

**FÜLVİK ASİT PROSESİNİN
GELİŞTİRİLMESİ VE TASARIMI**

Yusuf Mert SÖNMEZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2011

ANKARA

Yusuf Mert SÖNMEZ tarafından hazırlanan “FÜLVİK ASİT PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TASARIMI” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

.....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

.....

Kimya, Gazi Üniversitesi

Tarih : 01/07/2011

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yusuf Mert SÖNMEZ

FÜLVİK ASİT PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TASARIMI

(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf Mert SÖNMEZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2011

ÖZET

Fülvik asit, leonardit ve genç linyitlerde bulunan, oluşum sürecine ve oluştuğu bölgeye göre yapısında ve özelliklerinde değişiklikler gösteren bir makromoleküler maddedir. Fülvik asit, hümik asit gibi toprak, su ve turbada doğal olarak meydana gelir. Molekül ağırlığı hümik asite göre daha düşüktür ve hümik asite göre oksijence zengin, karbonca fakirdir. Fülvik asit tarımsal uygulamaların yanısıra, son zamanlarda özellikle tıp alanında eklem iltihabı, kanser, ülser ve romatizmal tedavilerde yapılan çalışmaların olumlu sonuçları ile anılmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında fülvik asitin saflaştırma prosesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda kalsiyum fülvat ve etil fülvik ester üretimi olmak üzere iki ayrı proses geliştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda, 100'er gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditlerinden 832 mg kalsiyum fülvat ve 764 mg etil fülvik ester üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen ürünler saflaştırma işlemlerine tabi tutulduğunda, kalsiyum fülvattan 800 mg ve etil fülvik esterden 739 mg saf fülvik asit üretilmiştir. Üretilen ürünlerin fonksiyonel grupları FT/IR ile ve içerdiği safsızlıklar alev fotometre cihazı ile belirlenmiştir. Laboratuvar koşullarında saflaştırma gerçekleştirildikten sonra, saatte 1 ton leonardit işleme kapasiteli fülvik asit üretim tesisi tasarımı yapılmıştır. TKİ Konya-İlgın Hümik Asit Pilot Araştırma Tesisi'nde Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ve Konya

İlgın Gölyaka linyiti kullanılarak kalsiyum fülvat üretimi denenmiş ve 1 ton hammadde için sırasıyla 14 ve 16 kg ham kalsiyum fülvat üretimi başarılmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.079
Anahtar Kelimeler : Fülvik asit, hümik asit, leonardit, proses, tasarım
Sayfa Adedi : 160
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

DEVELOPMENT AND DESIGN OF FULVIC ACID PROCESS**(M.Sc. Thesis)****Yusuf Mert SÖNMEZ****GAZİ UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****Temmuz 2011****ABSTRACT**

Fulvic acid is a macromolecular substance with a structure and characteristics that change along with its origin and humification processes. Fulvic acids, like humic acid, occur naturally in water, soil and peat. The molecular weights of fulvic acids are less than those of humic acids. Fulvic acids are generally known to be richer in oxygen and poorer in carbon than humic acids. Besides its agricultural applications, fulvic acid has also been used for the clinical treatment of diseases induced by damage of oxygenated free radicals, such as arthritis, cancer, ulcers and rheumatism.

In this research, development of purification process of fulvic acid was aimed. Accordingly, two different processes yielding calcium fulvate and ethyl fulvic ester were developed. In experimental studies, amounts of produced calcium fulvate and ethyl fulvic ester from 100 g of Muğla Milas Hüsamlar leonardite were 832 mg and 764 mg, respectively. After purification of these products, amount of pure fulvic acids produced from ethyl fulvic ester and calcium fulvate were 800 mg and 739 mg, respectively. Products were analysed with FT/IR spectrophotometer for determining functional groups and flame photometer for cation impurities. After purification studies on laboratory scale, leonardite operating plants with a capacity of 1 tons per hour were designed for each method. Also, calcium fulvate production was achieved in TKİ Konya-İlgin Humic Acid Pilot Research Plant and 14 and 16 kg/ton raw material calcium

fulvate was produced using Muğla Milas Hüsamlar leonardite and Konya Iğın Gölyaka lignite, respectively.

