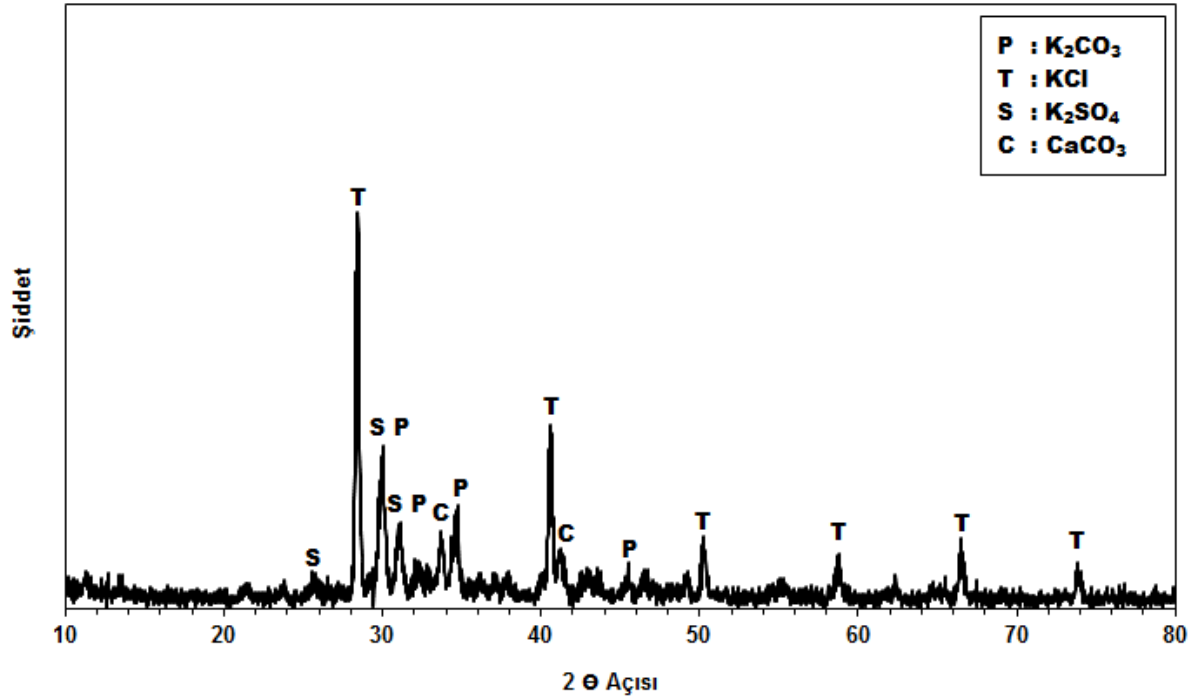
Şekil Ek 4.1.4. Sadece cibrenin 600°C , piroliz süresi: 120 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen piroliz ürünü, su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle stabilizasyon sonucu elde edilen aktif karbon ürününün X ışını difraktogramı.



Şekil Ek 4.1.5. Sadece şlempenin 600°C, piroliz süresi: 120 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen piroliz ürünü, su ekstraksiyon kalıntısı ve asit çözeltisiyle stabilizasyon sonucu elde edilen aktif karbon ürününün X ışını difraktogramı.

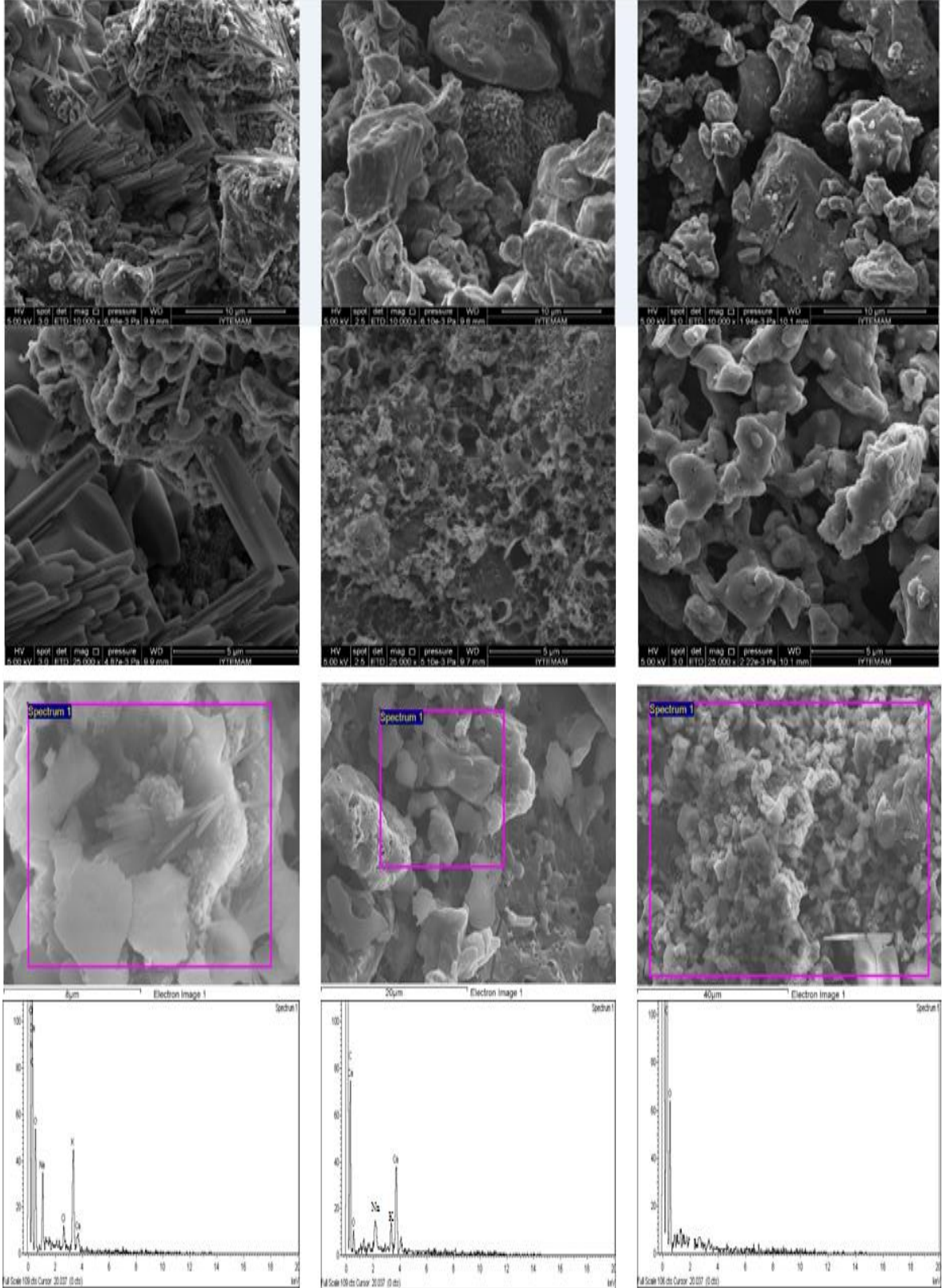


Şekil Ek 4.1.6. Sadece cibrenin 600°C’de hava ortamında 6 saat süreyle yakılması sonucu elde edilen külün X ışını difraktogramı.



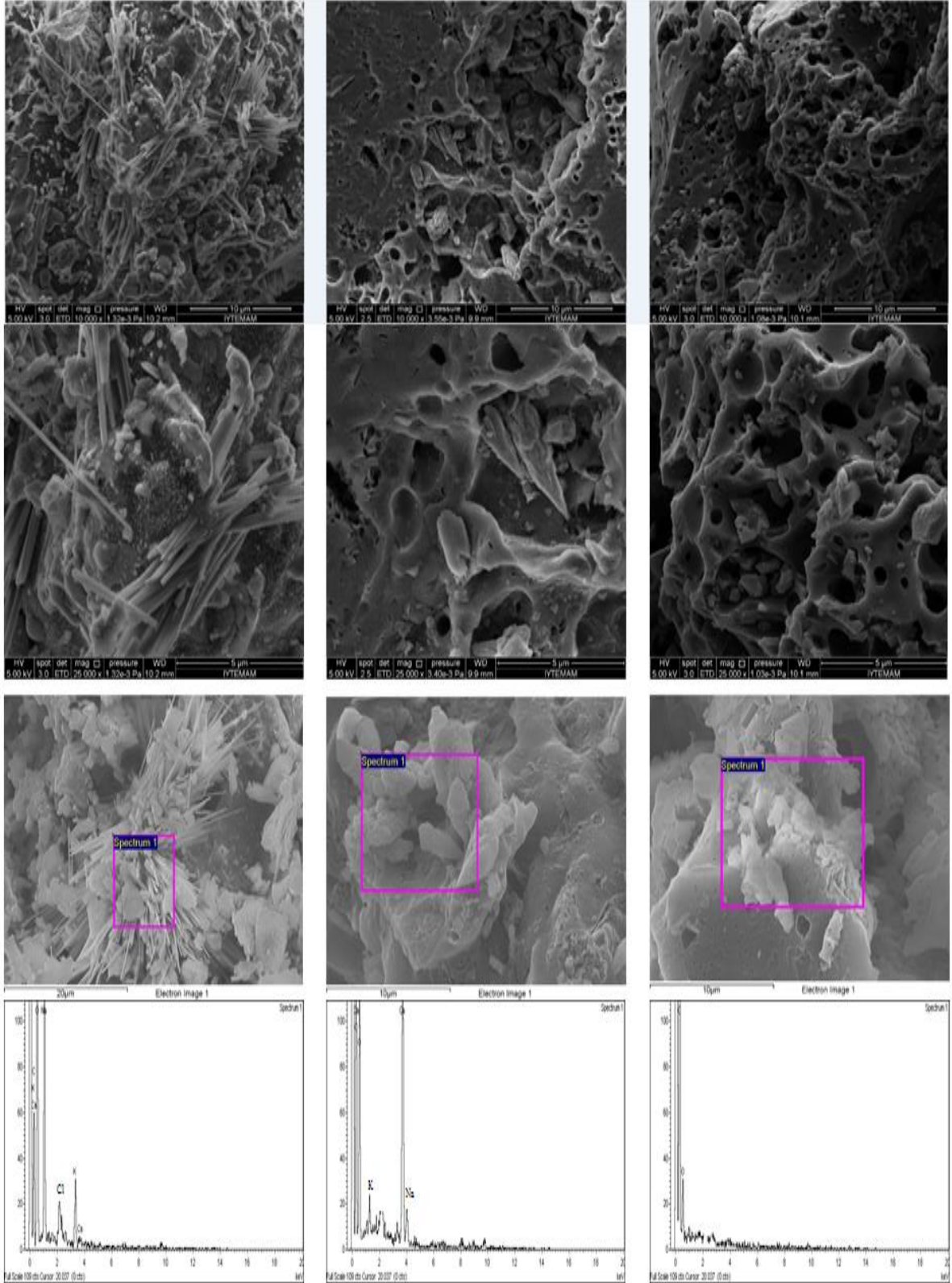
Şekil Ek 4.1.7. Sadece şlempenin 600°C’de hava ortamında 6 saat süreyle yakılması sonucu elde edilen külün X ışını difraktogramı.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı ($\text{Ş/C}=1$), Piroliz Sıcaklığı: 400°C, Piroliz Süresi: 120 dk
Piroliz Ürünü **Su ile Yıkanmış Ürün** **Asit ile Yıkanmış Ürün**



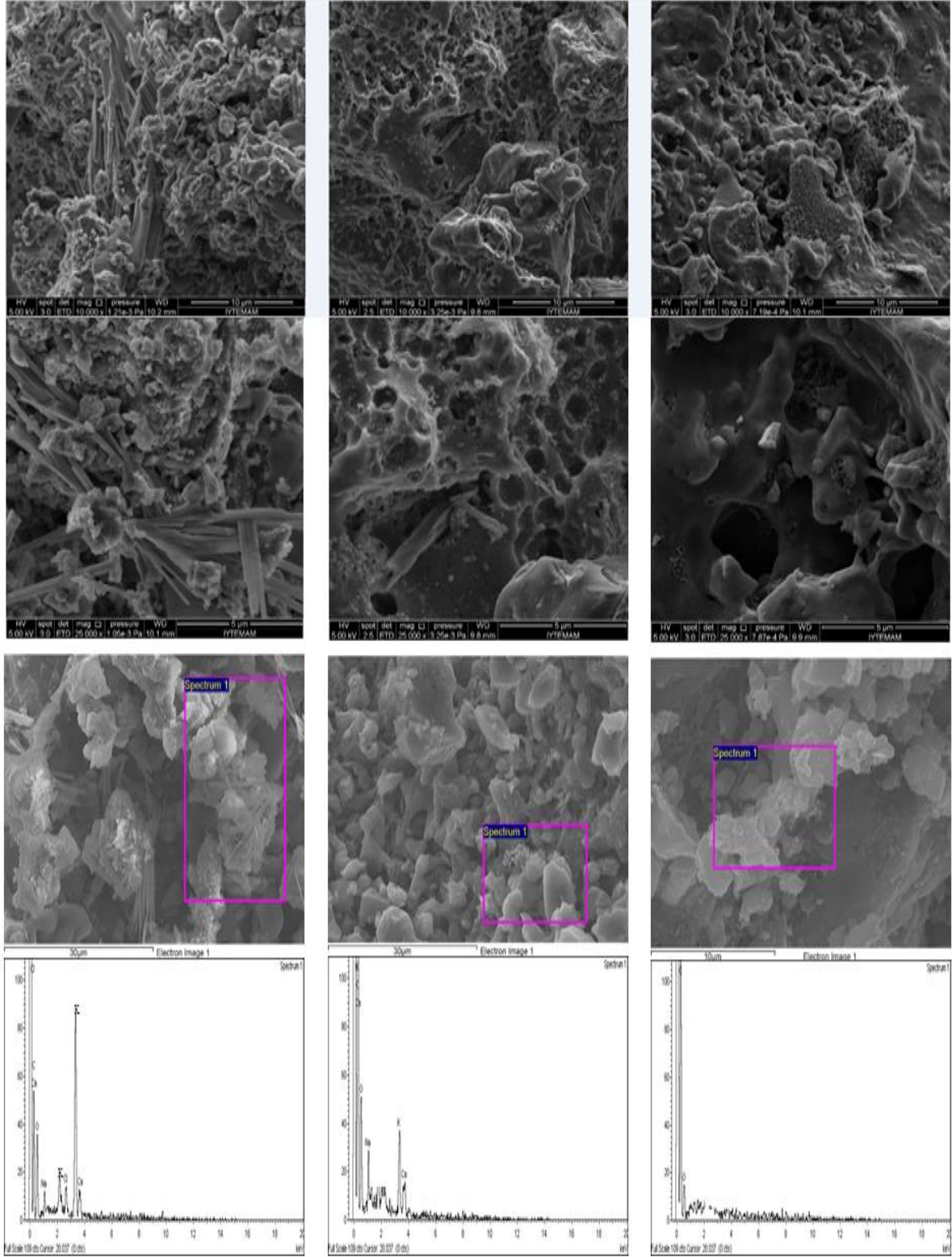
Şekil Ek 4.3.1. Şlempe – cibre karışımının ($\text{Ş/C}=1$) azot atmosferinde 400°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı (Ş/C=3), Piroliz Sıcaklığı: 400°C, Piroliz Süresi: 120 dk
Piroliz Ürünü **Su ile Yıkanmış Ürün** **Asit ile Yıkanmış Ürün**



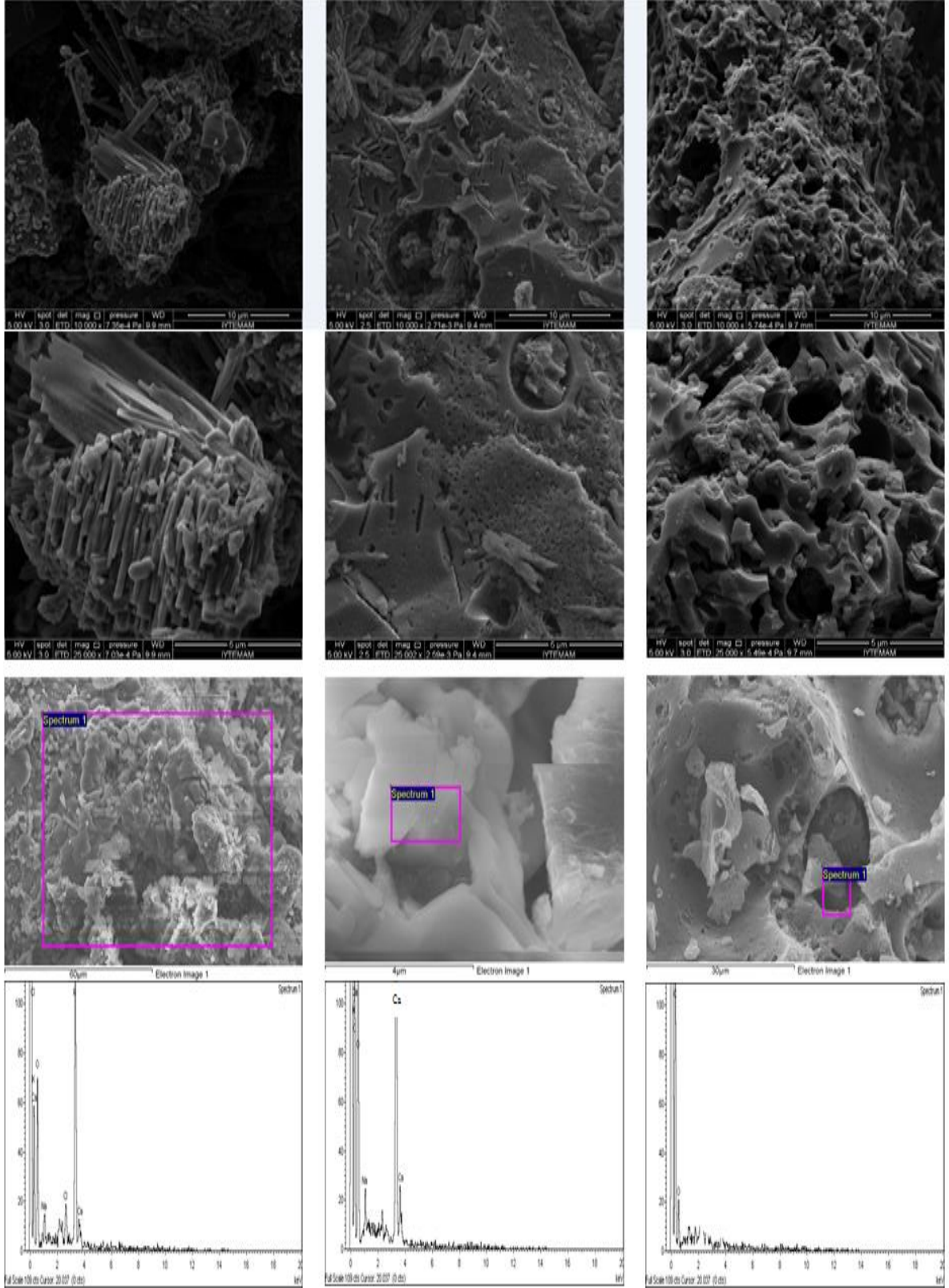
Şekil Ek 4.3.2. Şlempe – cibre karışımının (Ş/C=3) azot atmosferinde 400°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı ($\text{\$/C}=1$), Piroliz Sıcaklığı: 600°C, Piroliz Süresi: 120 dk
Piroliz Ürünü **Su ile Yıkanmış Ürün** **Asit ile Yıkanmış Ürün**



Şekil Ek 4.3.3. Şlempe – cibre karışımının ($\text{\$/C}=1$) azot atmosferinde 600°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı (Ş/C=3), Piroliz Sıcaklığı: 600°C, Piroliz Süresi: 120 dk
Piroliz Ürünü **Su ile Yıkanmış Ürün** **Asit ile Yıkanmış Ürün**



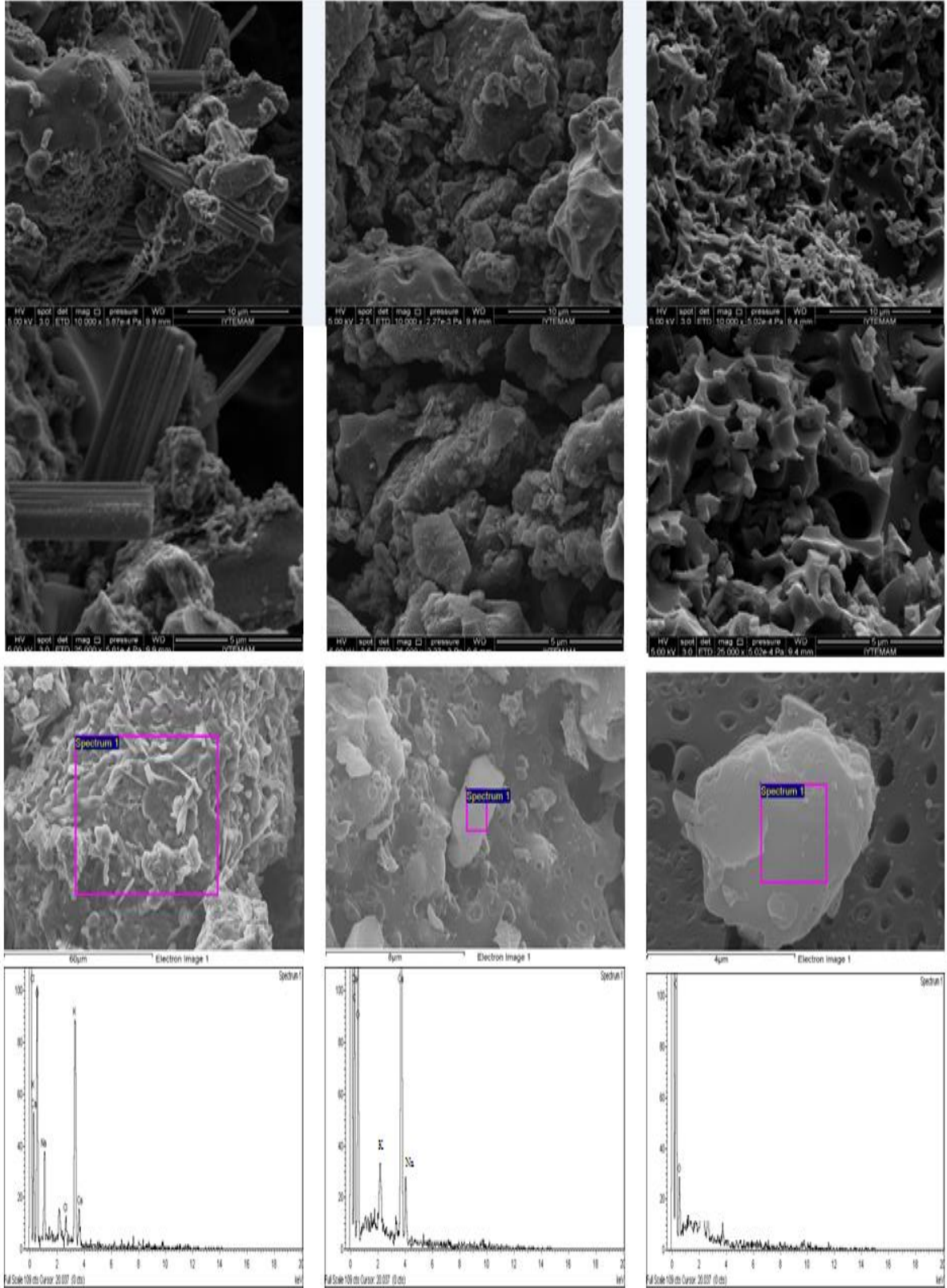
Şekil Ek 4.3.4. Şlempe – cibre karışımının (Ş/C=3) azot atmosferinde 600°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı ($S/C=1$), Piroliz Sıcaklığı: 800°C, Piroliz Süresi: 120 dk

Piroliz Ürünü

Su ile Yıkanmış Ürün

Asit ile Yıkanmış Ürün



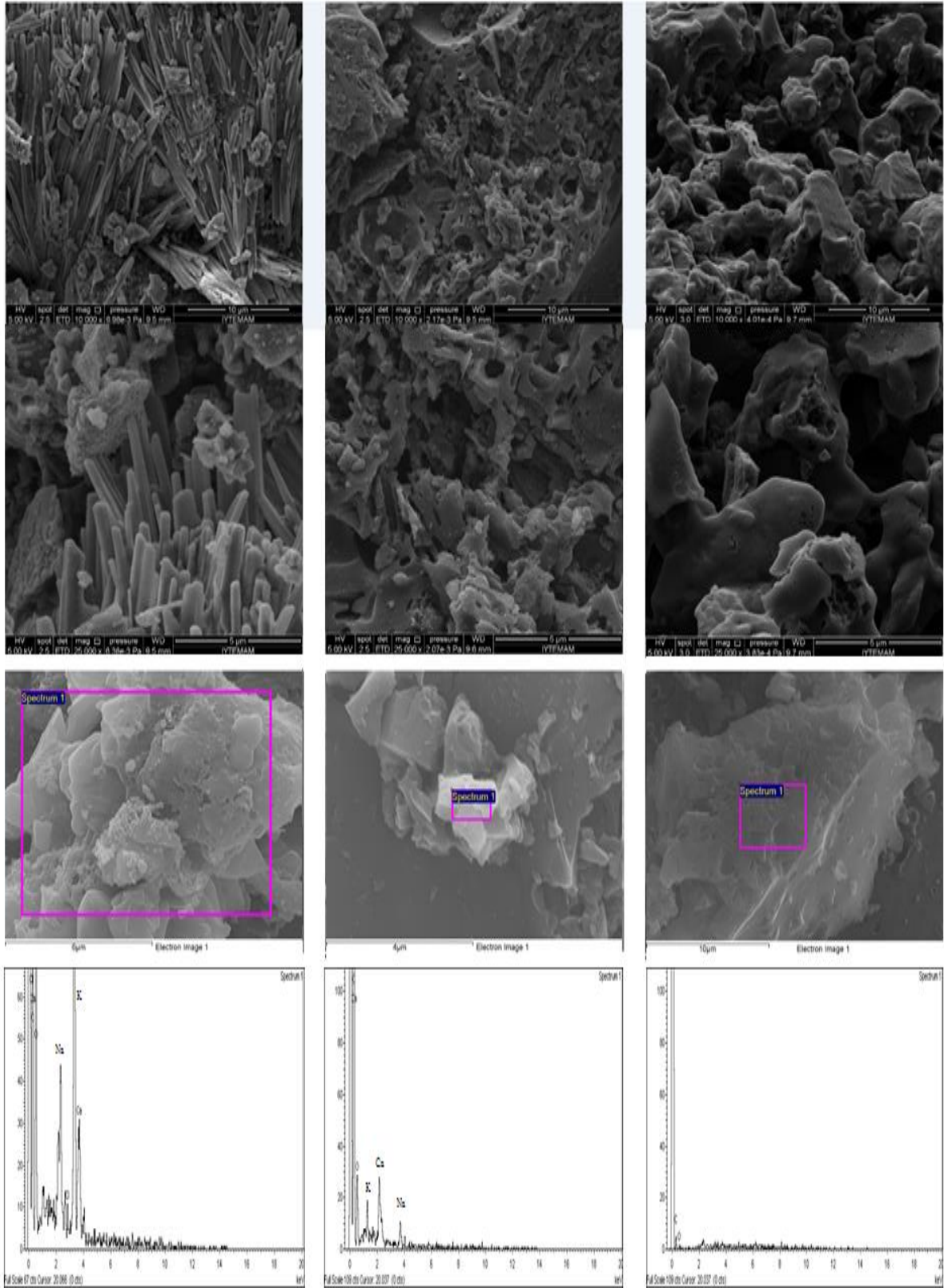
Şekil Ek 4.3.5. Şlempe – cibre karışımının ($S/C=1$) azot atmosferinde 800°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.

Örnek: Şlempe-Cibre karışımı (Ş/C=3), Piroliz Sıcaklığı: 800°C, Piroliz Süresi: 120 dk

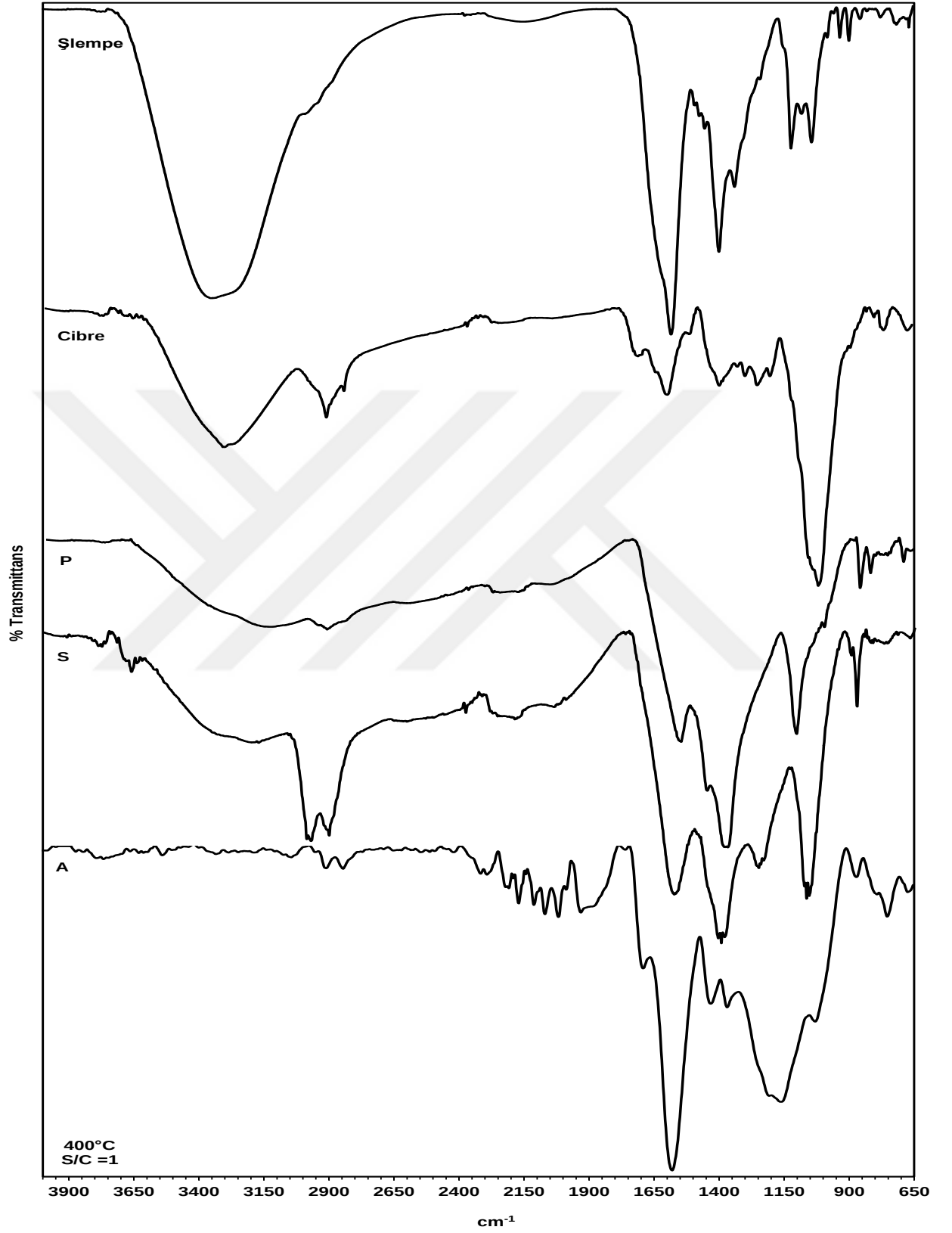
Piroliz Ürünü

Su ile Yıkanmış Ürün

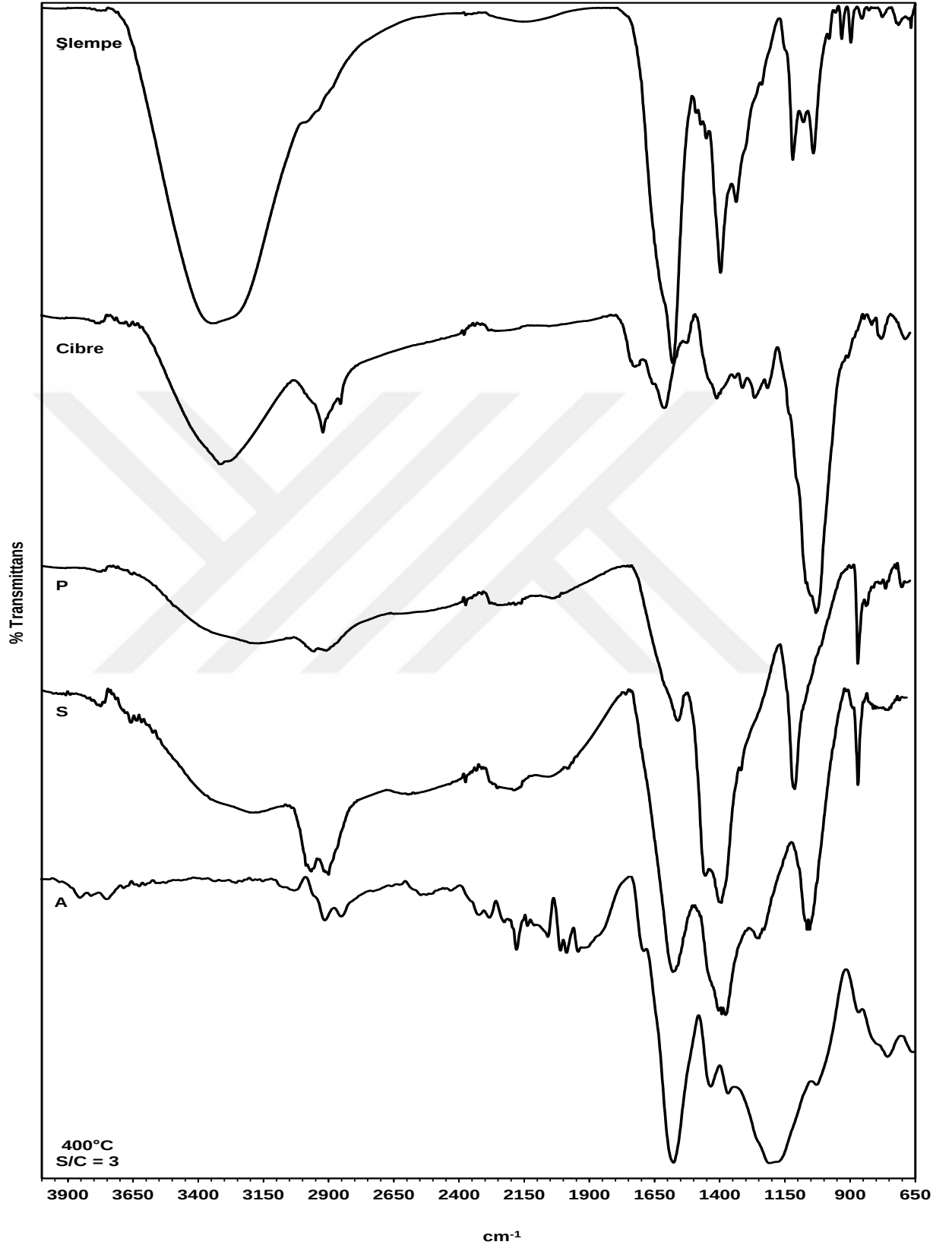
Asit ile Yıkanmış Ürün



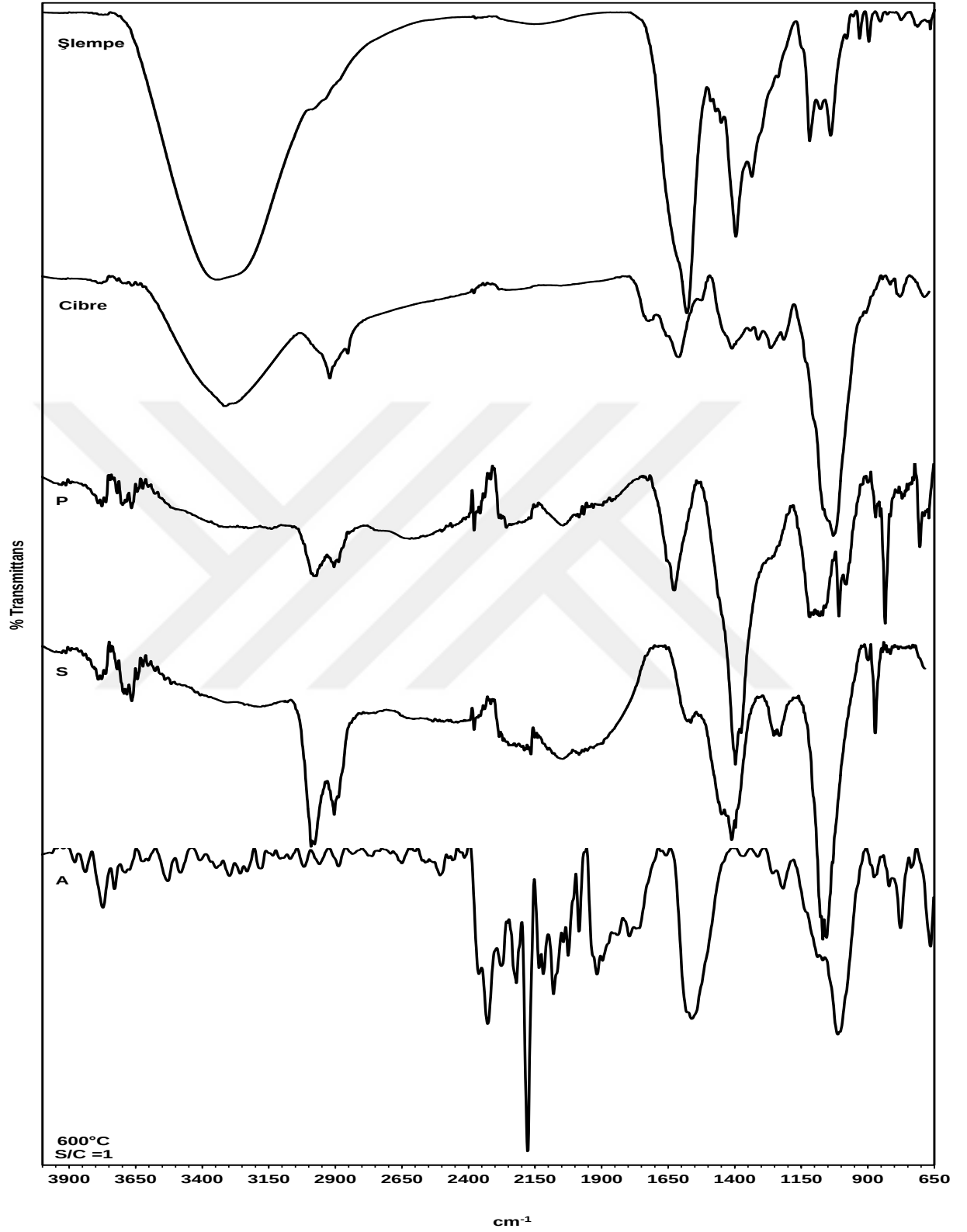
Şekil Ek 4.3.6. Şlempe – cibre karışımının (Ş/C=3) azot atmosferinde 800°C’de, 120 dk süreyle piroliz yapılmasıyla elde edilen ürün, bu ürünün su ile yıkanmasıyla elde edilen ara ürün ve 2N HCl ile yıkanmış son ürün örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri.



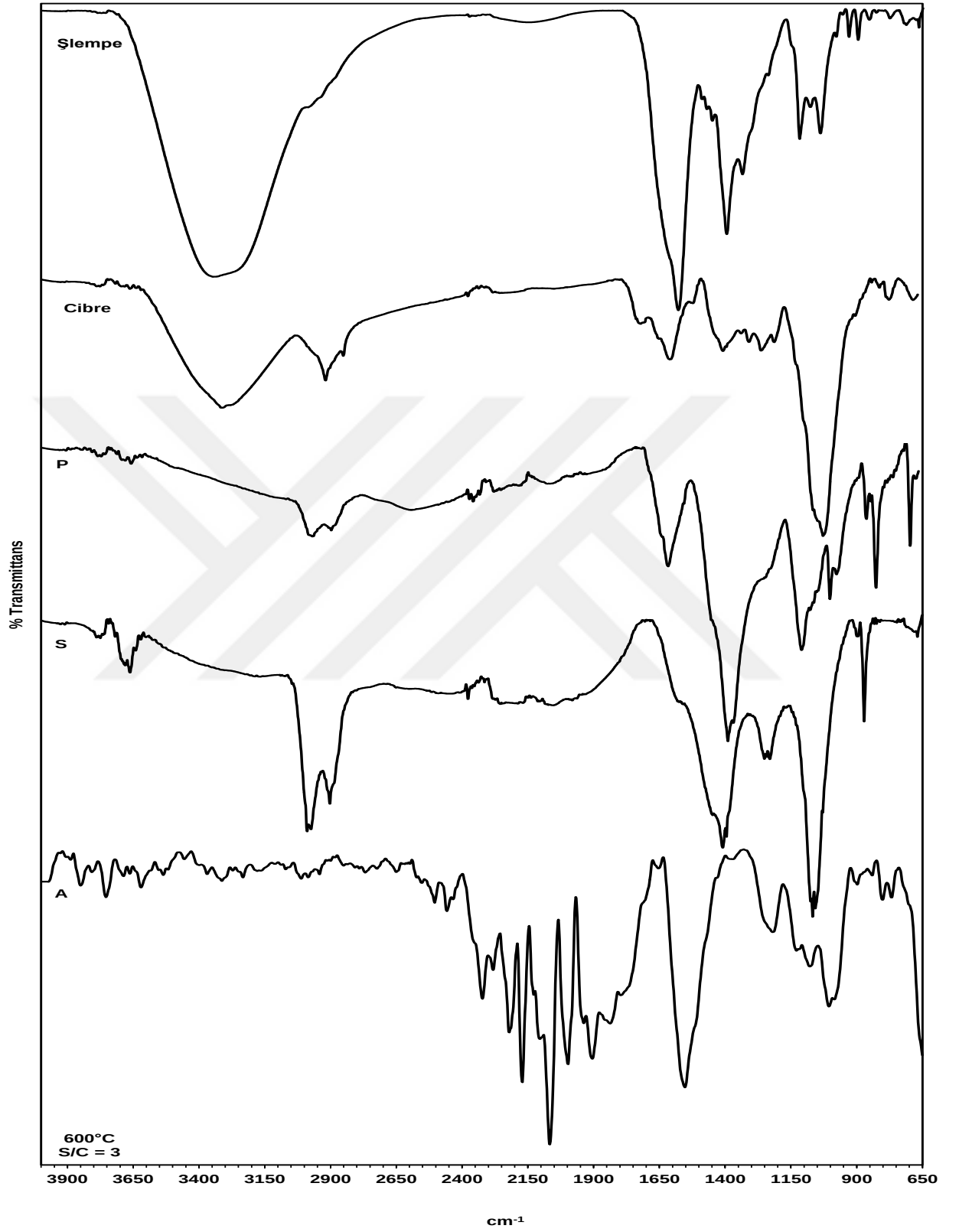
Şekil Ek 4.3.7. Ş/C: 1, P: 400°C’de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.



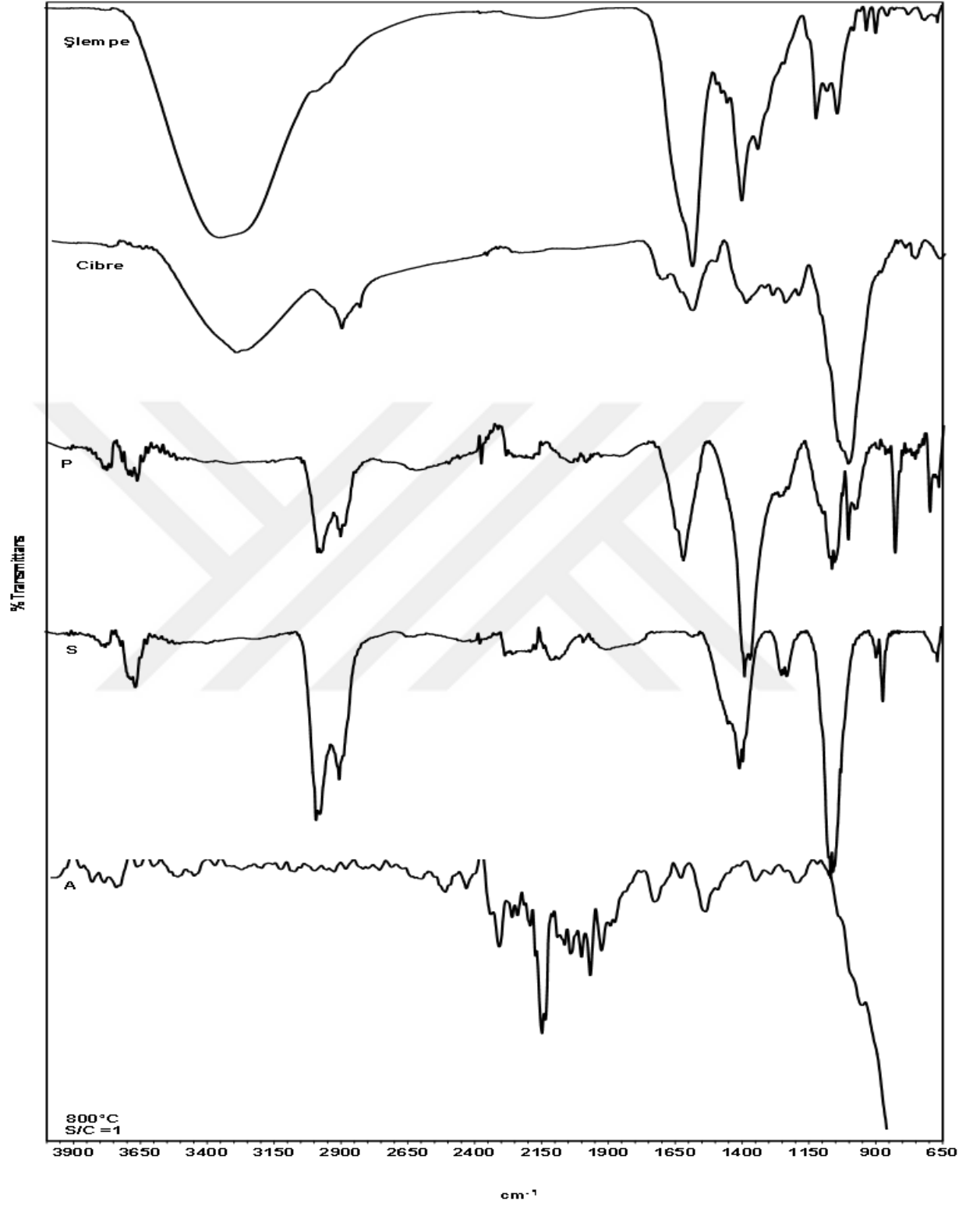
Şekil Ek 4.3.8. Ş/C: 3, P: 400°C’de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.



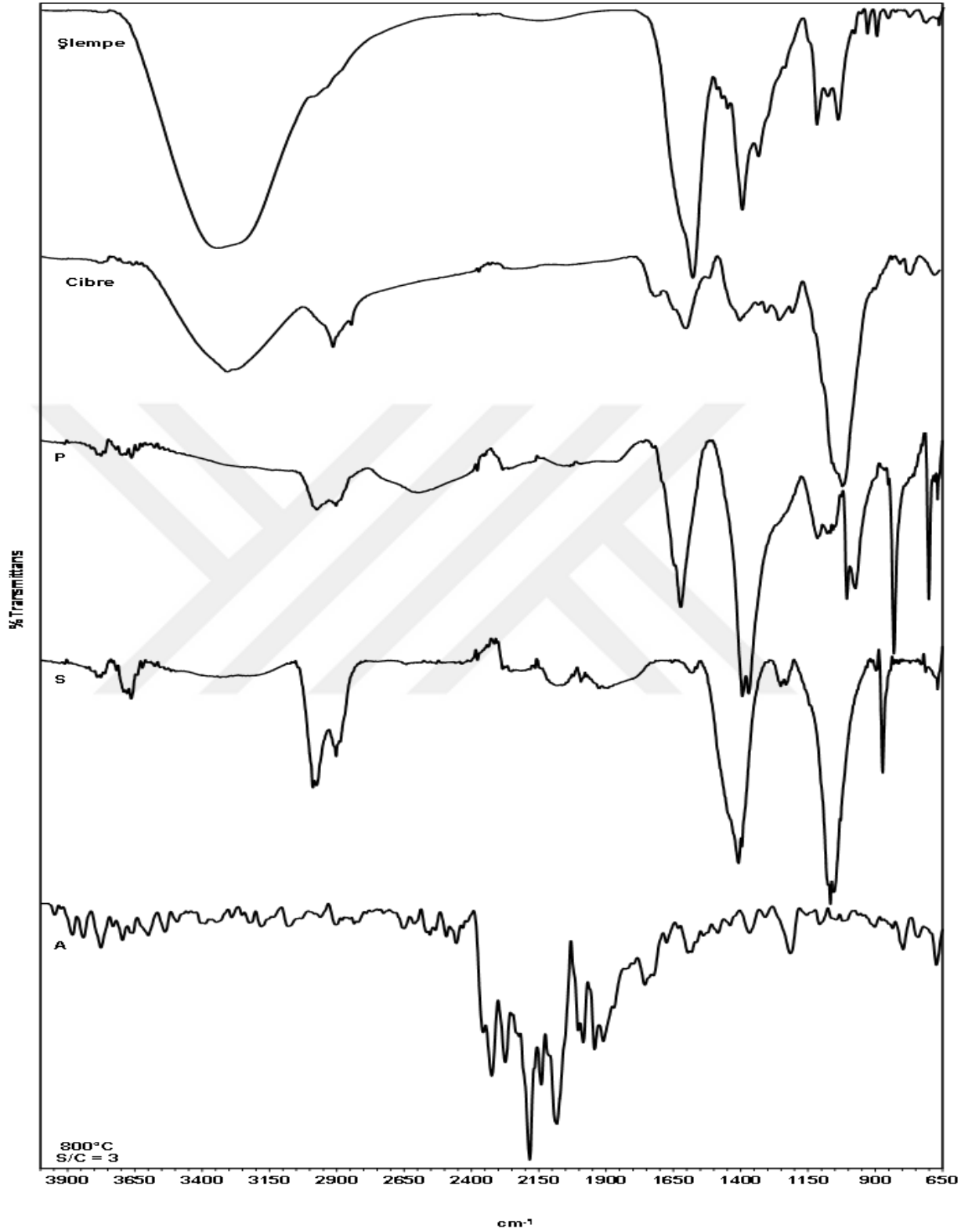
Şekil Ek 4.3.9. Ş/C: 1, P: 600°C’de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.