Science Code : 912.1.079
Keywords : Fulvic acid, humic acid, leonardite, process, design
Page Number : 160
Advisor : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN ve Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER'e, ayrıca hammaddelerin temini ve Konya İlgin Hümik Asit Araştırma Tesisi'ni denemelerimizde kullanmamıza izin veren TKİ Genel Müdürlüğü'ne, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme ve çok değerli arkadaşlarım Nihan AKIN, Duygu UYSAL ve Mehmet TÜRKARSLAN'a teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Doğal Organik Madde	3
2.2. Hümik Maddeler	5
2.3. Hümik Maddelerin Sınıflandırılması	6
2.3.1. Hümin	8
2.3.2. Hümik asit	10
2.3.3. Fülvik asit	14
2.4. Hümik Maddelerin Oluşumu ve Bozulması	18
2.4.1. Hümik maddelerin oluşumu	18
2.4.2. Hümik maddelerin bozulması	21

	Sayfa
2.5. Hümik Maddelerin Doğadaki Dağılımı	22
2.5.1. Topraktaki hümik maddeler	22
2.5.2. Sulak alanlardaki hümik maddeler	26
2.5.3. Su ortamındaki hümik maddeler	27
2.5.4. Jeolojik birikimlerdeki hümik maddeler	29
2.5.5. Tarımsal, endüstriyel ve kentsel atıklarda hümik maddeler	30
2.6. Hümik Maddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	31
2.6.1. Elementel kompozisyonları	31
2.6.2. Molekül yapıları	40
2.6.3. Spesifik yüzey alanı	44
2.6.4. Optik özellikleri	45
2.7. Hümik Maddelerin Kullanım Alanları	51
2.7.1. Hümik asitin kullanım alanları	51
2.7.2. Fülvik asitin kullanım alanları	52
2.8. Hümik Maddelerin Laboratuar Safılaştırma Metotları	57
2.8.1. IHSS metodu	57
2.8.2. NAGOYA metodu	59
2.9. Hümik ve Fülvik Asidin Metalleri Şelatlaması	60
3. MATERYAL VE METOD	61
3.1. Fülvik Asit İçeren Çözeltinin Elde Edilmesi	61

	Sayfa
3.1.1. Leonarditten hümik ve fülvik asitin ekstraksiyonu	62
3.1.2. Demir ve alüminyum safsızlıkların giderilmesi	63
3.1.3. Hümik asitin çöktürülmesi	64
3.2. Fülvik Asitin Saflaştırılması	64
3.2.1. Etanol ile fülvik asit üretimi	65
3.2.2. Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi	74
3.3. Fülvik Asidin Analizi	79
3.3.1. Kalitatif analiz	80
3.3.2. Kantitatif analiz	80
3.4. Tesis Tasarımı Yöntemi	80
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	81
4.1. Fülvik Asit İçeren Çözeltinin Elde Edilmesi	81
4.2. Fülvik Asitin Saflaştırılması	83
4.2.1. Etanol ile fülvik asit üretimi	83
4.2.2. Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi	89
5. PROSES TASARIMI	99
5.1. Etanol ile Fülvik Asit Üretim Prosesi Simülasyonu	99
5.2. Kalsiyum Hidroksit ile Fülvik Asit Üretim Prosesi Simülasyonu	101
5.3. Ana Ekipmanların Tasarımı	102
6. SONUÇLAR	103

	Sayfa
6.1. Fülvik Asit İçeren Çözeltilinin Elde Edilmesi Sonuçları	103
6.2. Etanol ile Fülvik Asit Üretimi Sonuçları	103
6.3. Kalsiyum Hidroksit ile Fülvik Asit Üretimi Sonuçları	104
6.4. Proses Tasarımı Sonuçları	105
7. ÖNERİLER.....	106
KAYNAKLAR.....	107
EKLER.....	119
EK-1. MTM-0100 ve MTM-0265 reçine analiz metodları	120
EK-2. Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan ChemCAD Simülasyonları	125
EK-3. TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini	132
EK-4. Ana ekipmanların tasarımında örnek hesaplamalar	142
EK-5. Distilasyon kolonlarının teknik özellikleri	147
EK-6. Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri	149
EK-7. Standart filtre pres plakaları boyutları ve özellikleri	158
ÖZGEÇMİŞ.....	159