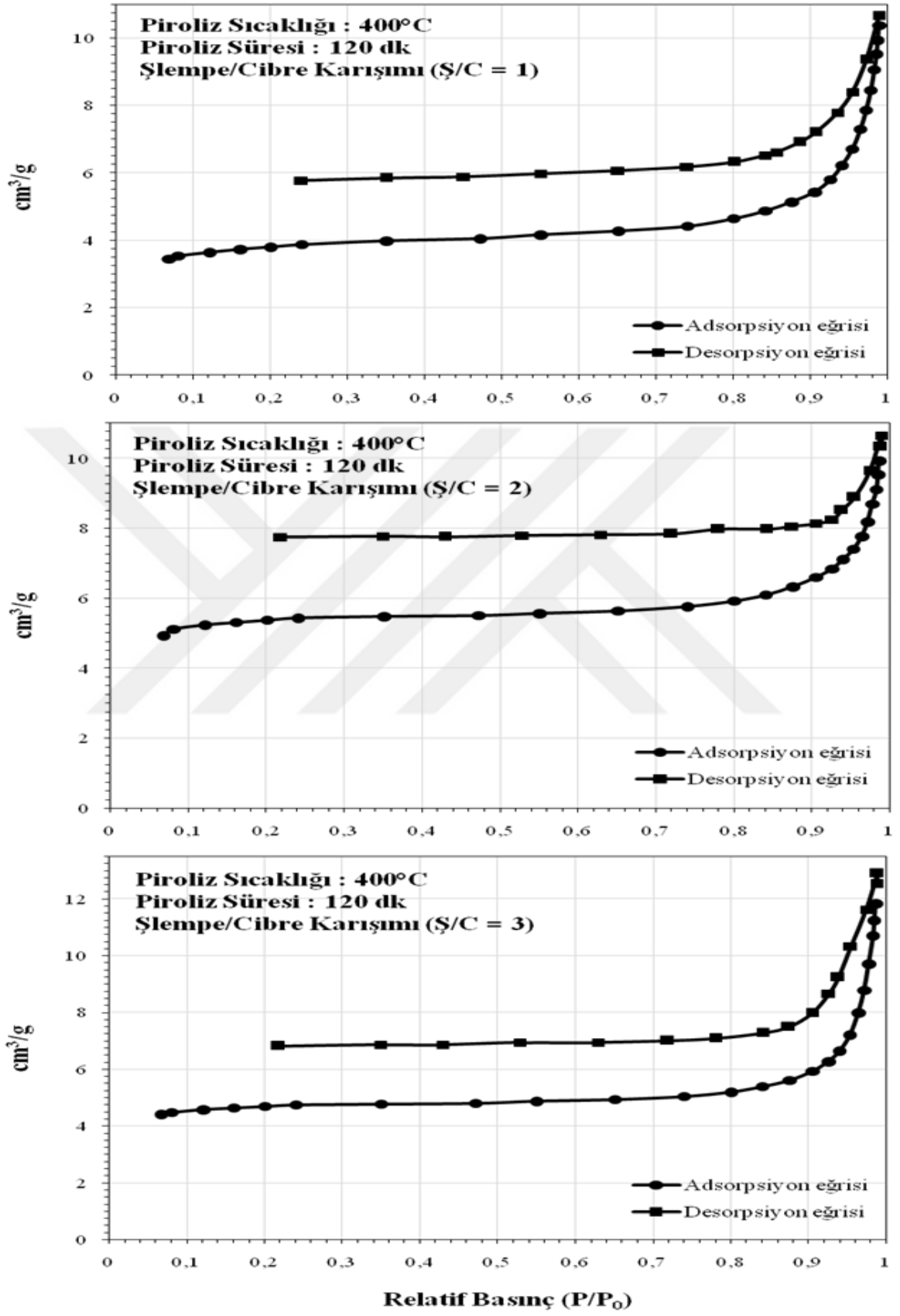
Şekil Ek 4.3.10. Ş/C: 3, P: 600°C’de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu



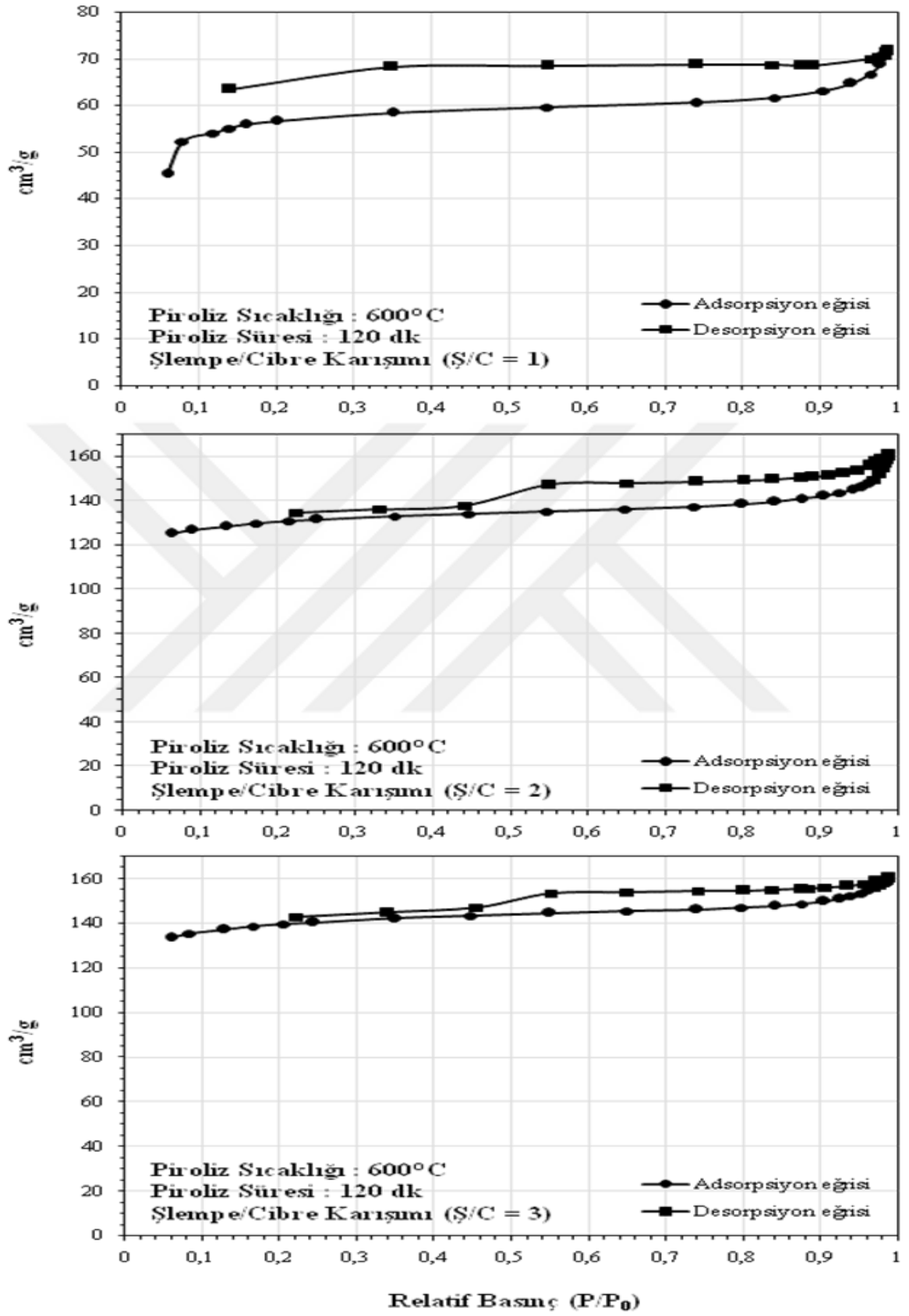
Şekil Ek 4.3.11. Ş/C: 1, P: 800°C'de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.



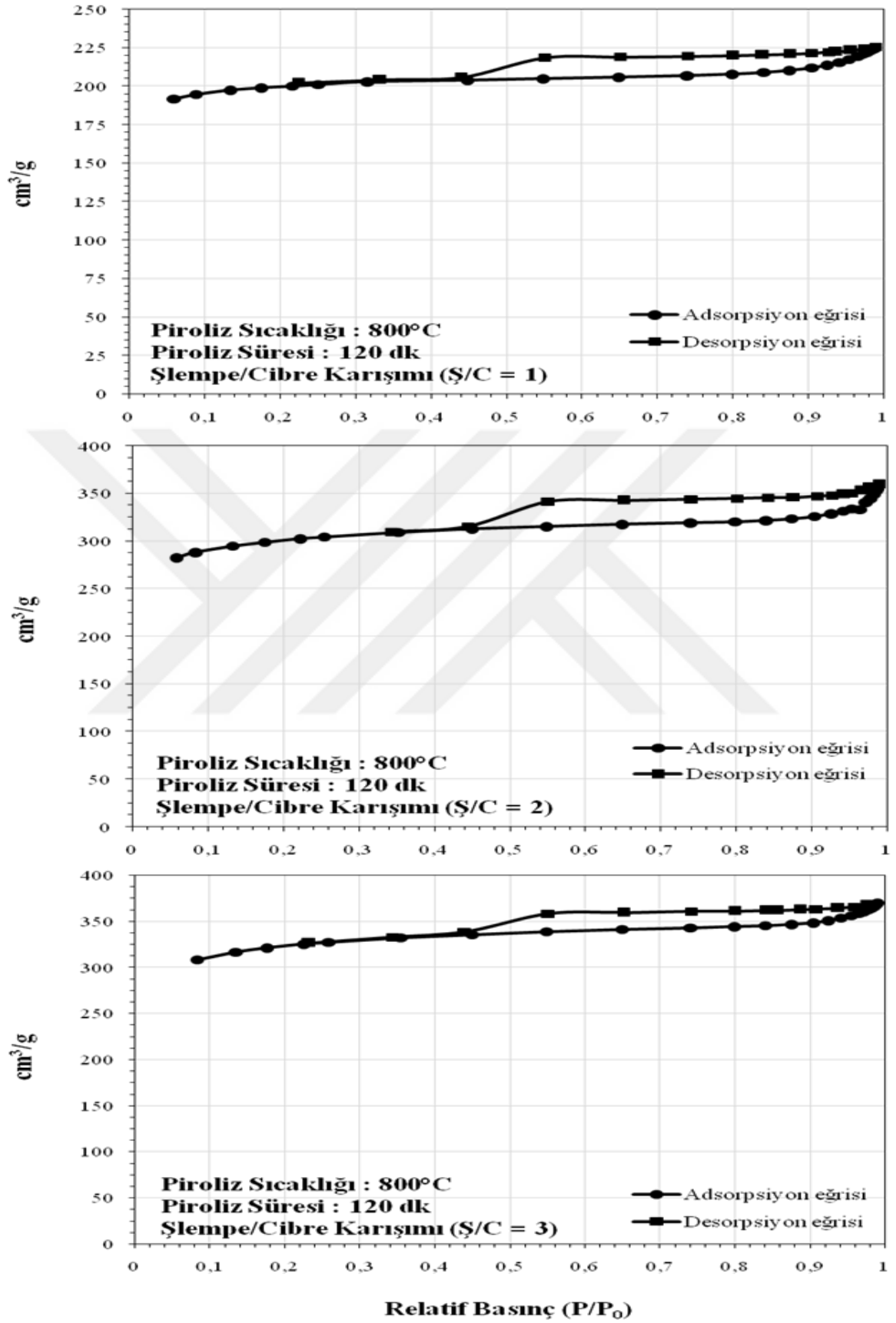
Şekil Ek 4.3.12. Ş/C: 3, P: 800°C’de Cibrenin proliz ürünü, S: Proliz ürününün su ile yıkanması elde edilen katı madde, A: Elde edilen katı maddenin asit ile yıkanmasıyla elde edilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.



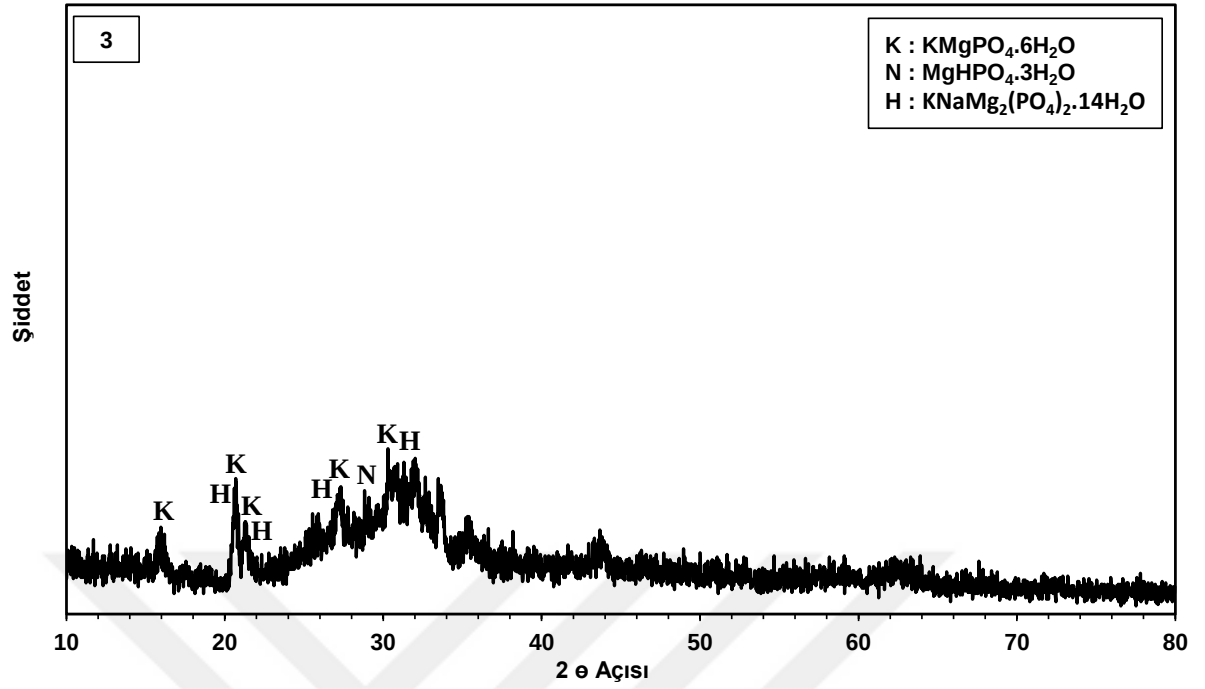
Şekil Ek 4.3.13. Değişik Ş/C oranlarındaki karışımların 400°C’de pirolizi ile elde edilen aktif karbonların BET izotermi.



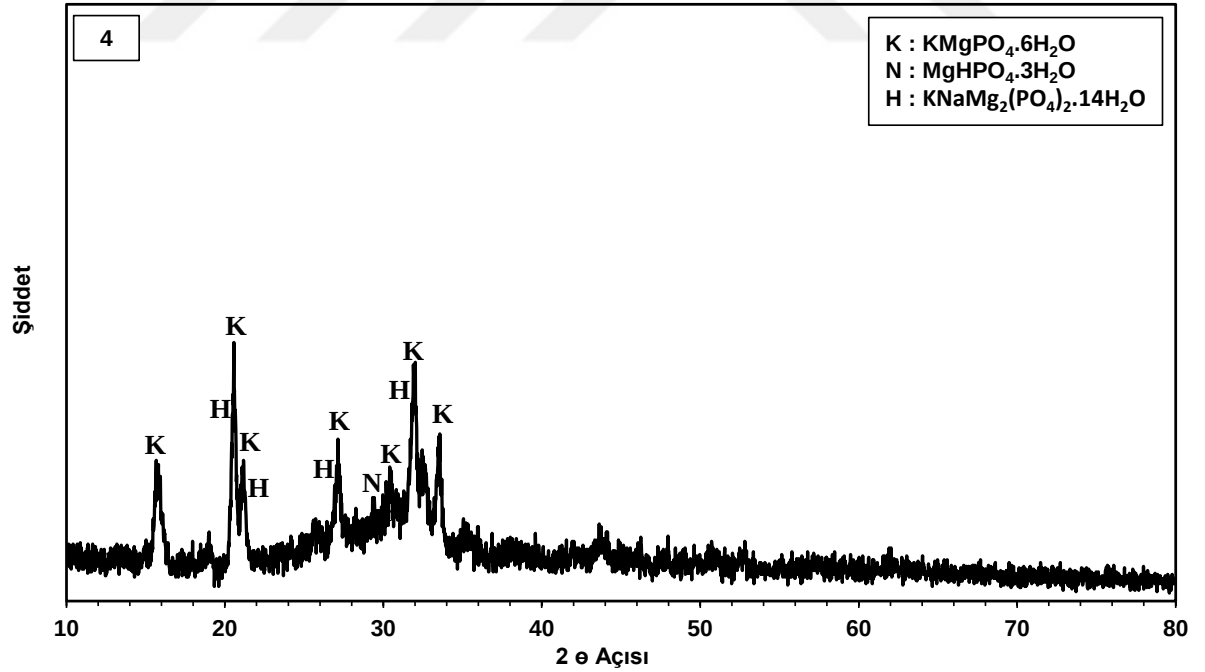
Şekil Ek 4.3.14. Değişik S/C oranlarındaki karışımların 600°C 'de pirolizi ile elde edilen aktif karbonların BET izotermi.



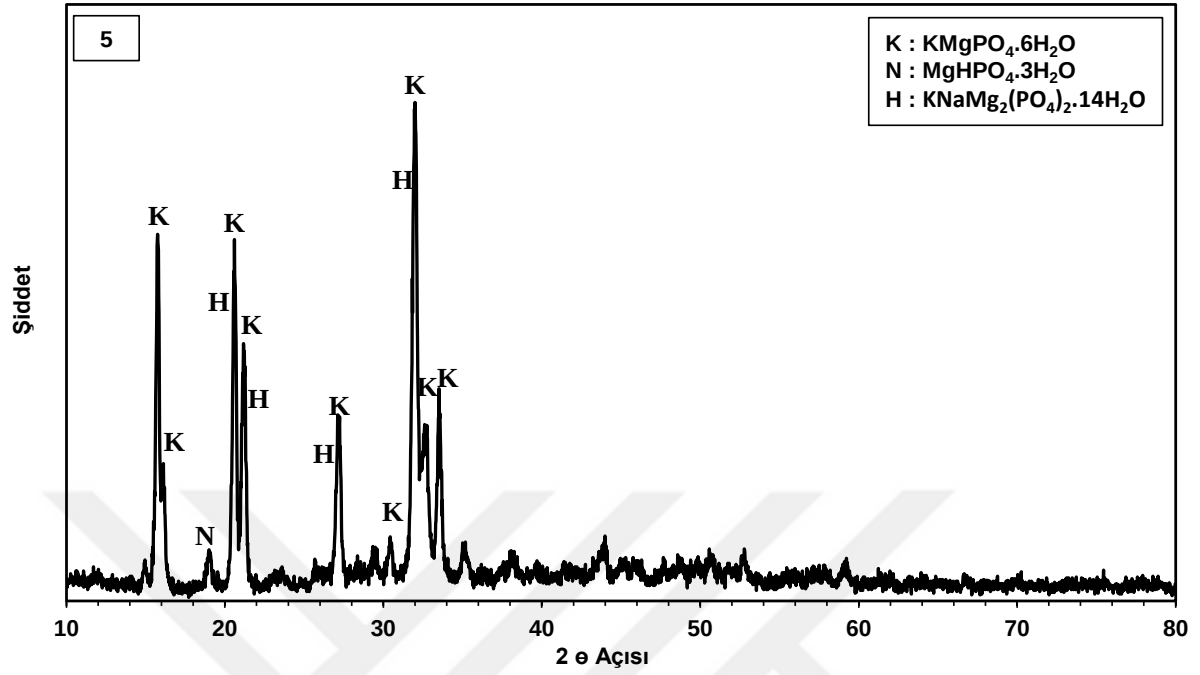
Şekil Ek 4.3.15. Değişik Ş/C oranlarındaki karışımların 800°C'de pirolizi ile elde edilen aktif karbonların BET izotermeleri.



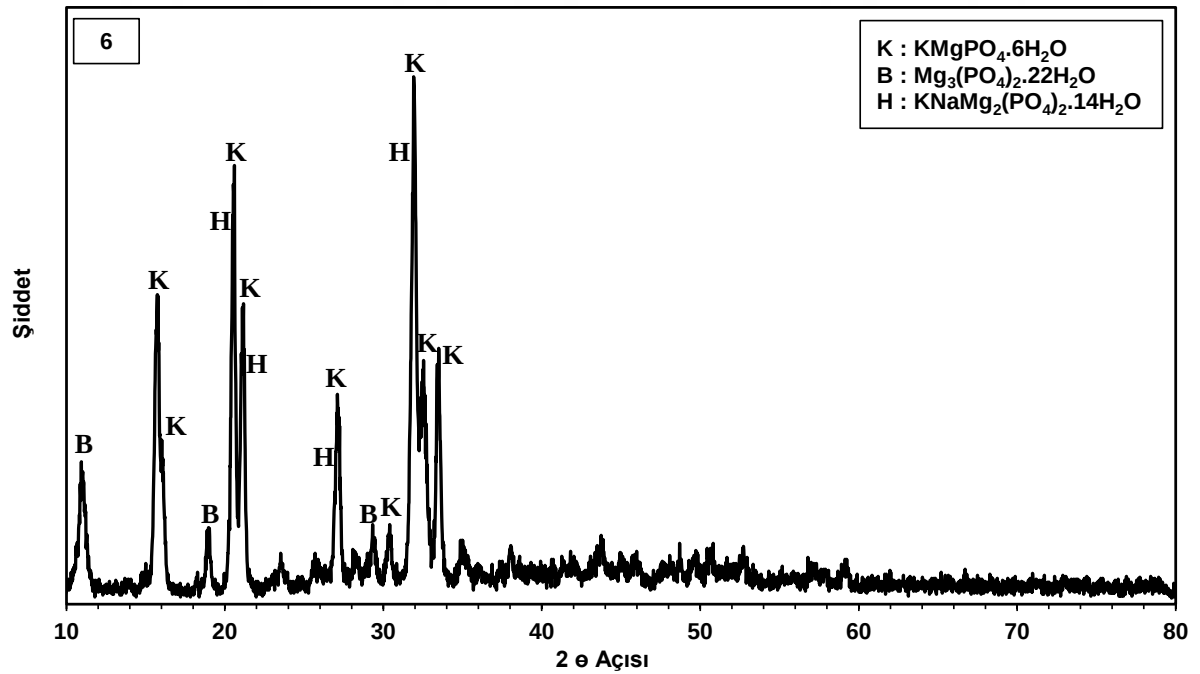
Şekil Ek 4.4.1. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.3’de ki 3 nolu örnek).



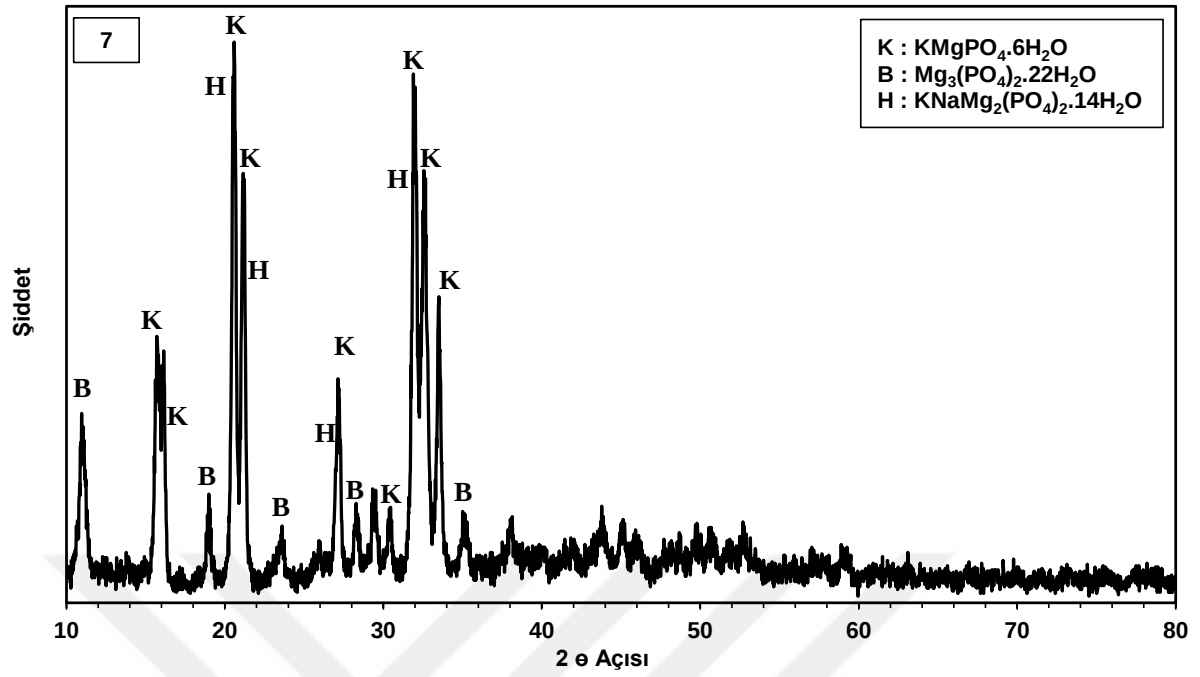
Şekil Ek 4.4.2. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.3’de ki 4 nolu örnek).



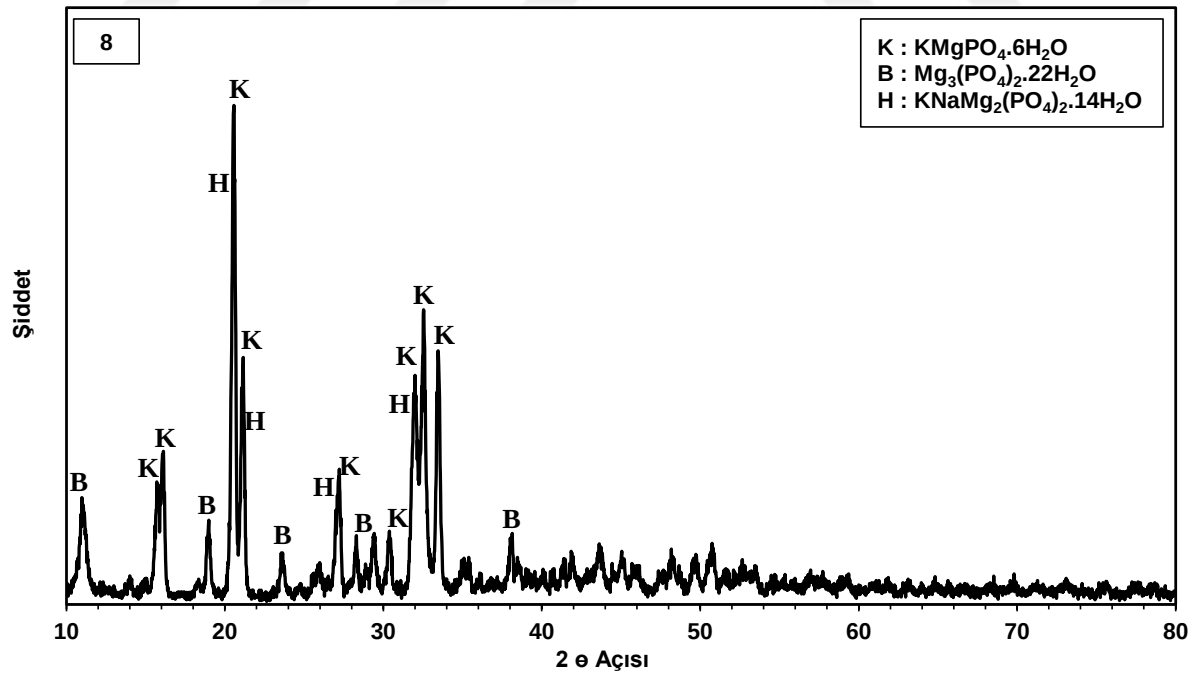
Şekil Ek 4.4.3. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.3'de ki 5 nolu örnek).



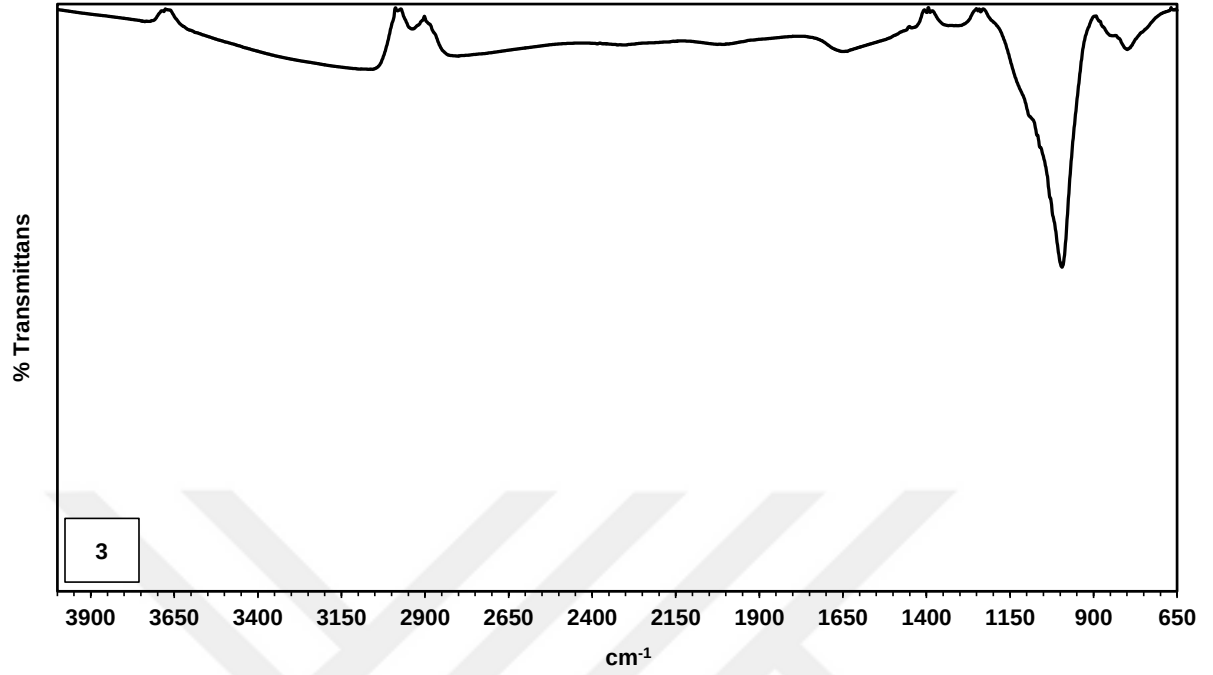
Şekil Ek 4.4.4. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.3'de ki 6 nolu örnek).