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 2.1.	Dünya yüzeyindeki ve sığ katmanlardaki organik karbon rezervleri	3
Çizelge 2.2.	Hümkik maddelerin farklı ortamlardaki çözünürlükleri	7
Çizelge 2.3.	Hüminin alt fraksiyonları	10
Çizelge 2.4.	Hümkik asidin alt fraksiyonları	12
Çizelge 2.5.	Fülvik asidin alt fraksiyonları	16
Çizelge 2.6.	Farklı kaynaklardan üretilen hümkik maddelerin ağırlıkça elementel kompozisyonları	32
Çizelge 2.7.	Hümkik maddelerin farklı kaynaklara göre sınıflandırılmış ortalama ağırlıkça elementel kompozisyonları	34
Çizelge 2.8.	Farklı kaynaklardan üretilen hümkik maddelerin molar elementel kompozisyonları	35
Çizelge 2.9.	Farklı kaynaklardan üretilen hümkik maddelerin atomik oranları	38
Çizelge 2.10.	Farklı referanslardan derlenen hümkik madde atomik oranları	39
Çizelge 2.11.	Farklı hümkik maddelerdeki organik karbonun yüzde dağılımı ...	41
Çizelge 4.1.	Muğla Milas Hüsamlar leonarditi elementel analiz, kalorifik değer ve nem içeriği sonuçları	82
Çizelge 4.2.	Etil fülvik ester üretimi etanol yüzdesi etkisi deney verileri	84
Çizelge 4.3.	Atık alkolün geri kazanımı deney verileri	86
Çizelge 4.4.	Çöktürme esnasında farklı pH değerlerinde harcanan kalsiyum hidroksit ve üretilen kalsiyum fülvat miktarları	90
Çizelge 4.5.	Kalsiyum fülvat çözeltisinin içerdiği iyonlar ve miktarları	91

Çizelge		Sayfa
Çizelge 4.6.	Katyonik su yumuşatma reçinesinin potasyum iyonları ile yüklenmesi için beslenen KCl çözeltisinin reçine öncesi ve sonrası içerdiği iyon miktarları	91
Çizelge 4.7.	Su yumuşatma reçinesinden geçirilen kalsiyum fülvat çözeltisinin içerdiği iyonlar	92
Çizelge 4.8.	Amberlyst-15 reçinenin belirlenen özellikleri	92
Çizelge 4.9.	Amberlyst-15 reçineden geçirilen fülvik asit içeren çözeltinin içerdiği iyonlar ve miktarları	94
Çizelge 4.10.	TKİ Konya Ilgın Hümik Asit Araştırma Tesisi'nde yapılan üretimlerin verileri	97
Çizelge 5.1.	Etanol ile fülvik asit üretimi tesisi ekipman listesi ve özellikleri	99
Çizelge 5.2.	Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi tesisi ekipman listesi ve özellikleri	101

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 2.1.	Çeşitli tiplerde doğal organik maddenin sınıflandırılması	4
Şekil 2.2.	Hümik maddelerin sınıflandırılması	7
Şekil 2.3.	Hümik maddelerin detaylı sınıflandırılması	8
Şekil 2.4.	Hümik maddelerin oluşum yolları	19
Şekil 2.5.	Hümik maddelerin oluşumunda etkili olan polifenol teori	20
Şekil 2.6.	Hümik asitin vermikompost prosesi sonucu olabilecek oluşum yolları	20
Şekil 2.7.	Toprağın tabakaları	23
Şekil 2.8.	Toprak hümik asiti için ¹³ C-NMR spektrumu	41
Şekil 2.9.	Fülvik asidin fonksiyonel gruplarını temsil eden molekül modeli	43
Şekil 2.10.	Hümik asidin fonksiyonel gruplarını temsil eden molekül modeli	43
Şekil 2.11.	300 karbonlu fülvik asit molekül modeli	44
Şekil 2.12.	Hümik ve fülvik asit için UV-Vis spektrumu	45
Şekil 2.13.	pH değeri 2 olan çözeltilerde fülvik asit için UV-Vis kalibrasyon grafiği	46
Şekil 2.14.	pH değeri 7 olan çözeltilerde fülvik asit için UV-Vis kalibrasyon grafiği	46
Şekil 2.15.	Kızılötesi spektrumda hümik maddeler	47
Şekil 2.16.	Fülvik asit ile yapılan dört farklı araştırmanın karşılaştırılması ..	48
Şekil 2.17.	Linyit kaynaklı hümik ve fülvik asitin ve hammadde linyitin ¹³ C-NMR analizini	49