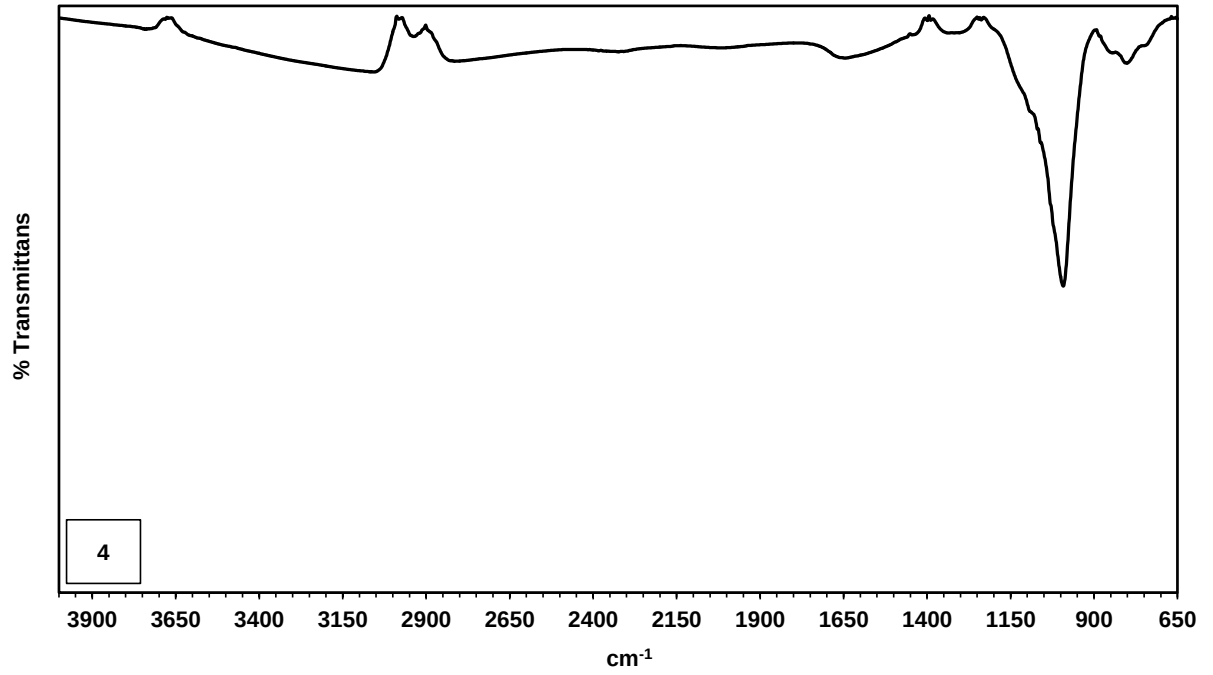
Şekil Ek 4.4.5. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.3'de ki 7 nolu örnek).



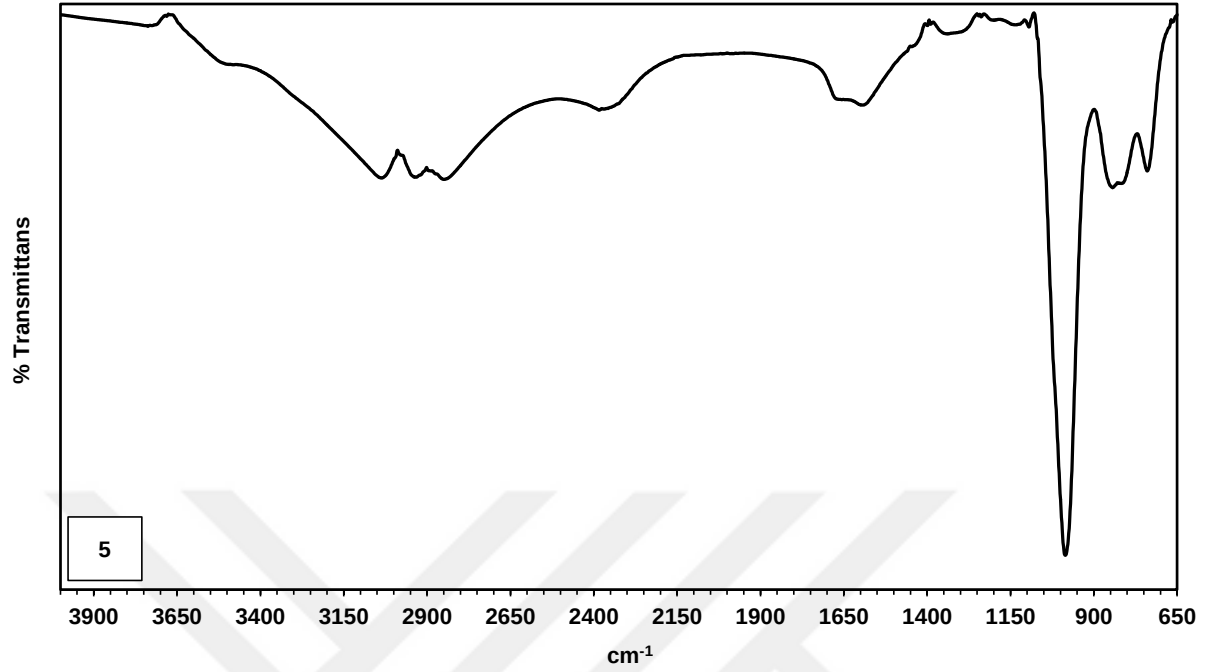
Şekil Ek 4.4.6. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.3'de ki 8 nolu örnek).



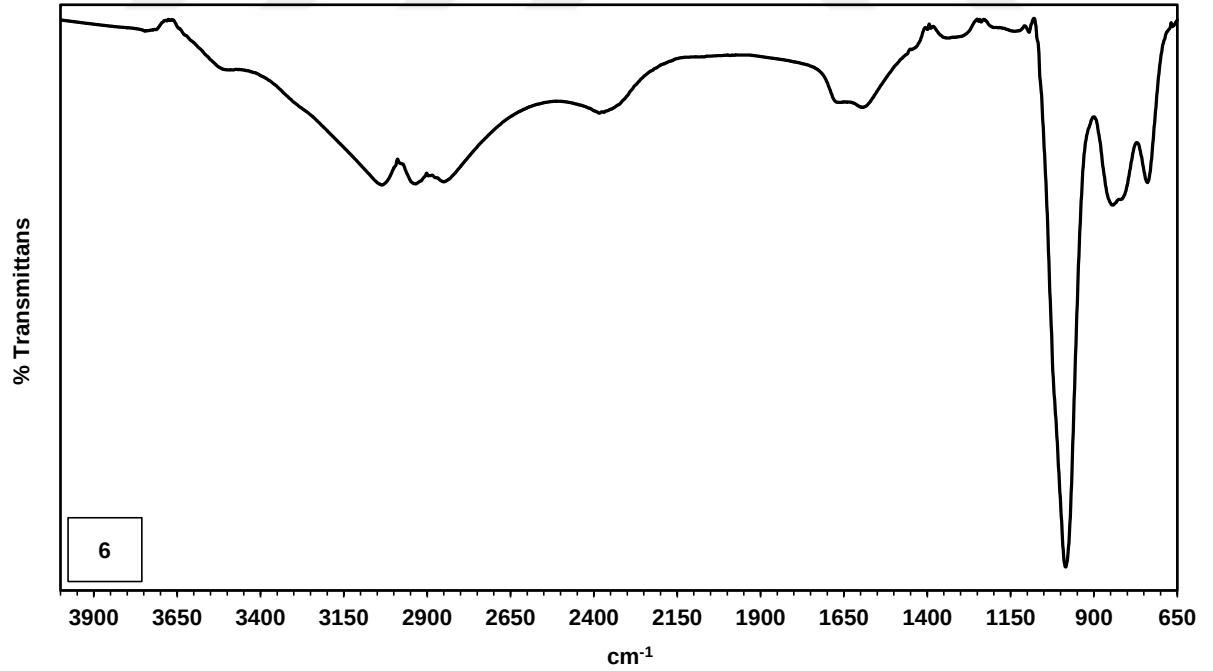
Şekil Ek 4.4.7. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8'de çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 3 nolu örnek).



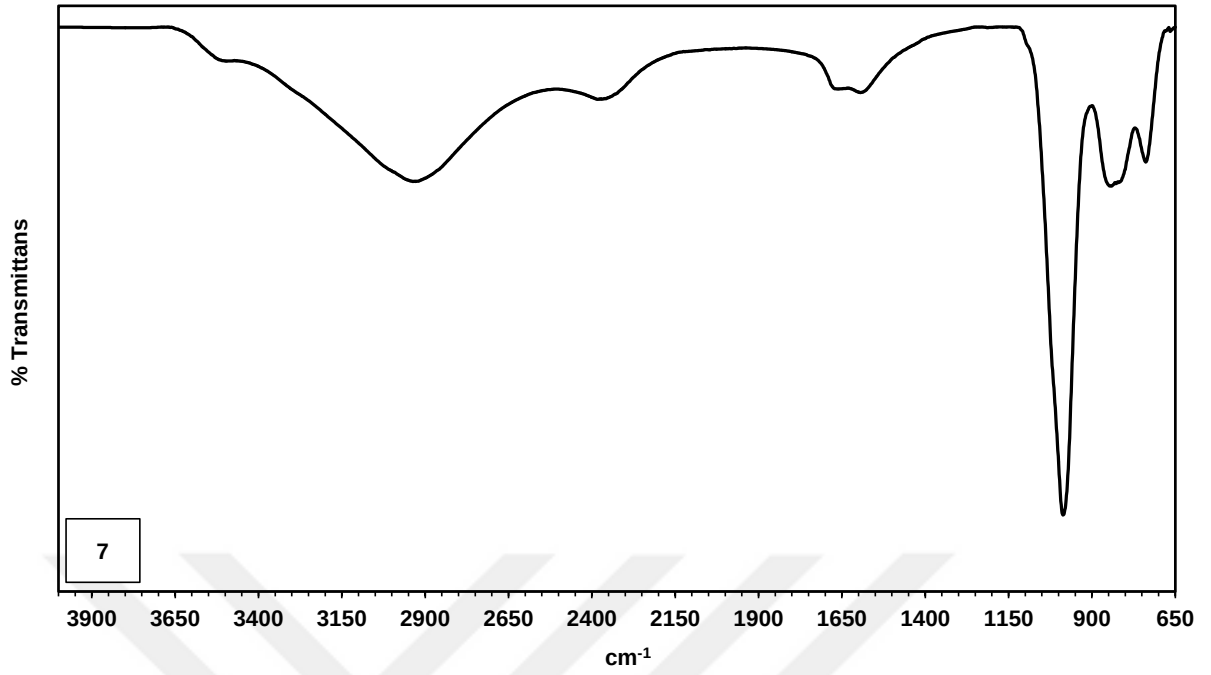
Şekil Ek 4.4.8. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 4 nolu örnek).



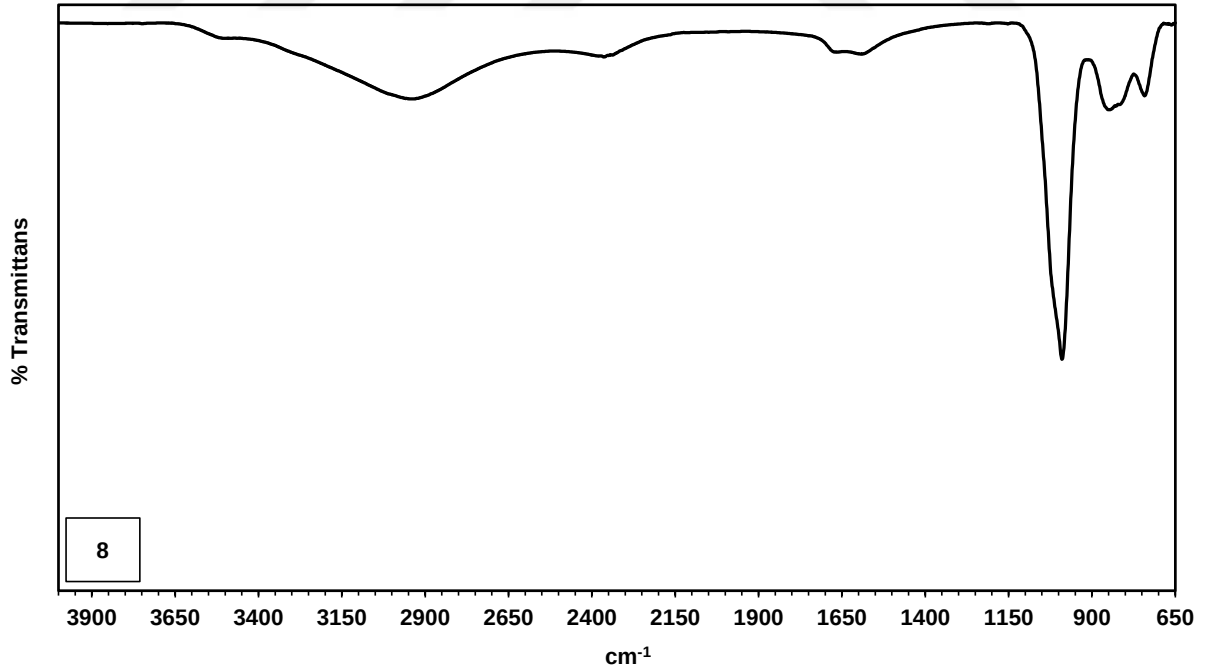
Şekil Ek 4.4.9. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 5 nolu örnek).



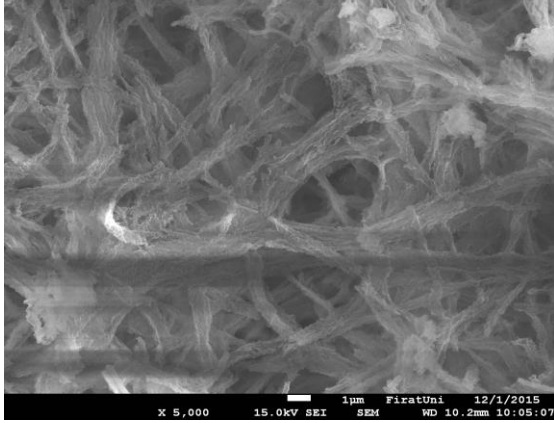
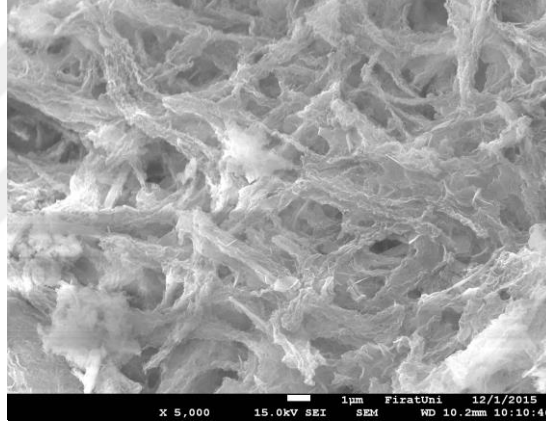
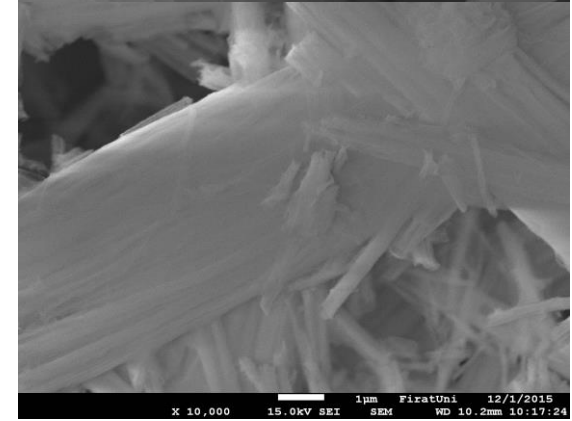
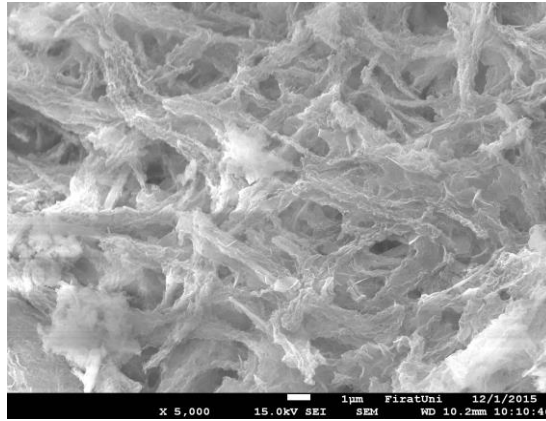
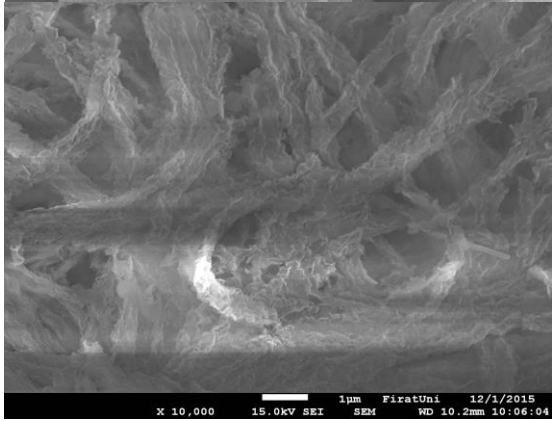
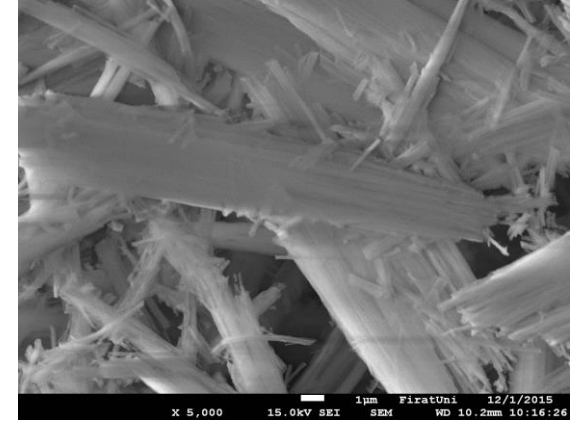
Şekil Ek 4.4.10. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 6 nolu örnek).



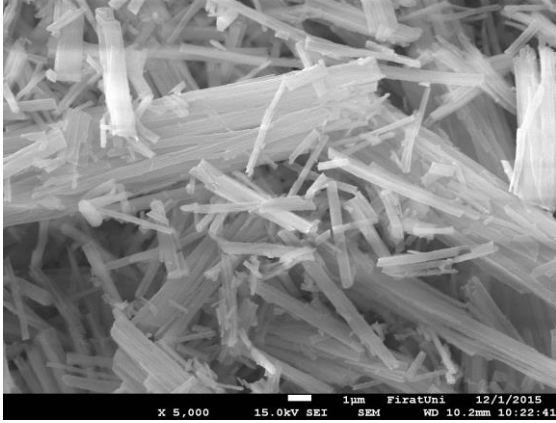
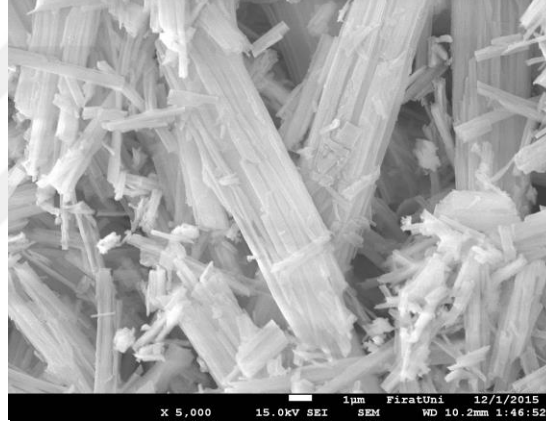
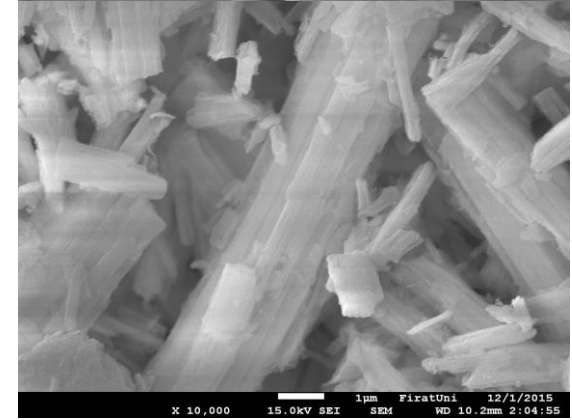
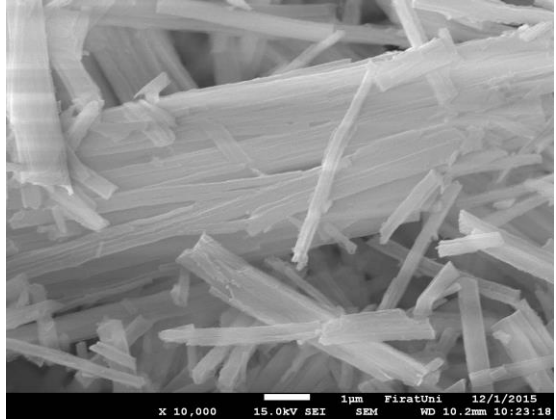
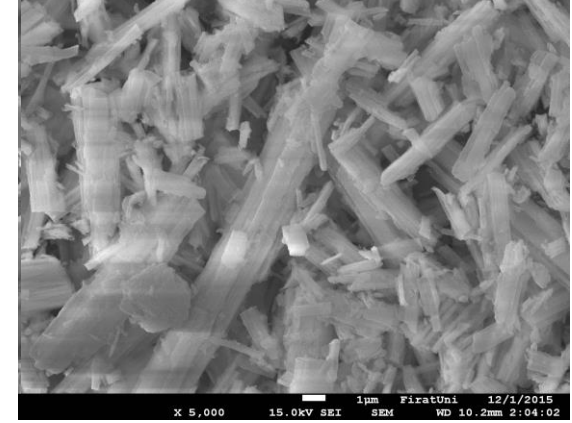
Şekil Ek 4.4.11. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 7 nolu örnek).



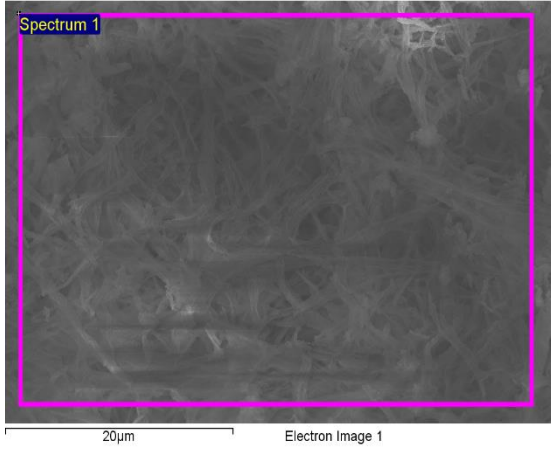
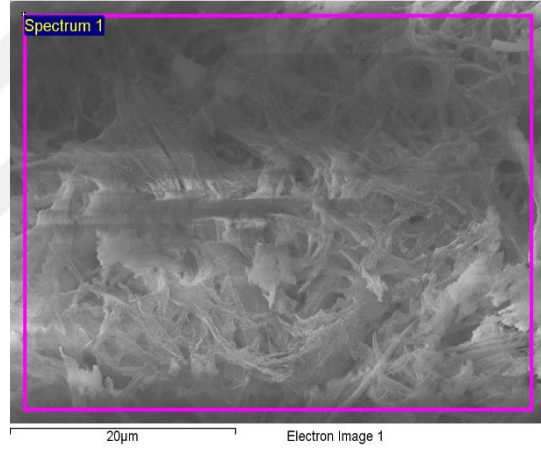
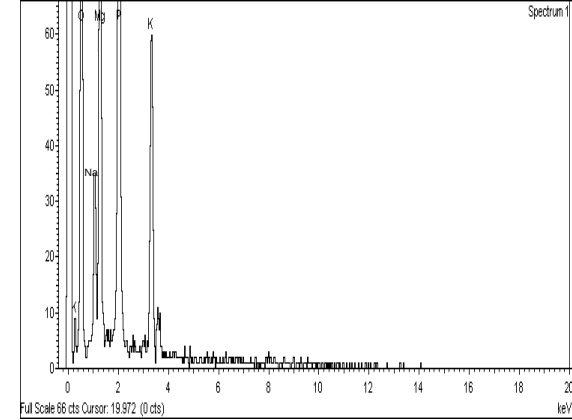
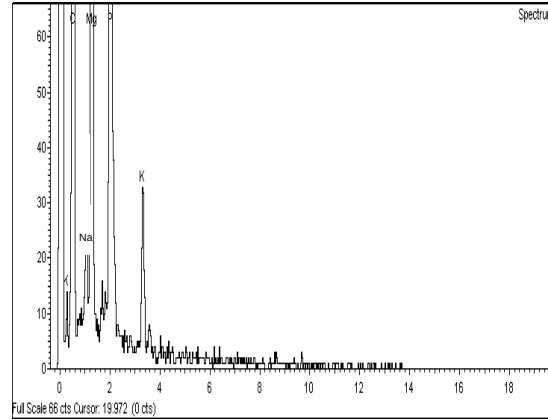
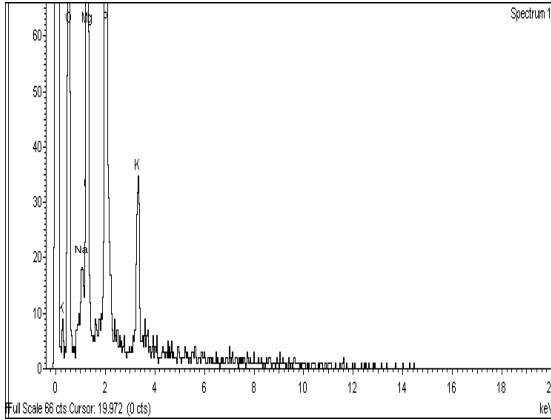
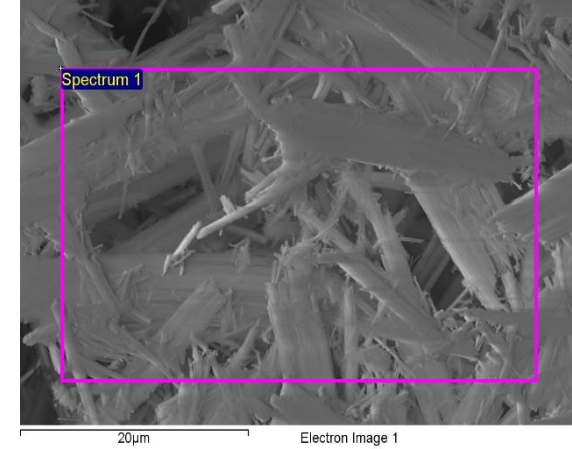
Şekil Ek 4.4.12. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 10.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 8 nolu örnek).