Şekil	Sayfa
Şekil 2.18.	Susal hümik ve fülvik asitin C ¹³ -NMR analizi 50
Şekil 2.19.	Yeraltı suyundan elde edilen fülvik asitin C ¹³ -NMR analizi 50
Şekil 2.20.	Hümik ve Fülvik asitin iki değerlikli metallere (M ⁺²) bazı bağlanma tipleri 60
Şekil 3.1.	Fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi prosesi akım şeması . 61
Şekil 3.2.	Leonarditten hümik ve fülvik asitin ekstraksiyonu 62
Şekil 3.3.	Çözeltiden demir ve alüminyum safsızlıkların giderilmesi 63
Şekil 3.4.	Hümik asitin çöktürülmesi 64
Şekil 3.5.	Etanol ile fülvik asit elde edilmesi prosesi akım şeması 65
Şekil 3.6.	Fülvik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu 66
Şekil 3.7.	Etil fülvik ester üretimi akım şeması 67
Şekil 3.8.	Atık alkolün geri kazanımı prosesi 68
Şekil 3.9.	Atık alkolün geri kazanımı için tasarlanan distilasyon düzeneği. 69
Şekil 3.10.	Etanol-Su azeotropik karışımı için sıcaklığa karşı sıvı ve buhar yüzdeleri ve sıvı yüzdesine karşı buhar yüzdesi grafikleri 70
Şekil 3.11.	Etil fülvik esterin su ile reaksiyonu ve etanolün çözeltiden uzaklaştırılması prosesi 71
Şekil 3.12.	Etanol ile fülvik asit üretimi akım şeması 73
Şekil 3.13.	Kalsiyum fülvatın çöktürülmesi prosesi 74
Şekil 3.14.	Kalsiyum iyonlarının potasyum iyonları ile yer değiştirmesi prosesi 76
Şekil 3.15.	Potasyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yer değiştirmesi prosesi 78
Şekil 3.16.	Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi akım şeması 79
Şekil 4.1.	Fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi deneyi madde denkliği 82

Şekil		Sayfa
Şekil 4.2.	Etil fülvik ester üretimi deneyi madde denkliği	84
Şekil 4.3.	Toplam çözeltideki etanol yüzdesine karşı çöktürülen etil fülvik ester miktarı	85
Şekil 4.4.	Toplam çözeltideki etanol yüzdesine karşı çöktürülemeyen fülvik asit miktarı	85
Şekil 4.5.	Toplam çözeltideki etanol yüzdesine karşı etil fülvik ester üretim verimi	86
Şekil 4.6.	Etil fülvik esterinin FT/IR analizi	88
Şekil 4.7.	Etil fülvik ester ile saf fülvik asidin FT/IR karşılaştırması	88
Şekil 4.8.	Kalsiyum fülvat üretimi deneyi madde denkliği	89
Şekil 4.9.	Çöktürme esnasında pH değerlerine karşı üretilen kalsiyum fülvat miktarları	90
Şekil 4.10.	Kalsiyum fülvatın FT/IR analizi	98
Şekil 5.1.	Etanol ile fülvik asit tesisi ChemCAD simülasyonu	100
Şekil 5.2.	Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit tesisi ChemCAD simülasyonu	102

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim		Sayfa
Resim 3.1.	Atık alkolün geri kazanımı için kurulan distilasyon düzeneğinin fotoğrafı	69
Resim 3.2.	Amberlyst-15 reçinesinin nem ve katyon tutma kapasitelerini belirleme çalışmaları için kurulan deney düzeneği	77
Resim 4.1.	Çöktürülen Fe / Al fosfat safsızlıktan alınan numune	94
Resim 4.2.	Fülvik asit içeren çözeltiye kalsiyum hidroksit ilavesi	95
Resim 4.3.	Kalsiyum fülvatın filtrepresten geçirilmesi sonucu ayrılan atık sıvı	95
Resim 4.4.	Filtrepreste tutulan kalsiyum fülvat	96
Resim 4.5.	Üretim sonrası çekilen bir fotoğraf	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	Kesit alanı
CEC	Katyon tutma kapasitesi
D	Çap
F_{LV}	Akış parametresi
h	Yükseklik
K_F	Kapasite faktörü
Q	Hacimsel akış hızı
R	Geri akım oranı
req	İhtiyaç duyulan minimum miktar
R_{min}	Minimum geri akım oranı
u_F	Buhar taşma hızı
u	Buhar hızı
V	Hacim
Δ	Oksijen hidrojen atomları arasındaki molar fark
ρ	Yoğunluk
σ	Yüzey gerilimi
δ	Kimyasal kayma
ω	İç oksitlenme değeri
Kısaltma	Açıklama
^{13}C -NMR	Karbon 13 – Nükleer manyetik rezonans
DOM	Doğal organik madde
FA	Fülvik asit
FT/IR	Fourier transform kızılötesi
HA	Hümik asit

Kısaltma

IHSS

IR

MIBK

NMR

TKİ

TOM

TSE

UV-Vis

Açıklama

Uluslararası Hümik Maddeler Derneği

Kızılötesi

Metil izobütil keton

Nükleer manyetik rezonans

Türkiye Kömür İşletmeleri

Toprak organik madde

Türk Standartları Enstitüsü

Ultraviyole – görünür bölge

1. GİRİŞ

Fülvik asit, hümik maddelerin her pH değerinde çözünebilen kısmıdır. Yapısı ve özellikleri humuslaşma prosesine ve olduğu bölgeye göre değişiklikler gösterir [Aiken ve ark., 1985]. Fülvik asit, hümik asit gibi toprak, su ve turbada doğal olarak meydana gelir. Humuslaşma olarak bilinen canlı hücrelerin çürümesi sonucunda mikroorganizmalar tarafından üretilirler. Molekül ağırlıkları hümik asitlere göre daha düşüktür. Hümik asitlere göre oksijence zengin, karbonca fakirdir. Yüksek derecede doymamışlık sözkonusudur. Yapısındaki oksijenin %50 si eter bağları ve heterosiklik oksijen olarak reaktif olmayan yapı içerisindedir. Karbon iskelet yapısı hem kimyasal hem de mikrobiyal etkilere karşı direnç sağlar [Tinsley, 2004]. Fülvik asit moleküllerinde karboksil, hidroksil, karbonil, fenol, kinon ve yarı-kinon içeren bir çok fonksiyonel grup bulunur. Bu reaktif gruplar fülvik aside hem mineral iyonlarını hem de ağır metalleri etkili bir şelatlayıcı özellik ve antioksidan özellik kazandırır. Fülvik asit aynı zamanda besinlerin bitki tarafından emilimini kolaylaştırır. Tohumların çimlenmesi ve bitkilerin büyümesinde köklerin sayısını ve boylarını artırdığı için kullanılması elverişlidir [Wang ve ark., 1996]. Turbadan elde edilen fülvik asit aynı zamanda eklem iltihabı, kanser, ülser ve romatizmal tedavilerde kullanılmaktadır [Wang, 1996]. Fülvik asit, etkileşime girdiği organik maddeler ile biyolojik özellikleri dengeleyici, aktive edici ve başlatıcı doğal organik elektrolit olarak da bilinir [Baker, 1973].

Fülvik asit günümüzde özellikle tıbbi yönden yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bunun dışında kozmetik, tarım ve hayvancılık sektörlerinde de pek çok araştırma mevcuttur. Günümüzde kullanılan üretim metodları laboratuvar ölçeğinde saf fülvik asit üretimi için yeterlidir ancak bu metodlar ile endüstriyel boyutta fülvik asit üretimi maliyetlidir ve bu nedenle kullanım alanı çok geniş olmasına rağmen kullanımı azdır. Bu tez çalışmasında, maliyeti daha düşük ve endüstride kolayca uygulanabilecek fülvik asit üretim metodları ve ticari fülvik asit ürünleri üretimi üzerine çalışılmıştır.

Fülvik asit kaynağı olarak Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ve Konya Ilgın Gölyaka linyiti seçilmiştir. Bu madenler içinden hümik ve fülvik asidi ekstrakte edilmiştir. Ekstrakt içerisinde bulunan Fe ve Al safsızlıkların giderilmesi için literatürdeki tek aşamalı asitleme prosedürüne fosforik asit ile ikinci bir asitleme aşaması ilave edilmiştir. İki aşamalı asitleme sonucunda fülvik asit içeren çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltide bulunabilecek safsızlıkları uzaklaştırmak yerine bu çözeltide bulunan fülvik asit çöktürülerek saf fülvik asit üretimi üzerine çalışılmış ve iki farklı saf fülvik asit üretim metodu geliştirilmiştir. İki metod için de 1 ton / saat leonardit besleme kapasitesine sahip proses tasarımları yapılmıştır.

Geliştirilen metodlardan ilki olan etanol ile fülvik asit üretimi metodu ile % 96,7 saflıkta fülvik asit içeren etil fülvik ester üretilmiştir. Bu üretim metodunda toplam çözeltideki etanol yüzdesinin etil fülvik ester verimine etkisi incelenmiş, atık alkolün geri kazanımı sağlanmış ve etil fülvik esterden saf fülvik asit üretilmiştir. Etil fülvik esterinin ticari bir fülvik asit ürünü olma potansiyeli bulunduğu için bu ürün Uluslararası Hümik Maddeler Derneği (IHSS)'den temin edilen saf fülvik asit ile FT/IR analizi ile karşılaştırılmış ve fülvik asidi karakterize eden fonksiyonel gruplar gözlenmiştir.