3.4.5.

Şekil Ek 4.4.13. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8, 8.5, 9'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 3, 4 ve 5 nolu örnekler).

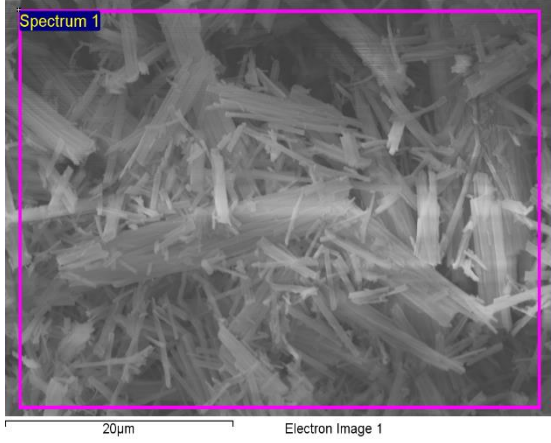
6.7.8.

Şekil Ek 4.4.14. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5, 10, 10.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3’de ki 6, 7 ve 8 nolu örnekler).

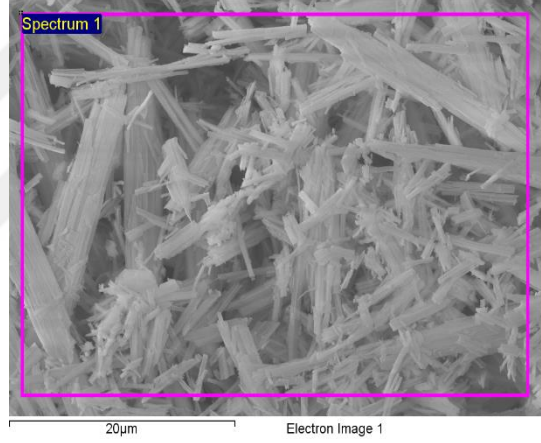
3.4.5.

Şekil Ek 4.4.15. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 8, 8.5, 9'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3'de ki 3, 4 ve 5 nolu örnekler).

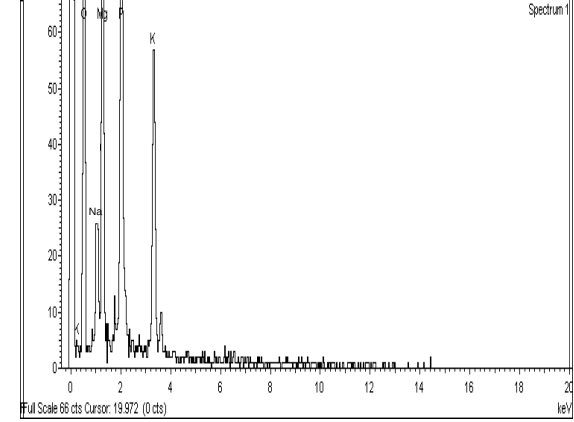
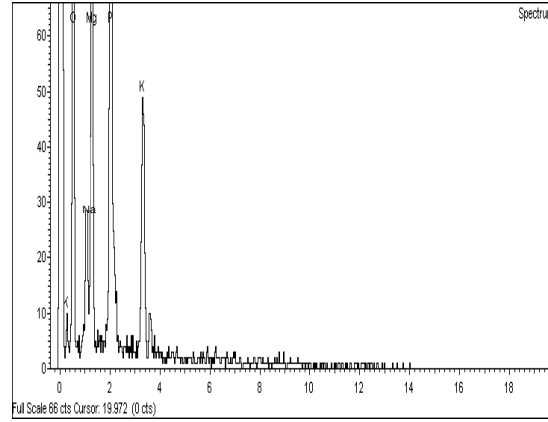
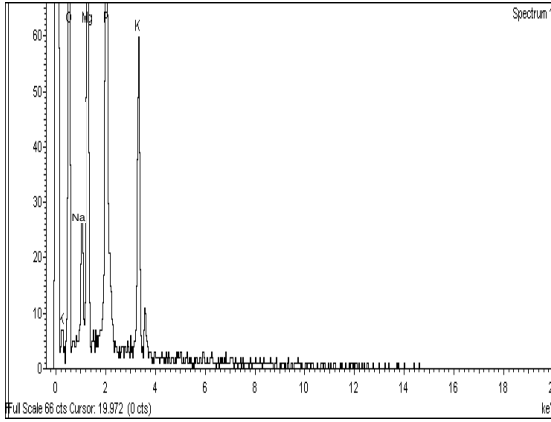
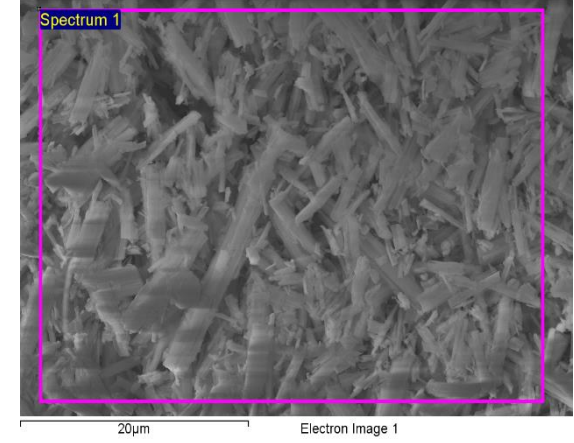
6.



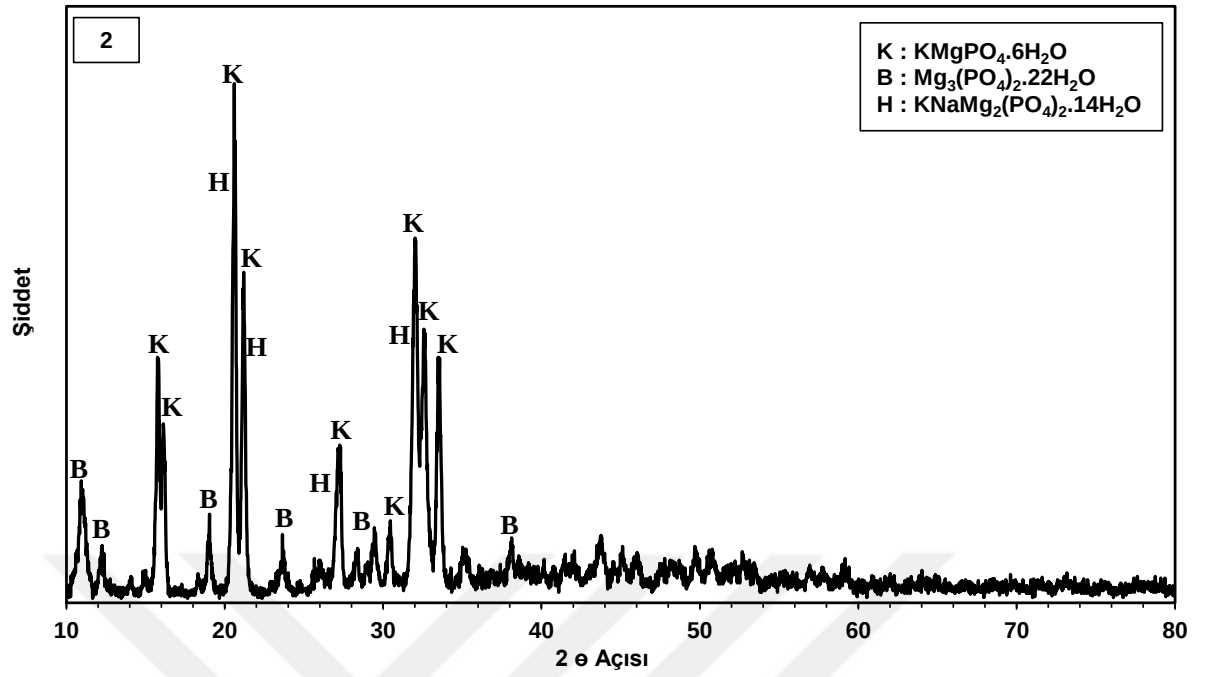
7.



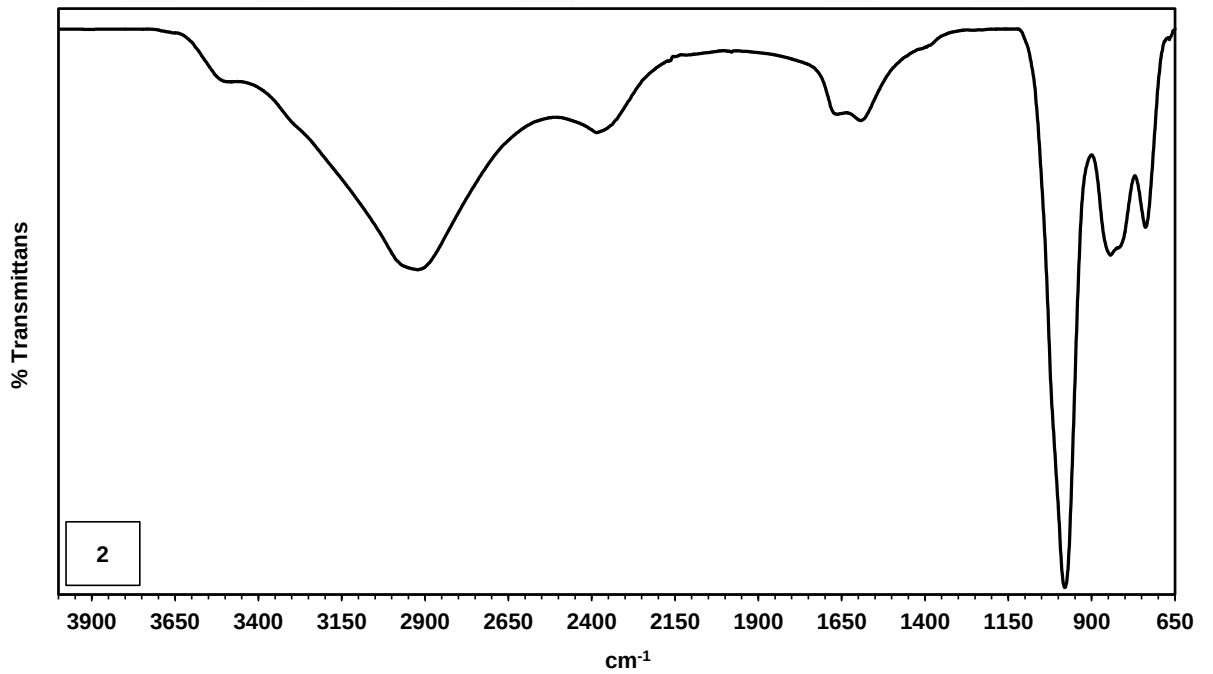
8.



Şekil Ek 4.4.16. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5, 10, 10.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı) (Tablo 4.4.3’de ki 6, 7 ve 8 nolu örnekler).

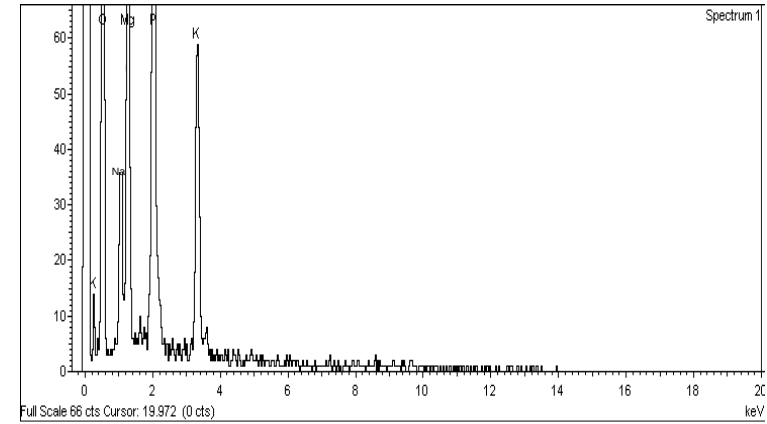
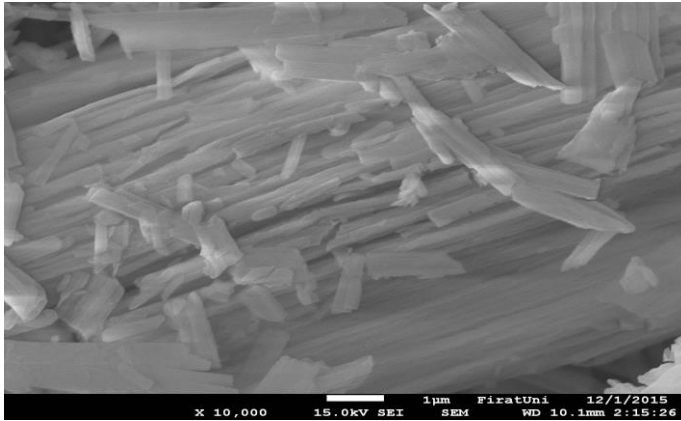
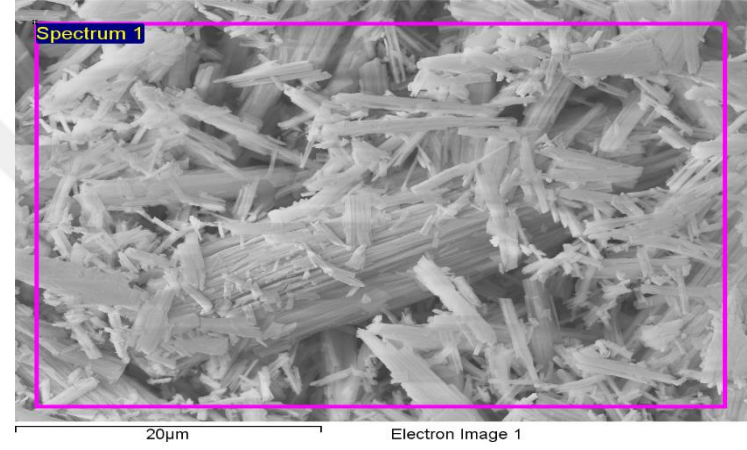
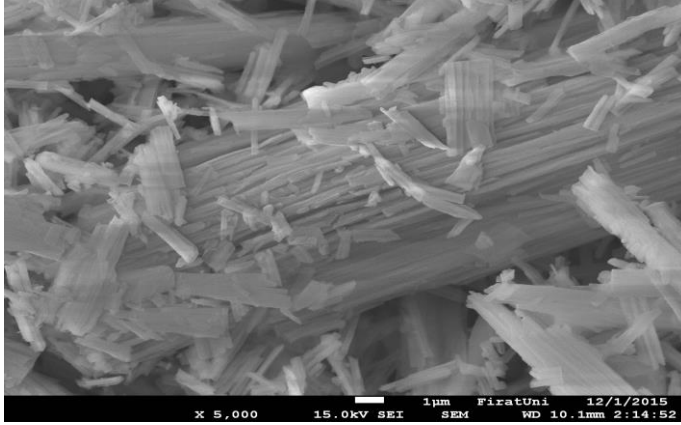


Şekil Ek 4.4.17. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, 50°C)(Tablo 4.4.4’de ki 2 nolu örnek).

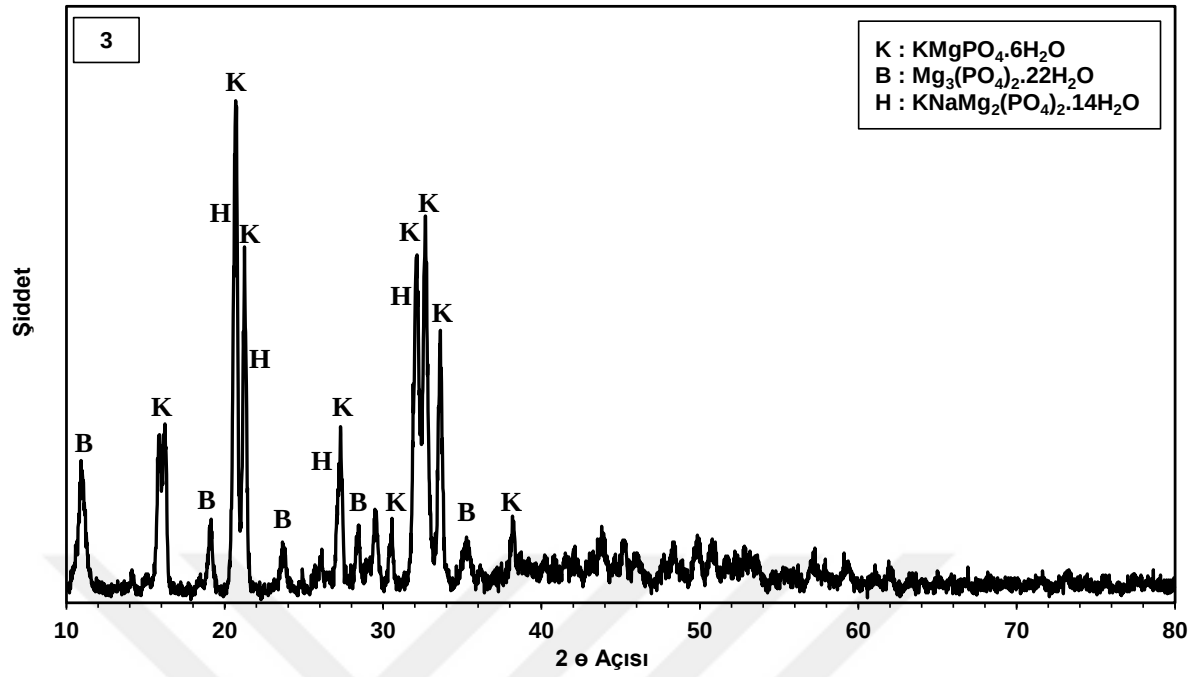


Şekil Ek 4.4.18. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, 50°C)(Tablo 4.4.4’de ki 2 nolu örnek).

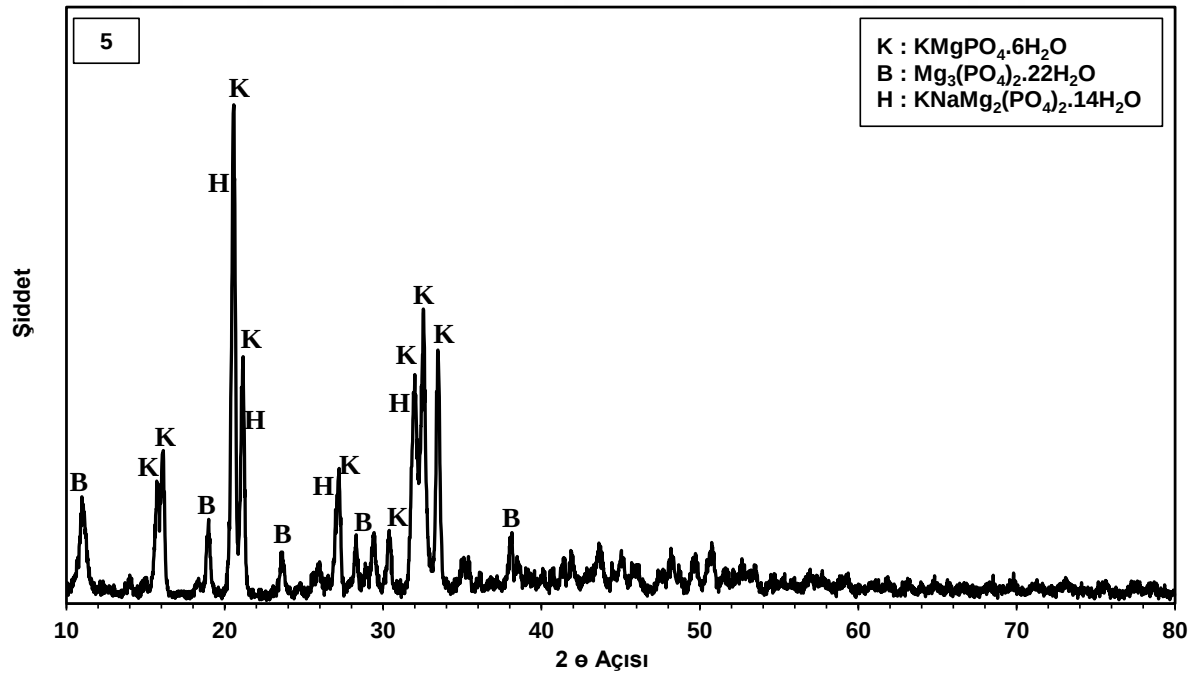
2.



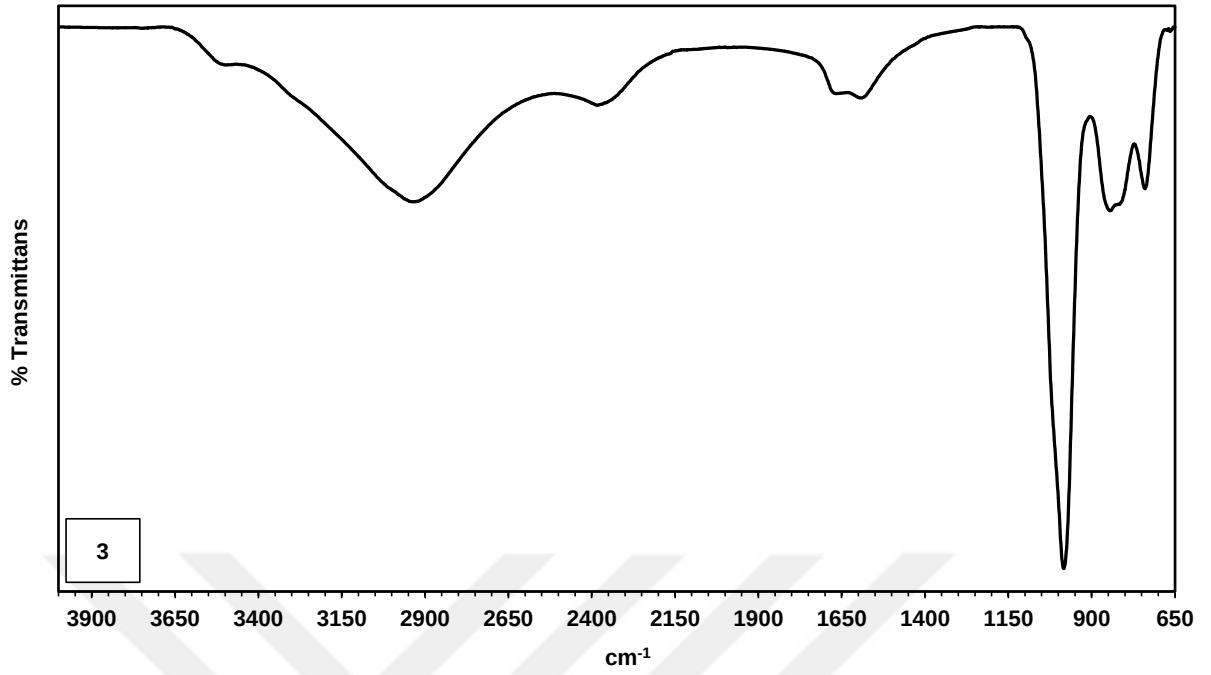
Şekil Ek 4.4.19. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün SEM görüntüleri ve EDX değerlendirmeleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, 50°C)(Tablo 4.4.4’de ki 2 nolu örnek).



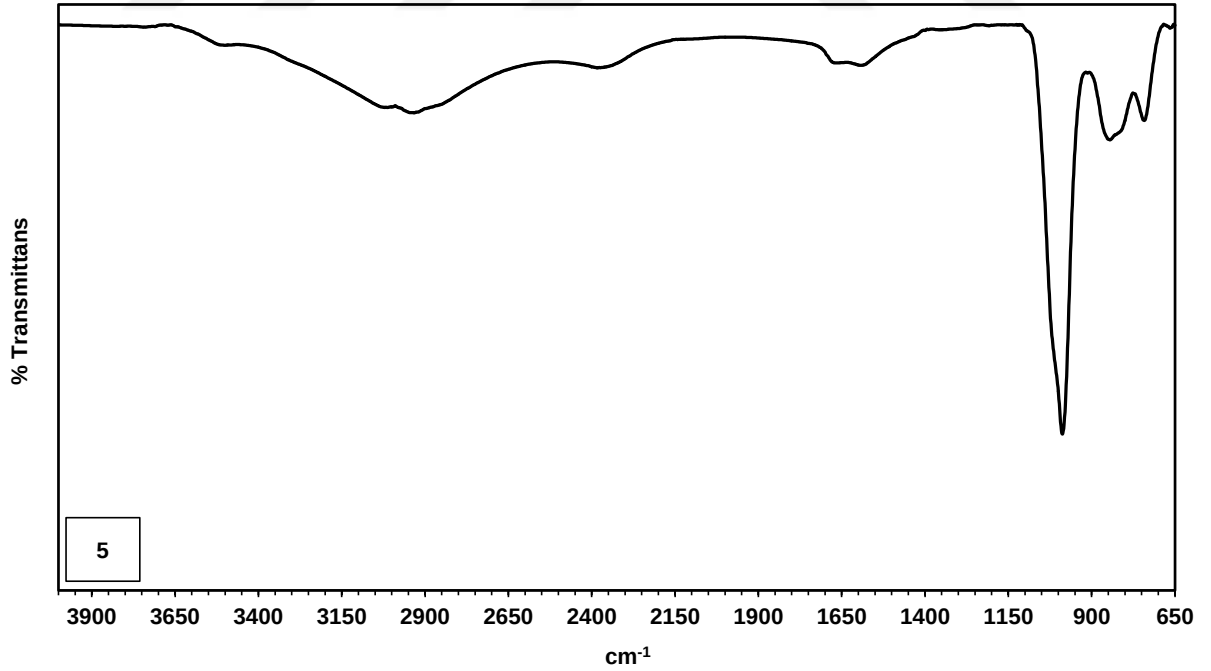
Şekil Ek 4.4.20. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 24 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.5’de ki 3 nolu örnek).



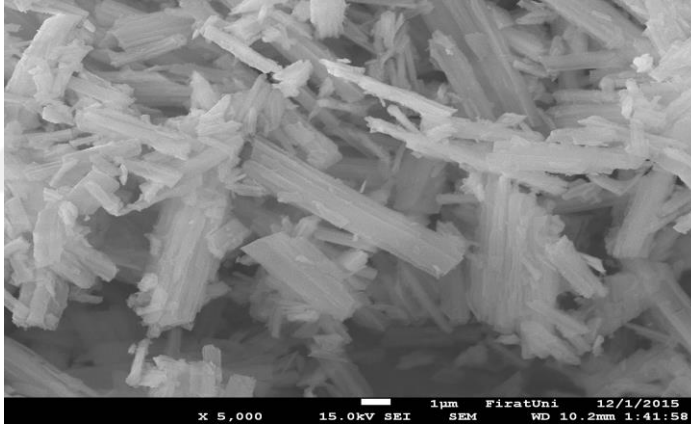
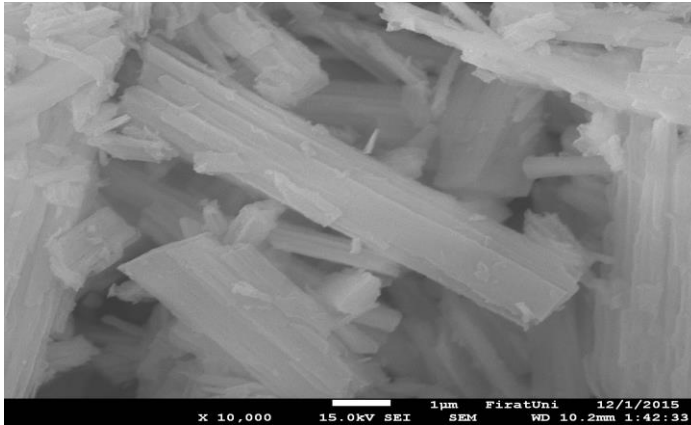
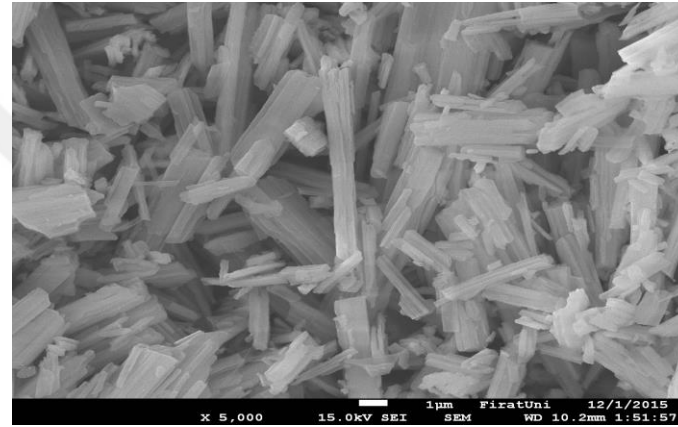
Şekil Ek 4.4.21. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 120 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.5’de ki 5 nolu örnek).



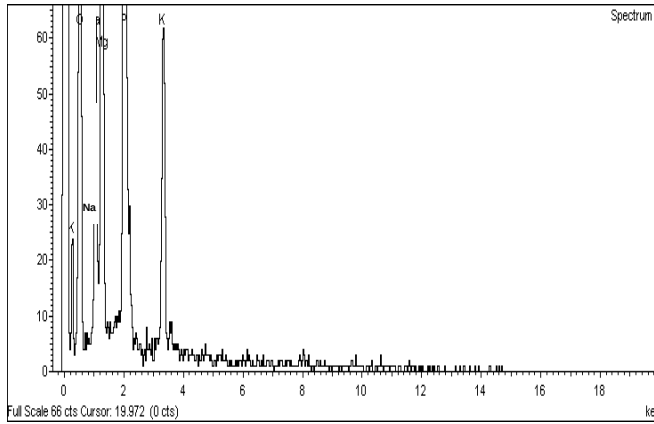
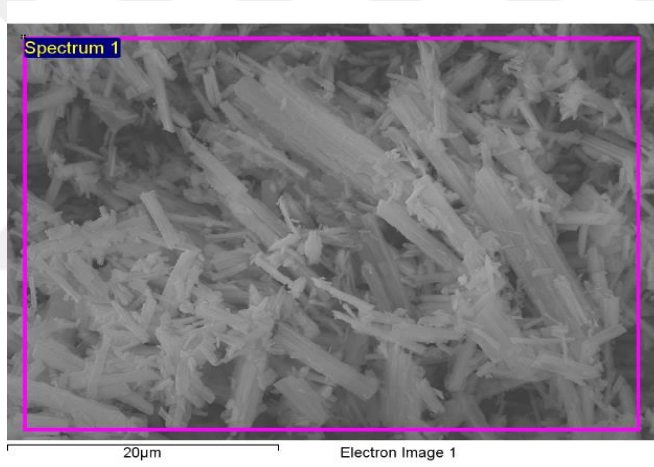
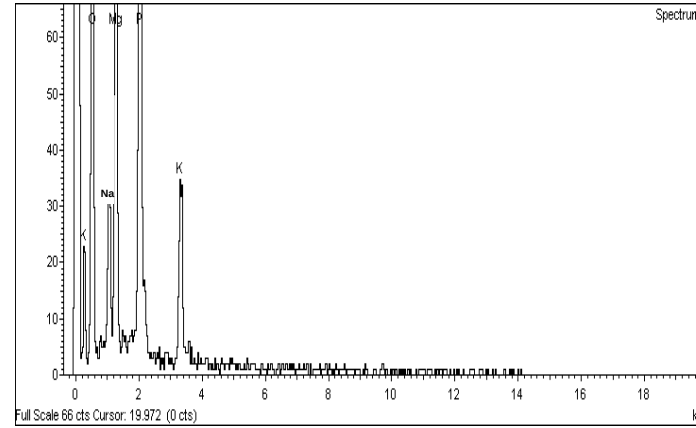
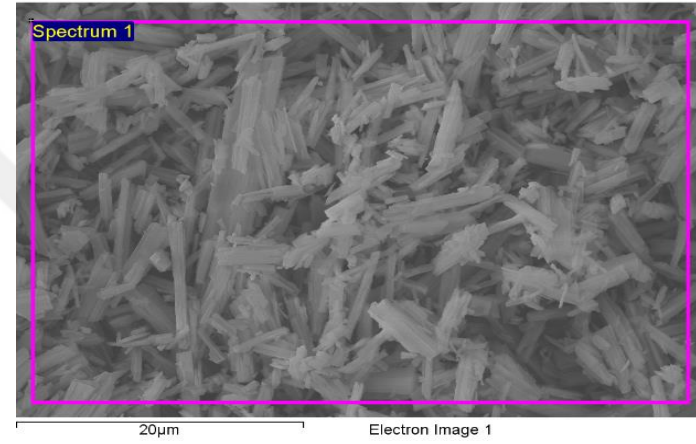
Şekil Ek 4.4.22. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 24 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.5’de ki 3 nolu örnek).



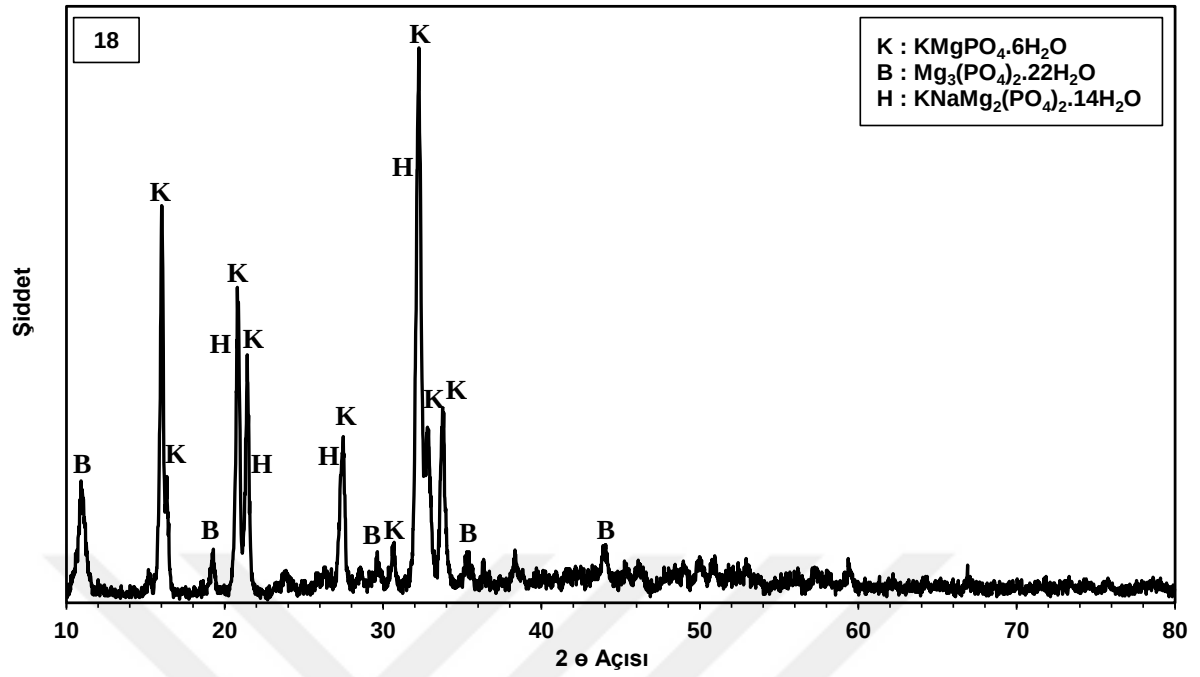
Şekil Ek 4.4.23. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 120 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.5’de ki 5 nolu örnek).

3.5.

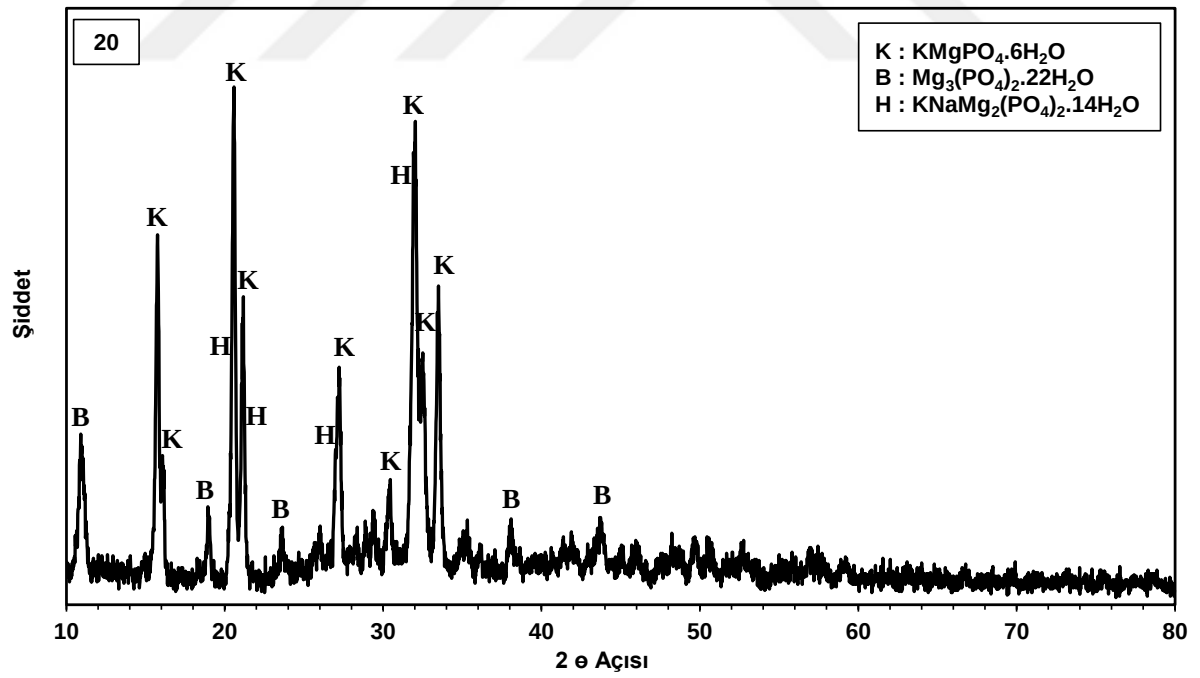
Şekil Ek 4.4.24. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 24 ve 120 saat; sıcaklık, oda sıcaklığında)(Tablo 4.4.4’de ki 3 ve 5 nolu örnekler).

3.5.

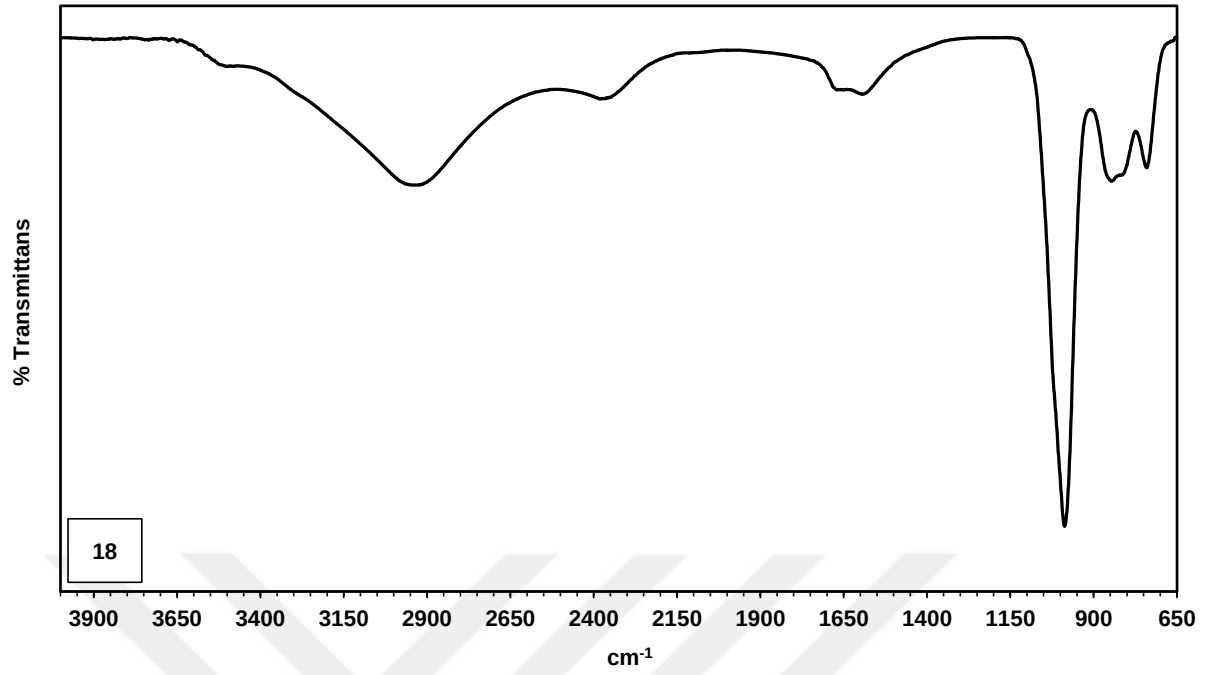
Şekil Ek 4.4.25. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 24 ve 120 saat; sıcaklık, oda sıcaklığında)(Tablo 4.4.4’de ki 3 ve 5 nolu örnekler).



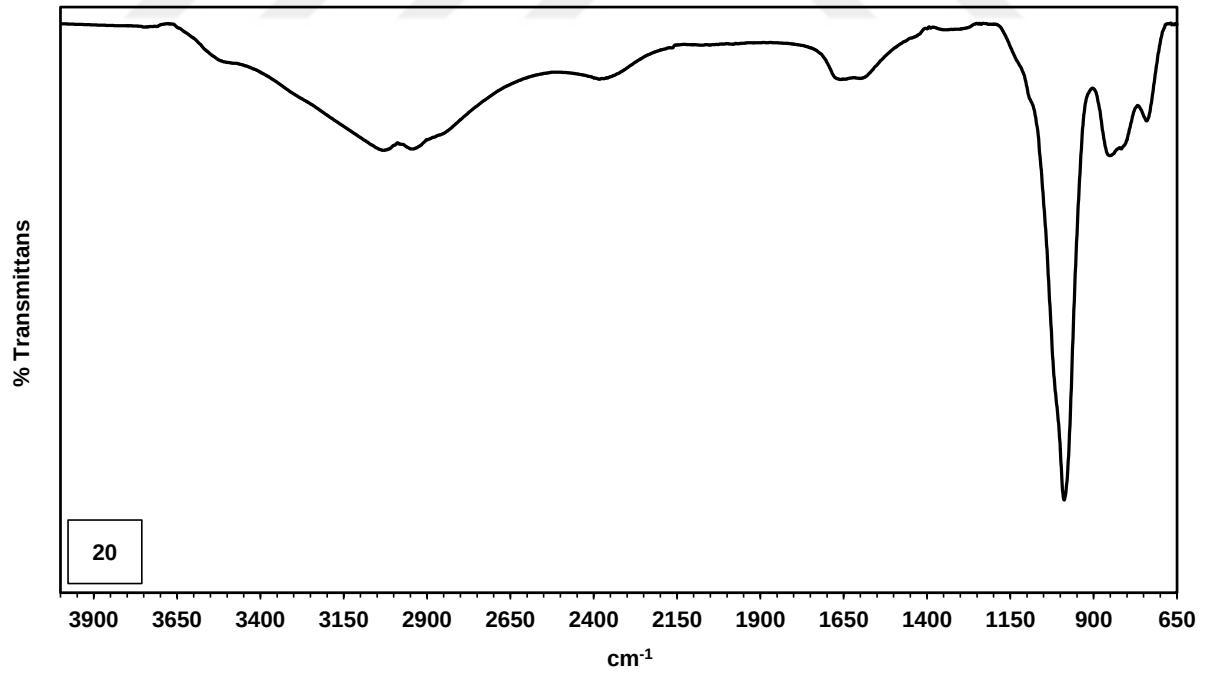
Şekil Ek 4.4.26. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.6’de ki 18 nolu örnek).



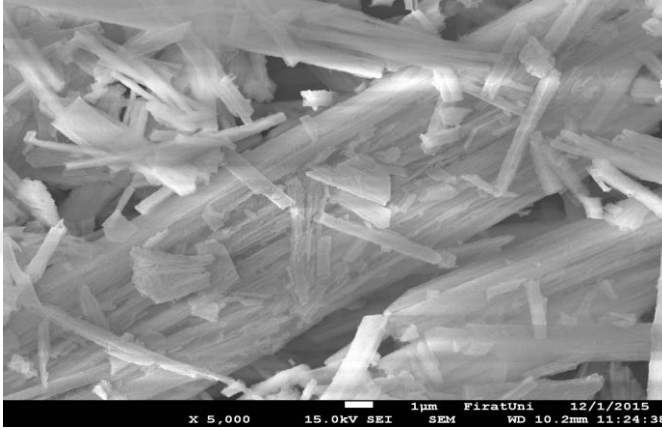
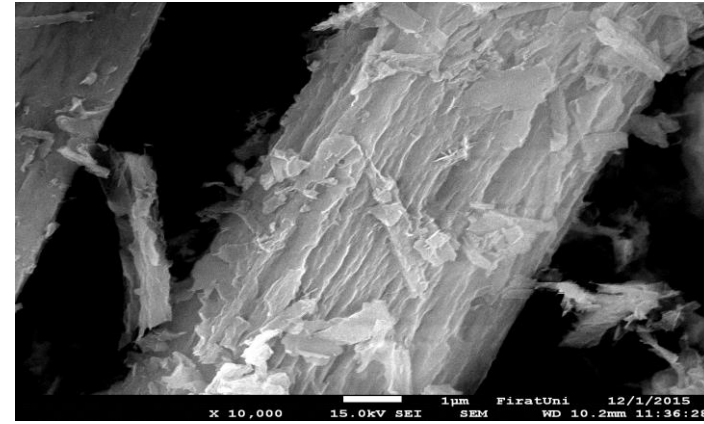
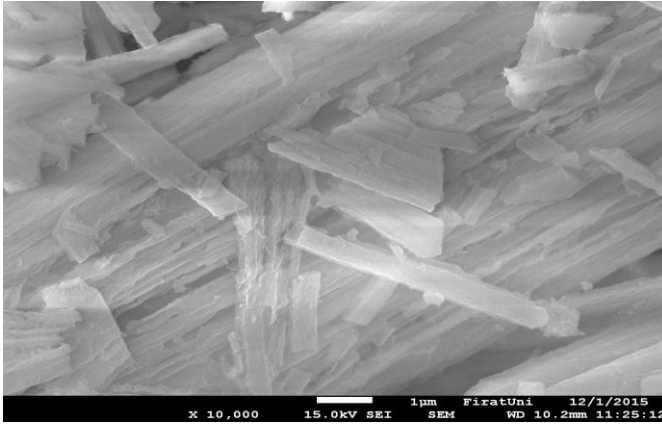
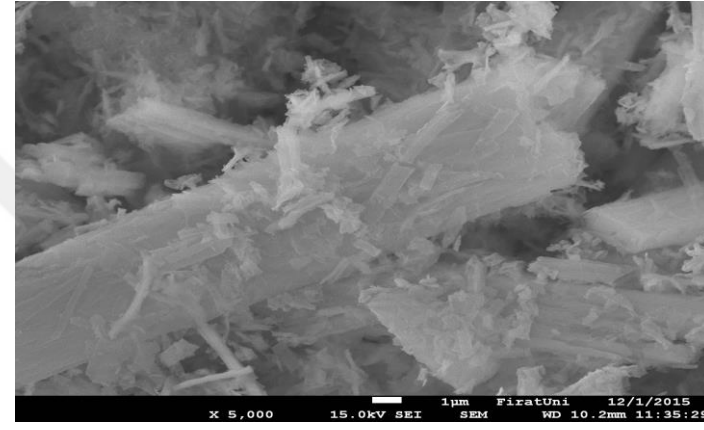
Şekil Ek 4.4.27. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün X-ışını difraktogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.6’de ki 20 nolu örnek).



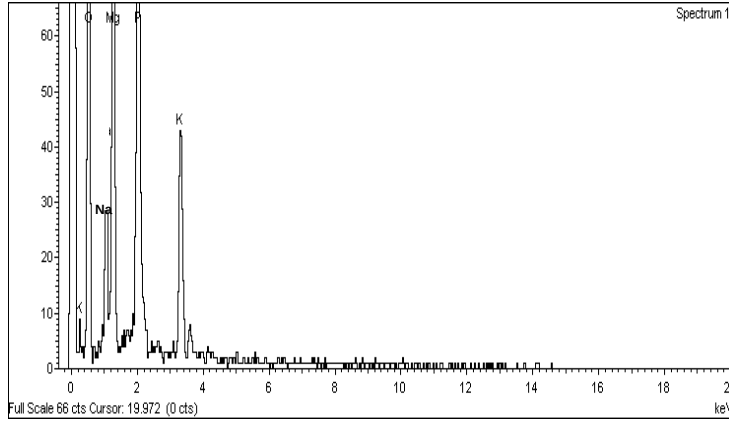
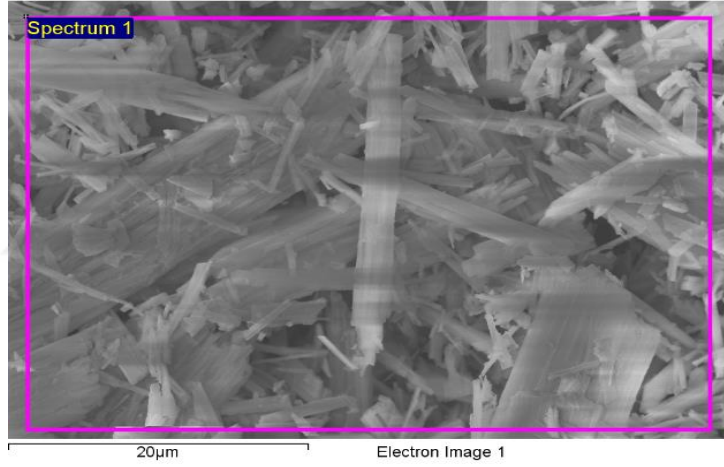
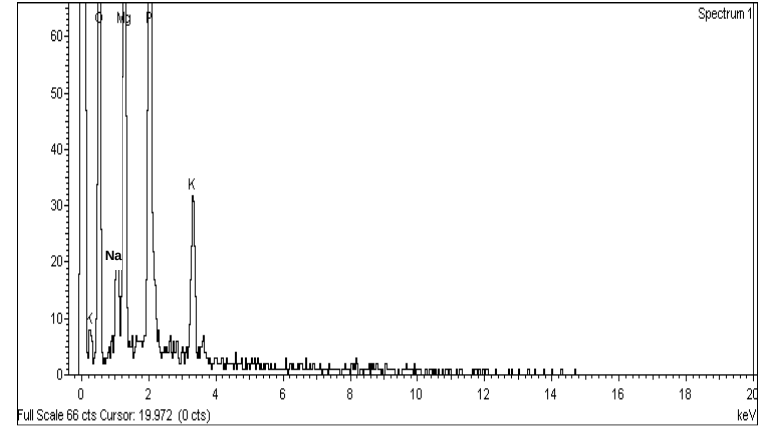
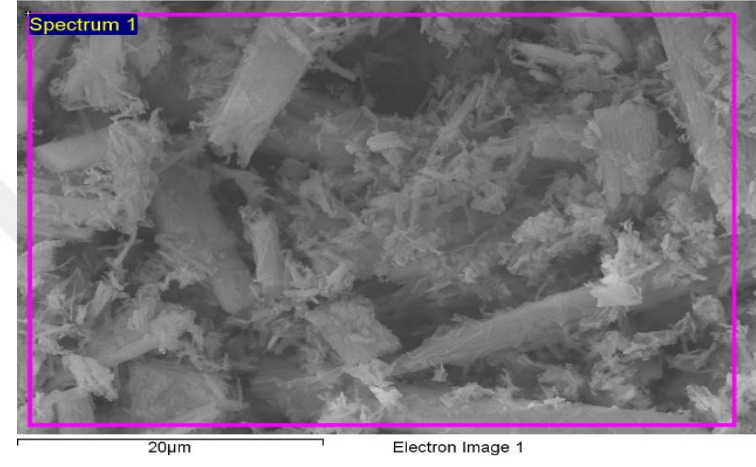
Şekil Ek 4.4.28. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.6’de ki 18 nolu örnek).