Geliştirilen metodlardan ikincisi olan kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi metodu ile % 96,1 saflıkta fülvik asit içeren kalsiyum fülvat üretilmiştir. Bu üretim metodunda kalsiyum fülvatın çöktürülmesi esnasında çözeltinin pH değerinin kalsiyum fülvat üretim verimine etkisi incelenmiş, üretilen kalsiyum fülvattan potasyum fülvat, sodyum fülvat tuzlarının ve saf fülvik asidin üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum fülvatın ticari bir fülvik asit ürünü olma potansiyeli bulunduğu için bu ürün de etil fülvik ester gibi FT/IR analizi ile incelenmiş ve fülvik asidi karakterize eden fonksiyonel gruplar gözlenmiştir. TKİ Konya Ilgın Hümik Asit Pilot Araştırma Tesisi'nde 1 ton Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ve 1 ton Konya Ilgın Gölyaka linyiti ile gerçek ölçekli kalsiyum fülvat üretimleri yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

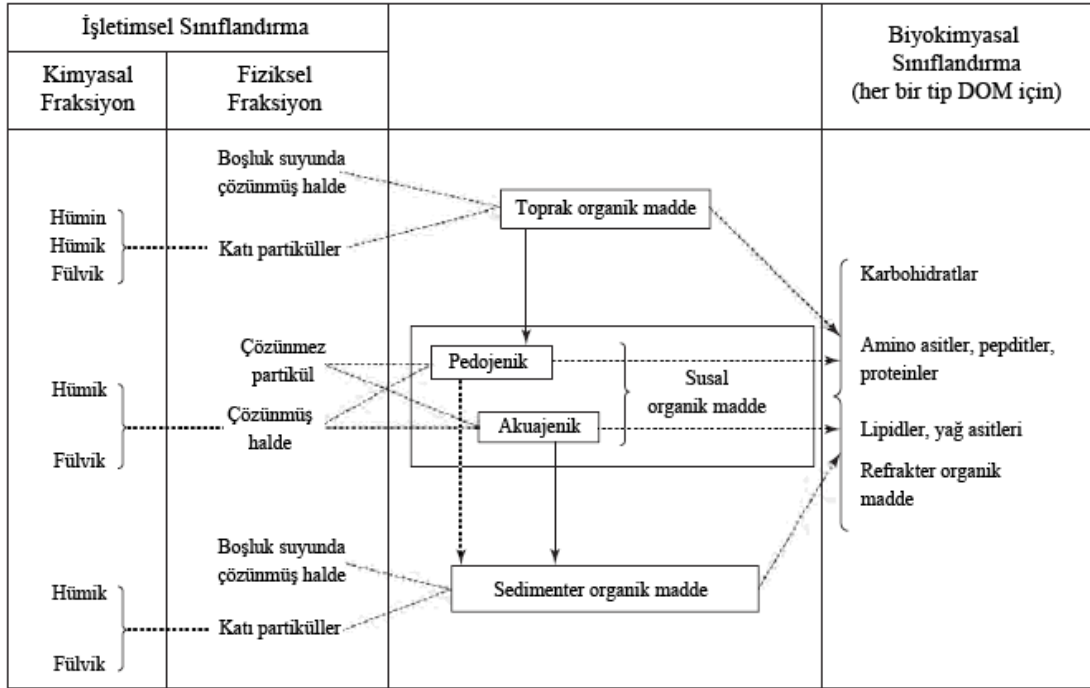
2.1. Doğal Organik Madde

Dünyadaki karbonun büyük çoğunluğu (% 99,95), sedimanter (tortul) kayalar bünyesinde bulunur ve jeolojik zamanlar boyunca birbirleri içerisinde döngü halindedir. Geri kalan yaklaşık 4×10^{19} g karbon ise biyosfer ve yeryüzündedir. Bunun % 90 kadarı karbonat formunda deniz suyunda çözülmüş haldedir. Yaklaşık % 9 kadarı ise organik formdadır (Çizelge 2.1). Topraktaki, doğal sulardaki ve onların sedimanter yapılarındaki organik karbonun büyük çoğunluğu humik maddeleri oluşturmaktadır [Tipping, 2004].