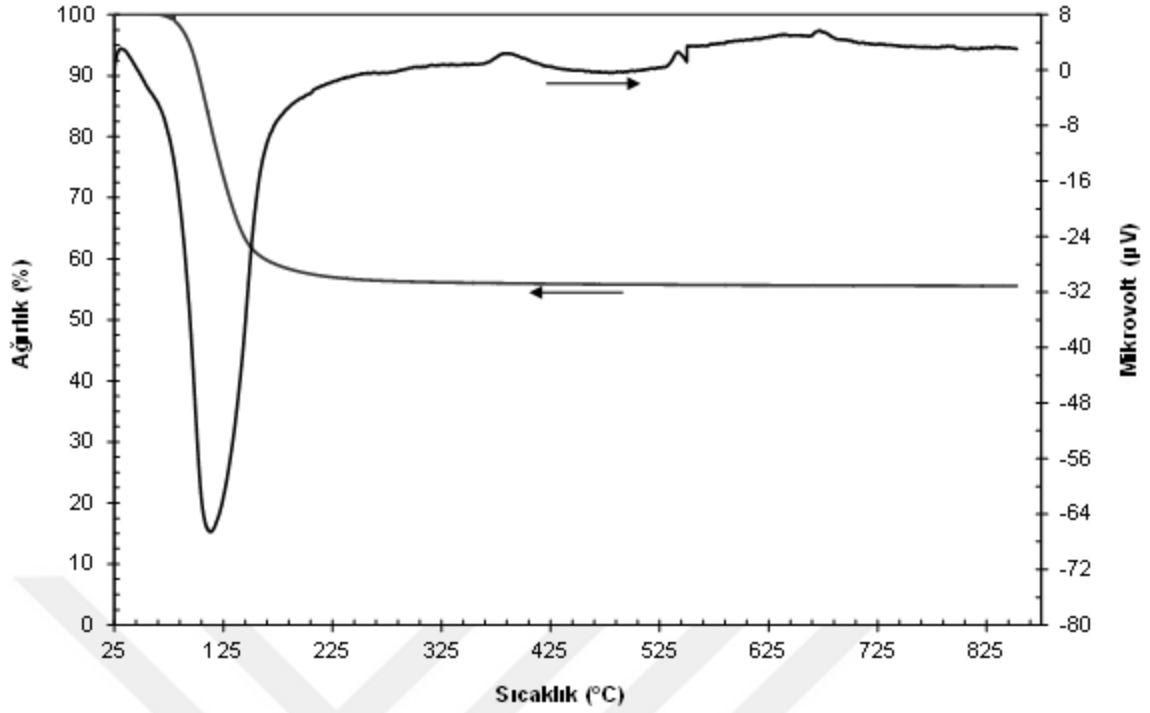
Şekil Ek 4.4.29. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.6’de ki 20 nolu örnek).

18.20.

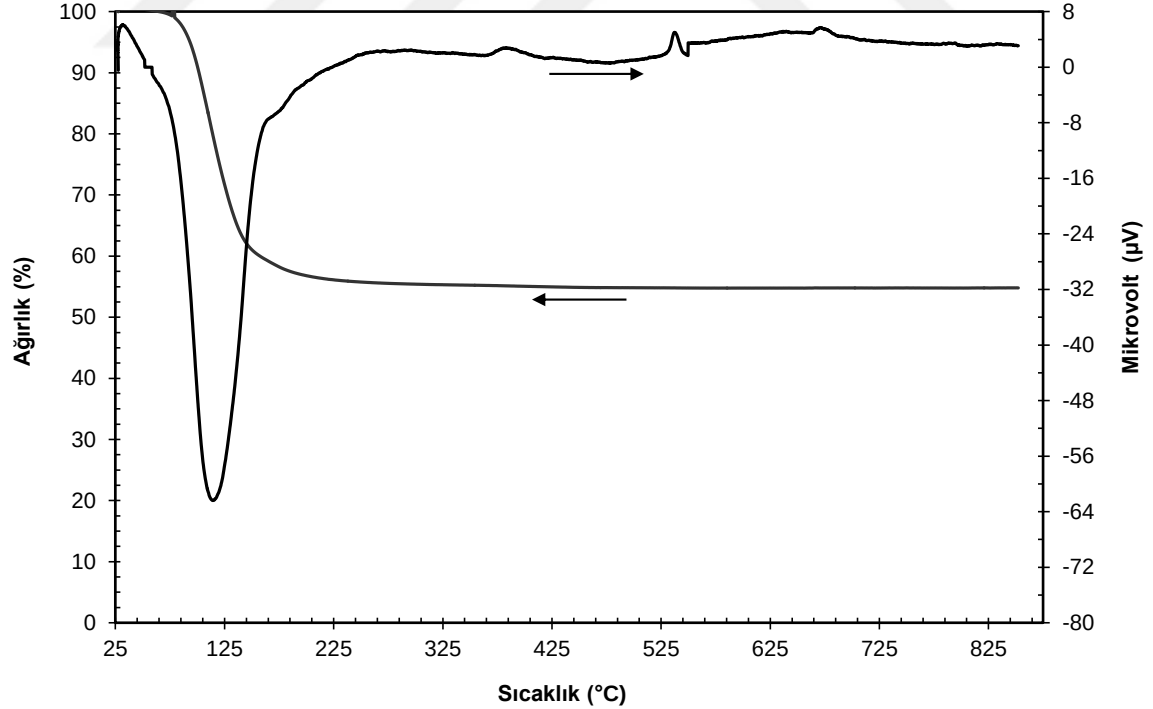
Şekil Ek 4.4.30. K:Mg:P oranı 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.6'de ki 18 ve 20 nolu örnekler).

18.20.

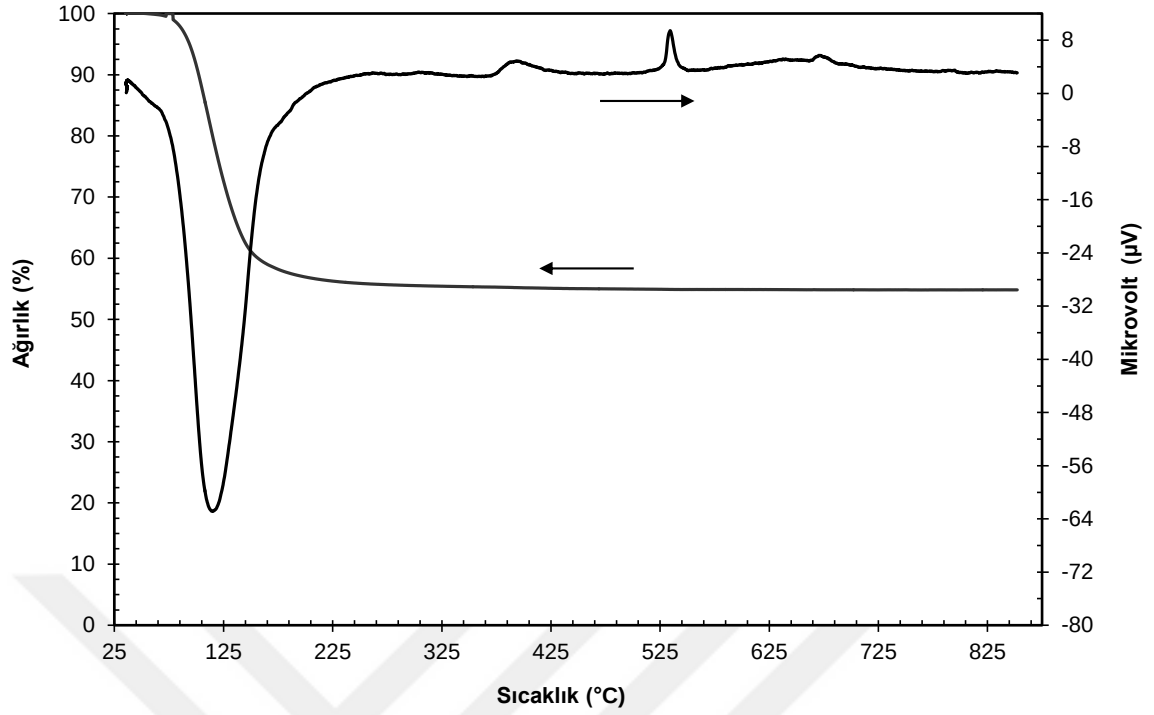
Şekil Ek 4.4.31. K:Mg:P oranı 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.6’de ki 18 ve 20 nolu örnekler).



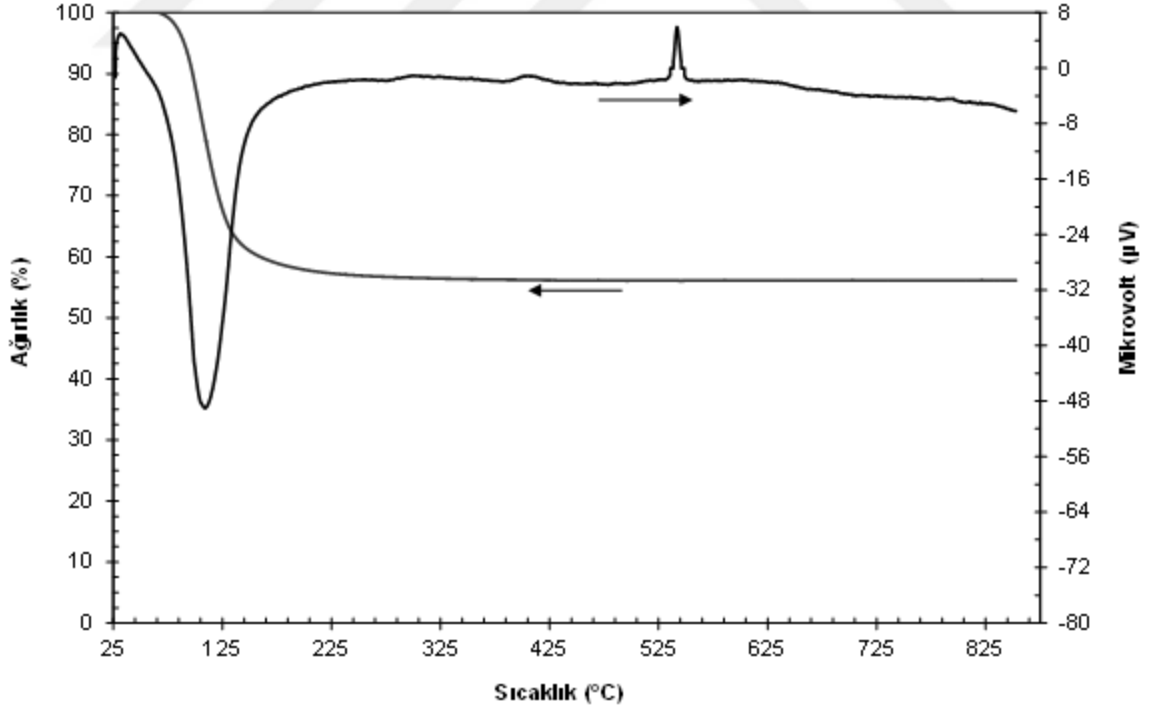
Şekil Ek 4.4.32. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 24 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7’de ki 2 nolu örnek).



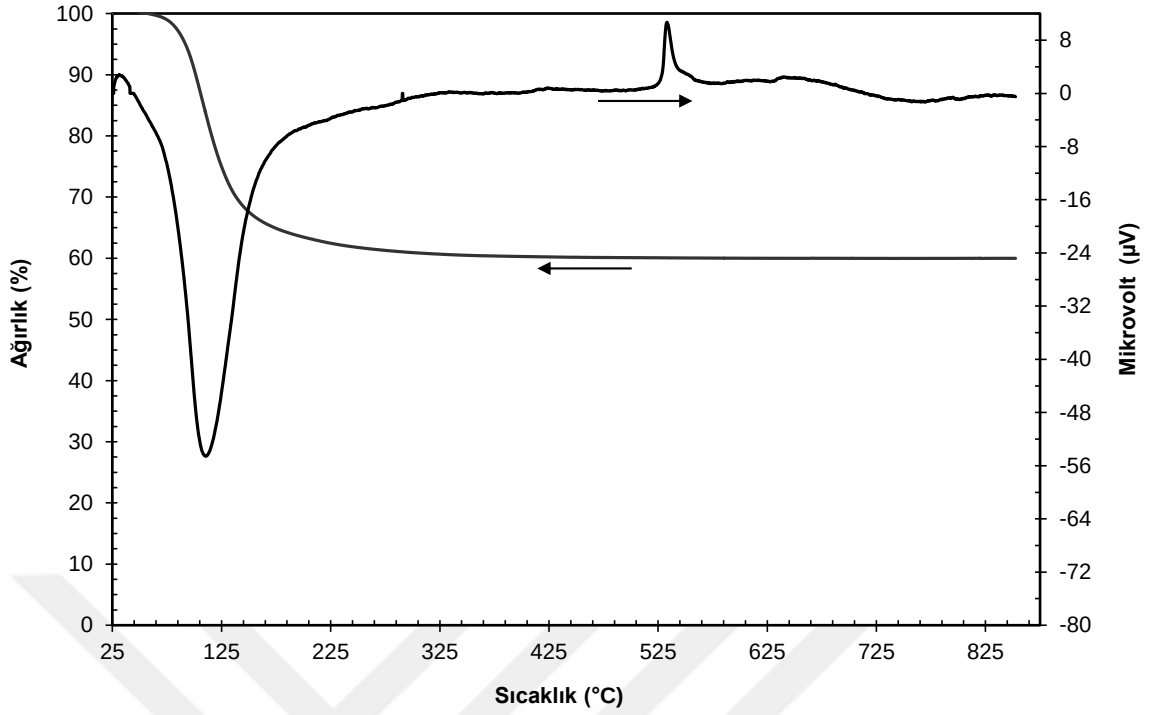
Şekil Ek 4.4.33. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 120 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7’de ki 3 nolu örnek).



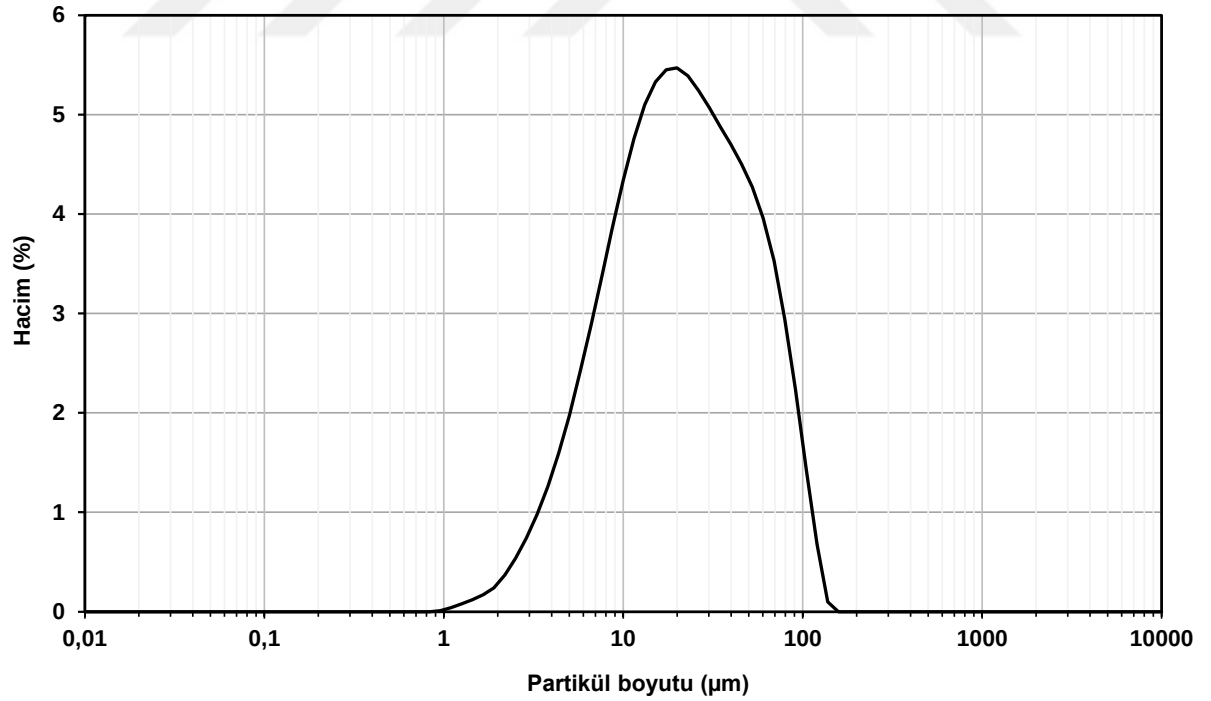
Şekil Ek 4.4.34. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, 50°C)(Tablo 4.4.7’de ki 4 nolu örnek).



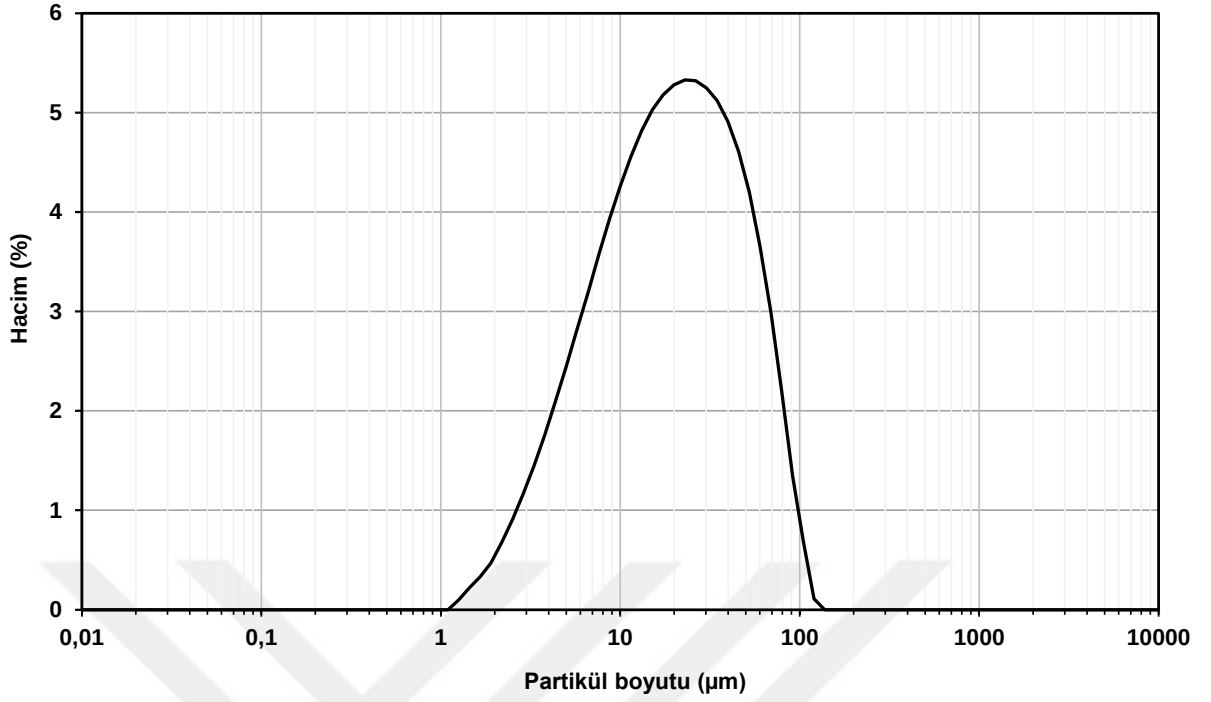
Şekil Ek 4.4.35. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7’de ki 5 nolu örnek).



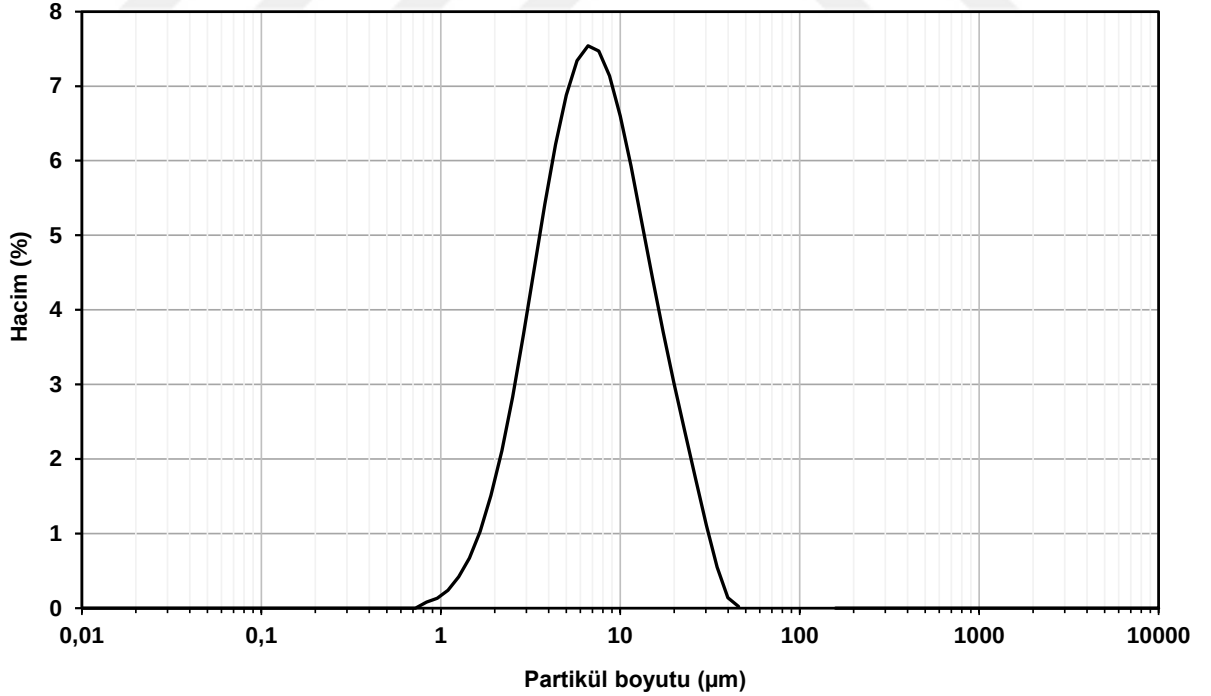
Şekil Ek 4.4.36. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün TG/DTA termogramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7’de ki 6 nolu örnek).



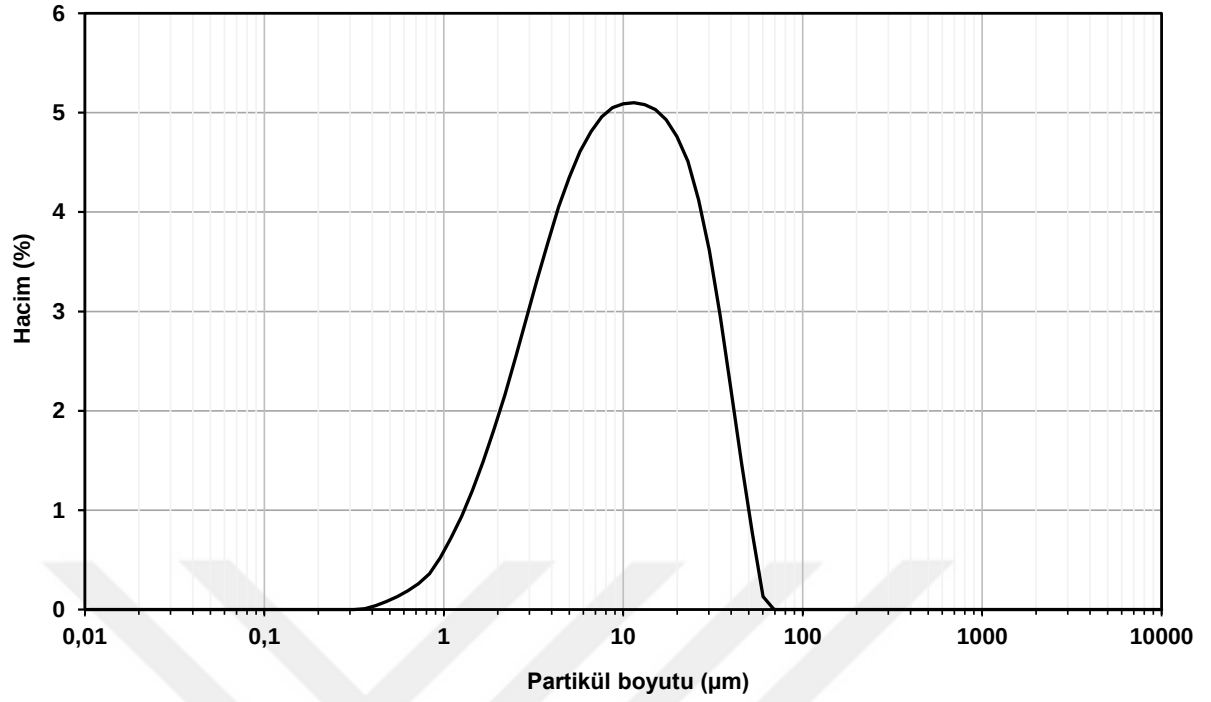
Şekil Ek 4.4.37. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 24 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7’de ki 2 nolu örnek).



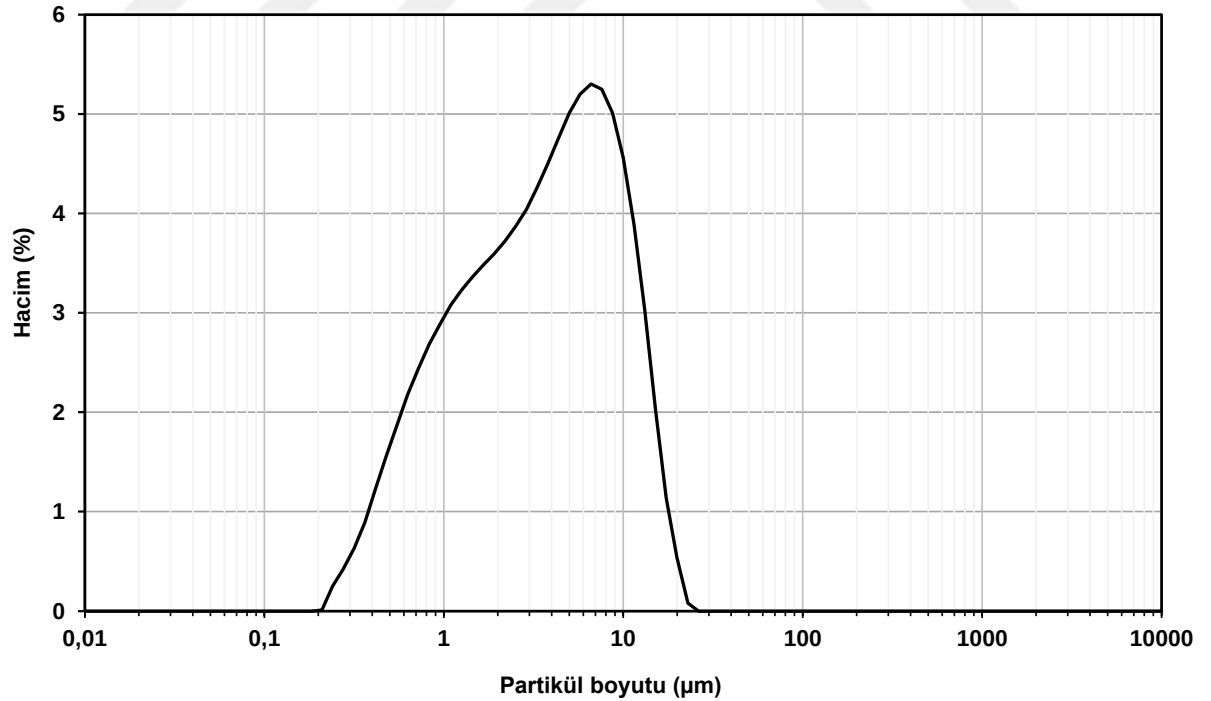
Şekil Ek 4.4.38. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 120 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7'de ki 3 nolu örnek).