Çizelge 2.1. Dünya yüzeyindeki ve sığ katmanlardaki organik karbon rezervleri

Sığ katmanlar	Organik karbon rezervi (g) x 10^{-15}
Deniz Suyu	1700
Topraklar	1500
Karasal Bitkiler	560
Yeraltı Suyu	15
Yerüstü Tatlı Suyu	0,5

Doğal organik madde (DOM), yaşayan organizmalardan ve antropojenik bileşiklerden farklı olarak, fazla çeşitlilikte özelliklere sahip ve çoğu henüz tanımlanamayan, aşırı kompleks bileşiklerin bütünüdür. Eğer doğal sentez proseslerinin ve bozunma proseslerinin çeşitliliği göz önüne alınırsa, bu bütünün içerisinde sonsuz çeşitlilikte bileşen olması beklenir ve bunları birbirinden tamamen ayırmak pek mümkün görünmemektedir. Dolayısıyla, DOM çalışmaları her zaman saf olmayan maddeler ile çalışmayı gerektirir, fakat bileşen grupları ilk karışımdan birbirine göre ayırt edilebilir teknikler ile ayrılabilir [Filella ve ark., 2005]. Şekil 2.1' de çeşitli tiplerde doğal organik maddenin sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Çeşitli tiplerde doğal organik maddenin sınıflandırılması [Buffle, 1984]

Biyokimyasal sınıflandırma, teorik açıdan en dengeli sınıflandırmadır ve üç ana klasik sınıf arasındaki ayrımı ifade eder: Karbonhidratlar, proteinler ve lipidler. Sudaki bu üç ana sınıf, doğal organik maddenin sadece % 20 – 30 unu oluşturur. Geri kalan kısım, bozunmaya karşı dayanıklı olan maddelerdir ve refrakter organik madde olarak anılırlar.

İşletimsel sınıflandırma içerisindeki fiziksel fraksiyon doğal organik maddeleri, partikül halde ve çözülmüş halde olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Bu iki sınıf arasındaki sınır tamamen deneysel ve keyfi bir yoldan, genellikle 0,45 µm gözenek çaplı filtreler ile uygulanır. Kimyasal fraksiyon sınıflandırması ise değişik oranlarda karışım oluşturma ile doğal organik maddelerin ayrılması prensibine dayanır. En yaygın kimyasal fraksiyon sınıflandırması, hümkik ve fülvik bileşenlerini ayırmada kullanılır. Hümkik ve fülvik bileşenleri terimleri, sadece spesifik asit-baz çözünürlük davranışını ima ederler ve çeşitli ortamlardan izole edilen bu organik fraksiyonlar benzer kimyasal yapıda değildirler [Filella ve ark., 2005].

Topraktaki doğal organik madde, toprak organik madde olarak adlandırılır ve çeşitli tanımları vardır.

Toprak organik madde (TOM), çoğunlukla döküntü (toprak yüzeyinde serili duran makroorganik maddeler), hafif fraksiyon (toprak içerisindeki bitki kalıntıları), toprak biyokütlesi (ağırlıklı olarak toprakta yaşayan mikroorganizmalar) ve kalıcı humustan oluşur. TOM, topraktaki biyokütleden türer ve içerisinde canlı ve ölü organik madde bulundurur. Topraktaki en önemli fraksiyondur ve tarımın ilk zamanlarından beri oldukça ilgi çekmiştir. Bunun sebebi, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısı üzerinde gözle görülür bir etkisi olmasıdır. Organik maddece zengin topraklarda, ekinlerin büyümesi ve verimi daha iyi olmuştur ve bu durum her zaman ilgi çekmiştir [Stevenson, 1994].

Toprak organik madde terimi, genellikle sadece ölü organik maddeyi belirtir ancak toprak için bir o kadar önemli olan canlı organik madde ihmal edilir. Ölü fraksiyon, organik kalıntıların kimyasal ve biyolojik bozunması sonucunda oluşurlar ve iki farklı grup içerisinde kendilerini belli ederler. Bu gruplardan birincisi, bitkisel materyallerin henüz analiz edilebilir olduğu organik maddenin bozunmasının çeşitli dereceleridir. Diğer grup ise, tamamen bozunmuş materyallerdir [Tan, 2003].

Topraktaki organik madde genellikle humus olarak anılır ve lignin, karbohidratlar, protein, yağlar ve vakslar gibi bitki kalıntılarının birincil bozunması sonucu türerler. Mineral topraklar % 0,5 – 3 arasında toprak organik maddesi içerirken, bataklıkmsı topraklar ve turba % 50 ve üzeri toprak organik maddesi içerebilir [Tinsley, 2004].

2.2. Hümik Maddeler

Çevremizdeki doğal organik madde hümik ve hümik olmayan malzemeler olmak üzere kabaca iki kısma ayrılabilir [Kononova, 1966]. Hümik olmayan malzemeler kısmı, DOM içerisindeki genellikle molekül bileşimi bilinen türleri kapsar. Bunlara, şekerler, peptidler, lipidler ve yağ asitleri örnek gösterilebilir. Hümik malzemeler kısmı ise kolaylıkla bölümlere ayrılamayan bileşenleri kapsamaktadır [Orlov, 1985].