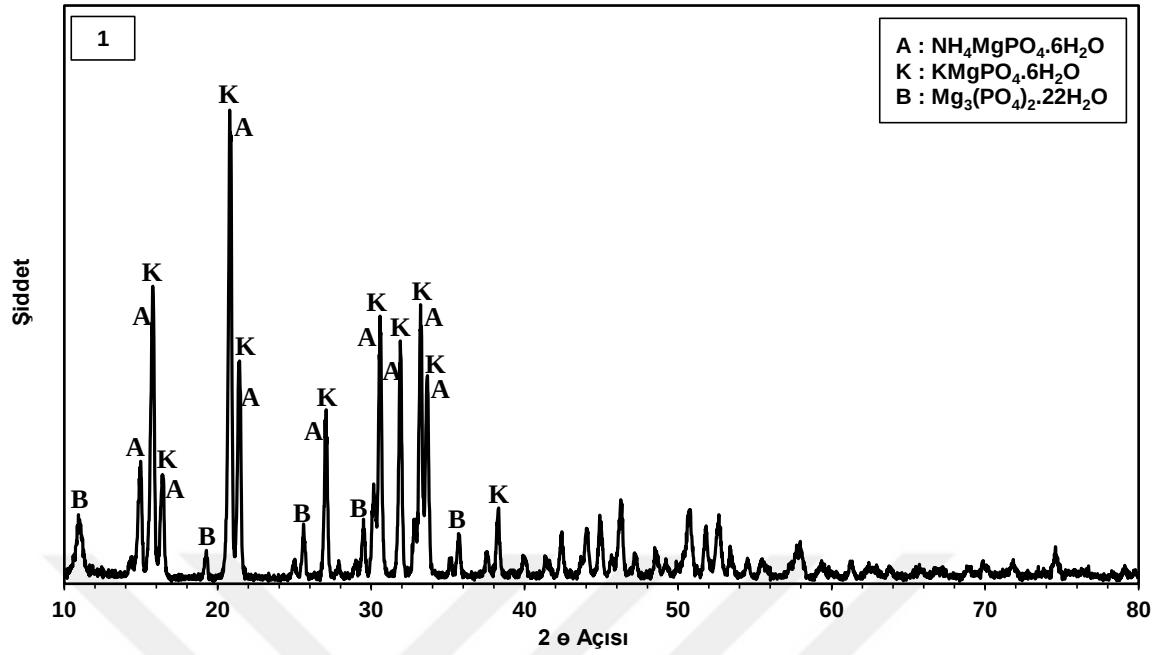
Şekil Ek 4.4.39. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, 50°C)(Tablo 4.4.7'de ki 4 nolu örnek).



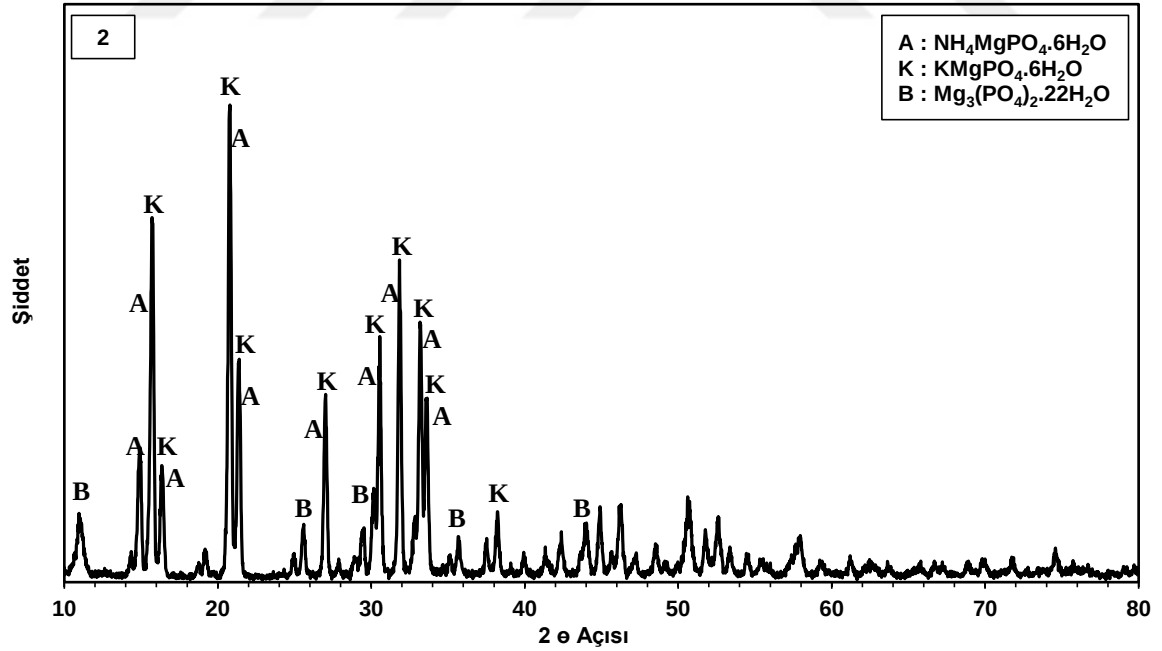
Şekil Ek 4.4.40. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7'de ki 5 nolu örnek).



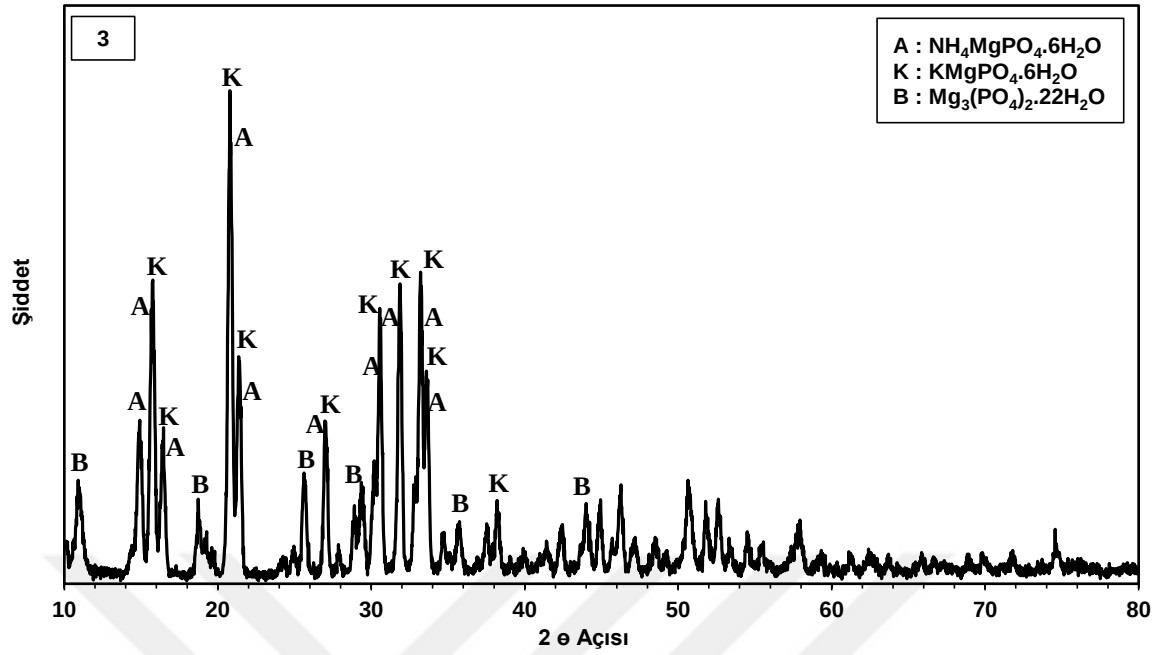
Şekil Ek 4.4.41. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün partikül boyut dağılımı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.7'de ki 6 nolu örnek).



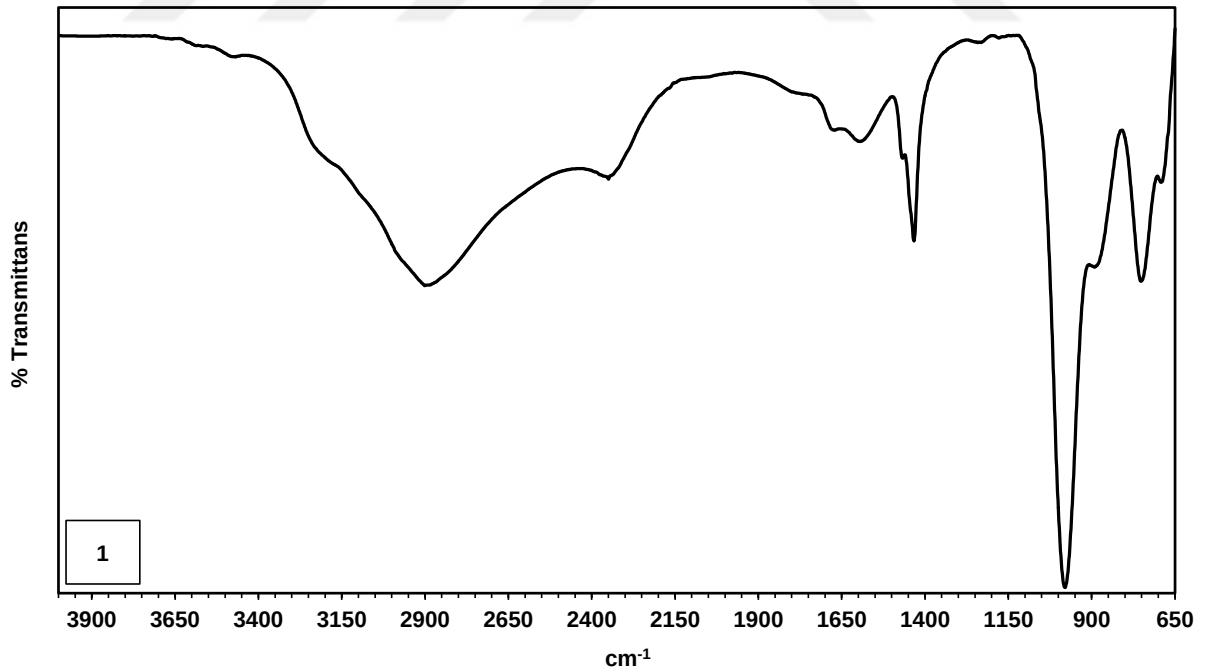
Şekil Ek 4.4.42. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün XRD diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8'de ki 1 nolu örnek).



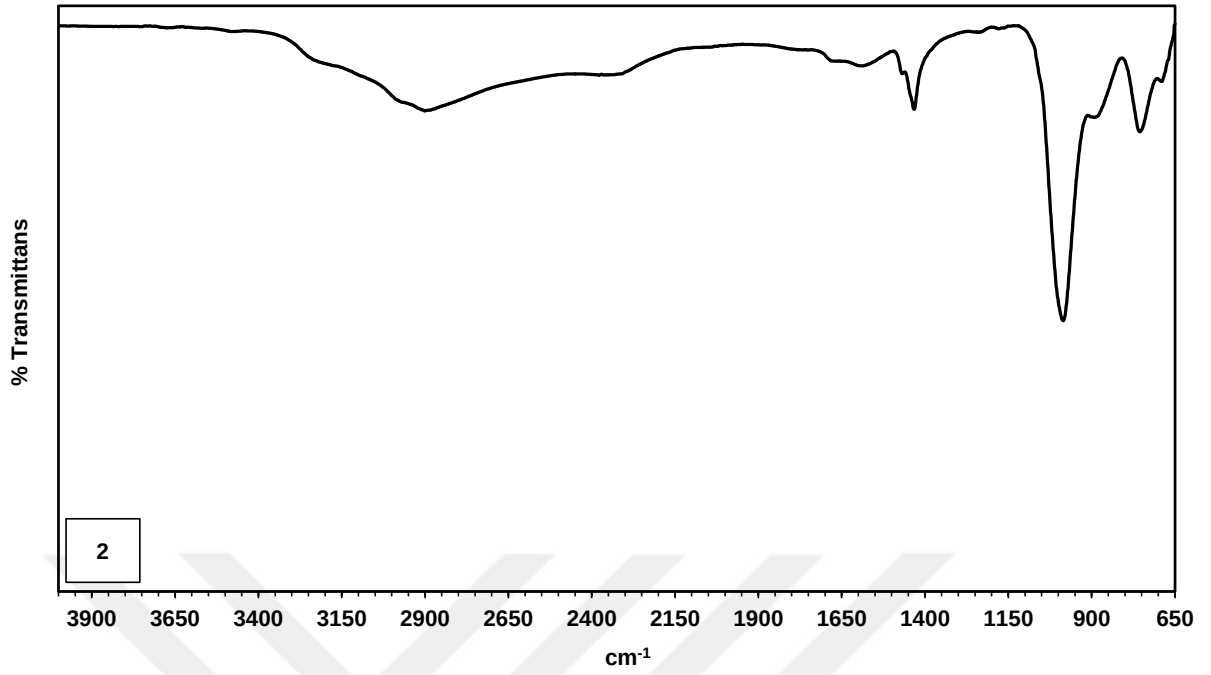
Şekil Ek 4.4.43. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün XRD diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8'de ki 2 nolu örnek).



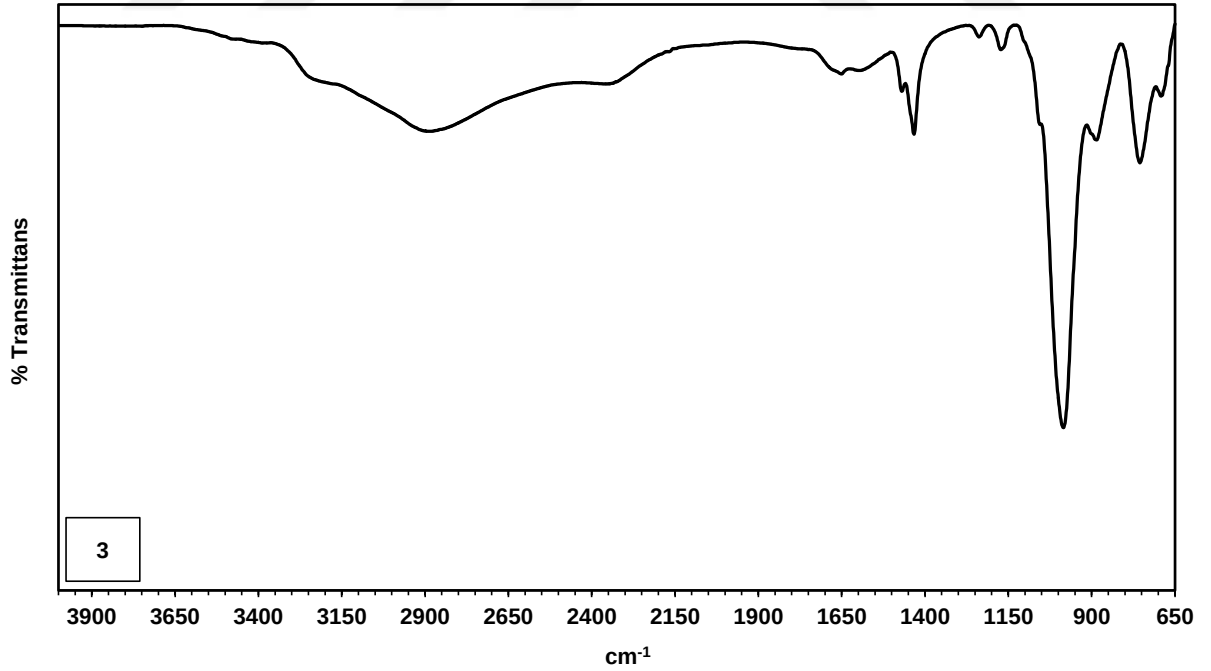
Şekil Ek 4.4.44. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün XRD diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8'de ki 3 nolu örnek).



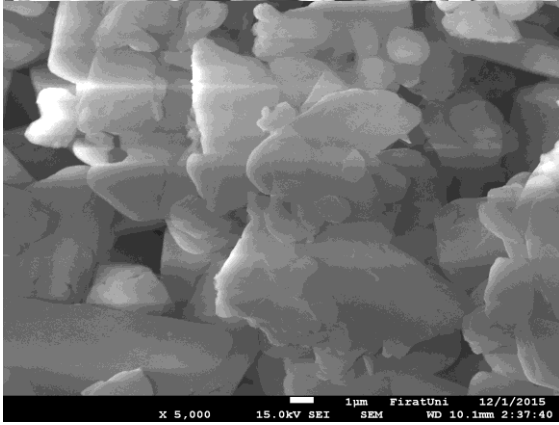
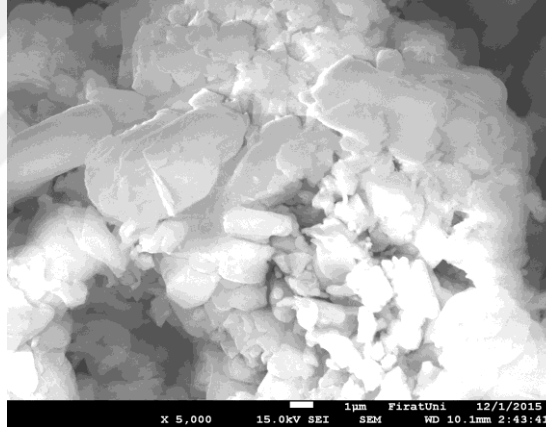
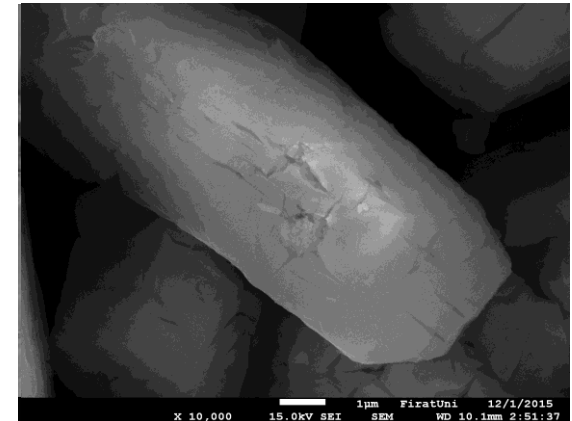
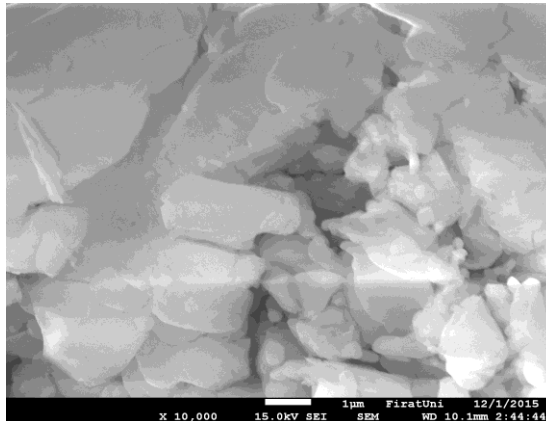
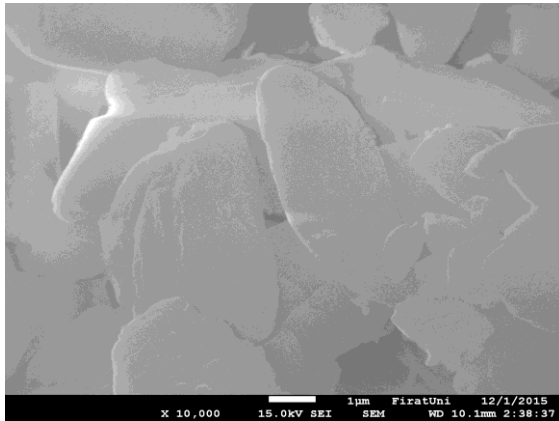
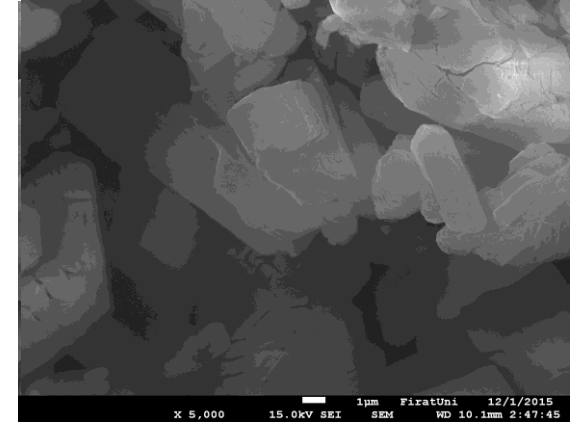
Şekil Ek 4.4.45. K:Mg:P oranı 1:1:1 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8'de ki 1 nolu örnek).



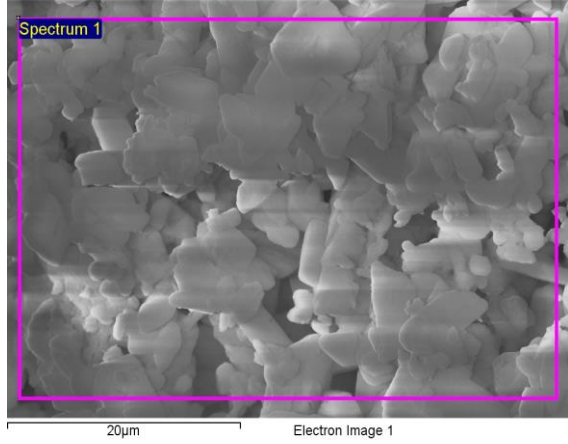
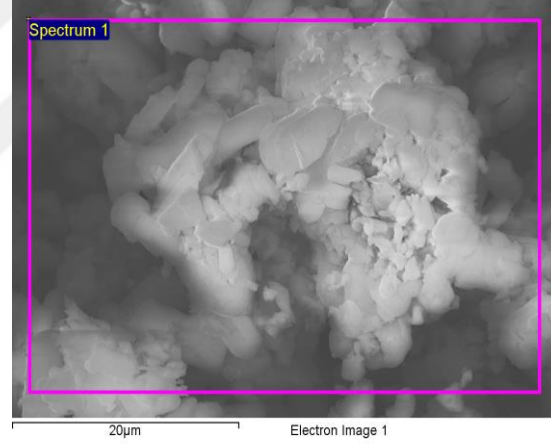
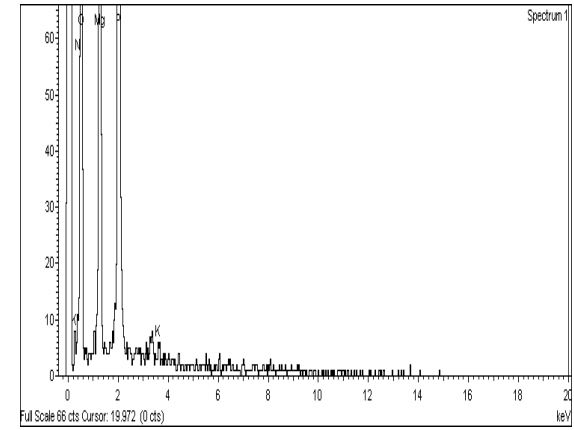
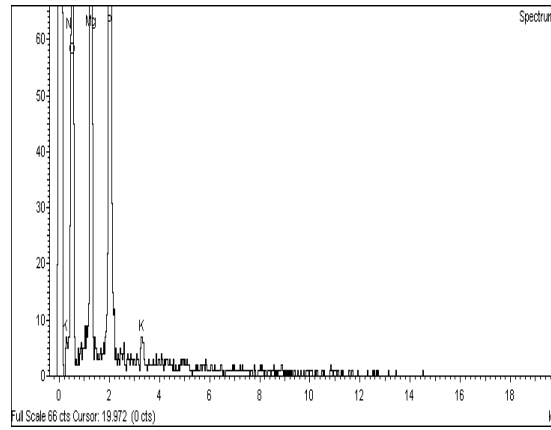
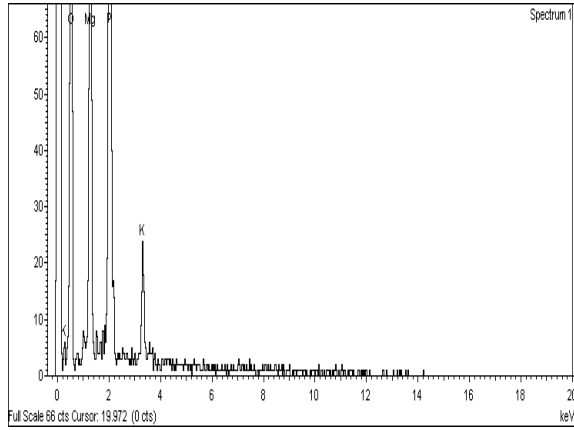
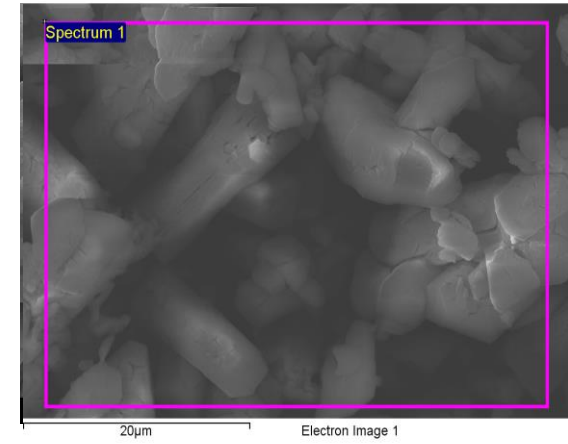
Şekil Ek 4.4.46. K:Mg:P oranı 1:2:2 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8'de ki 2 nolu örnek).



Şekil Ek 4.4.47. K:Mg:P oranı 1:3:3 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5'da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünün FTIR diyagramı (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8'de ki 3 nolu örnek).

1.2.3.

Şekil Ek 4.4.48. K:Mg:P oranları 1:1:1; 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin SEM görüntüleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8’de ki 1, 2 ve 3 nolu örnekler).

1.2.3.

Şekil Ek 4.4.49. K:Mg:P oranları 1:1:1; 1:2:2 ve 1:3:3 olacak şekilde NH_3 kullanılarak pH 9.5’da çöktürülen potasyum-struvit içerikli ürünlerin EDX değerlendirmeleri (Çöktürme işlemindeki diğer şartlar: süre, 6 saat; sıcaklık, oda sıcaklığı)(Tablo 4.4.8’de ki 1, 2 ve 3 nolu örnekler).

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Hasan ARSLANOĞLU

Doğum Yeri : ELAZIĞ

Doğum Tarihi : 21 Mayıs 1983

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lisans : Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2001-2005).

Yüksek Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2005-2008).

Doktora : Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2009-Devam ediyor).

İş Durumu

Arş. Gör. : Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2010- Devam ediyor).