Hümik malzemeler kısmı Christman ve Gjessing tarafından hümik maddeler olarak adlandırılmıştır [Christman ve Gjessing, 1983]. Daha öncesinde Alman ve Rus literatüründe hümik maddeler, humus asit veya humussäure adları ile anılmıştır [Döbereiner, 1822; Scharpenseel, 1966; Orlov, 1985].

Basitçe hümik maddeler terimi, humus içerisindeki organik bileşenlerin, biyokütlesel yaşam döngüsünün sürdürülmesi için doğrudan sentezlenmeyen kısmını tanımlar. Daha detaylı tanımlamak gerekirse, mikrobiyal metabolizmalar tarafından yan ürün olarak üretilen, koyu renkli, biyolojik refrakter özelliğe sahip, heterojen organik bileşenlerdir [Sposito, 2008]. Ayrıca hümik maddeler, hidrofildir, asidiktir ve birkaç yüz ile birkaç bin dalton atom çapı civarında büyük moleküllere sahiptirler [Tan, 2003].

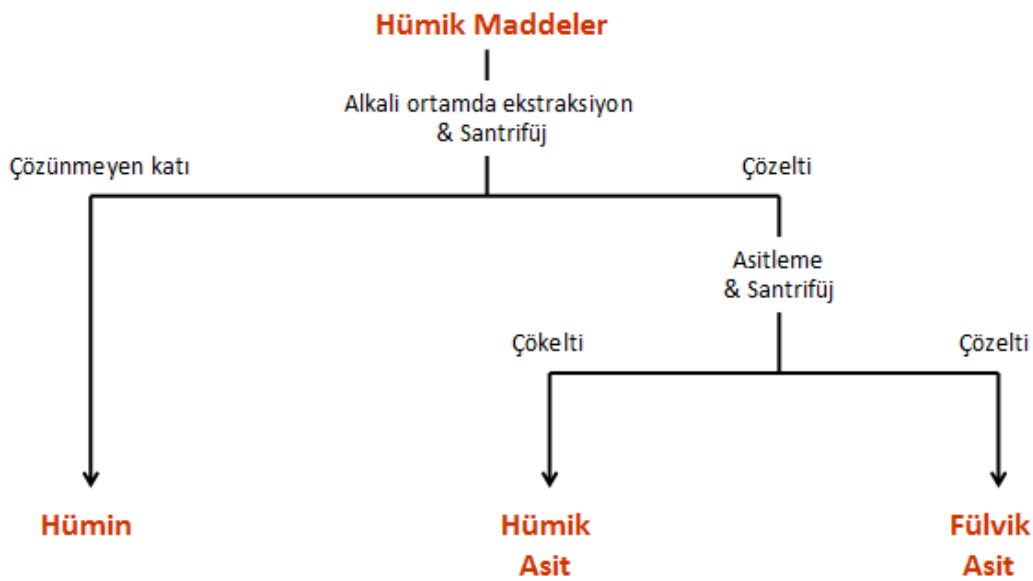
Hümik maddeler, toprak içerisindeki kimyasal aktivitesi en yüksek olan maddelerdir, buna ek olarak, elektriksel yükleri ve iyon değiştirme kapasiteleri kil minerallerinin çok üzerindedir [Tan, 2003].

2.3. Hümik Maddelerin Sınıflandırılması

Hümik maddeler, çözünen (hümik ve fülvik asit) ve çözünmeyen (hümin) kısımları bulunan, çeşitli boyutlardaki polimerik moleküllerdir [Weiner, 2000]. Çözünen kısmı içerisindeki hümik asit bileşenleri, alkali pH'larda suda çözünürken, asidik pH'larda çözünmez. Fülvik asit bileşenleri ise, alkali ve asidik pH'larda suda çözünür haldedir [Filella ve ark., 2005]. Bir başka deyişle, üretim aşamasında bazik ajanlar ile ekstrakte edilemeyen toprak organik maddelere hümin, alkali ajanlar ile ekstrakte edildikten sonra çözeltinin asitlenmesi sonucunda çöken kısma hümik asit ve çözeltide geriye kalan kısma ise fülvik asit adı verilir [Tinsley, 2004]. Yapılan bu ayırımın temeli, hümik maddelerin asidik ve bazik ortamlar ile sudaki çözünürlük farklılıklarıdır. Hümik maddelerin farklı ortamlardaki çözünürlükleri Çizelge 2.2'de ve temel sınıfları Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Hümic maddelerin farklı ortamlardaki çözünürlükleri

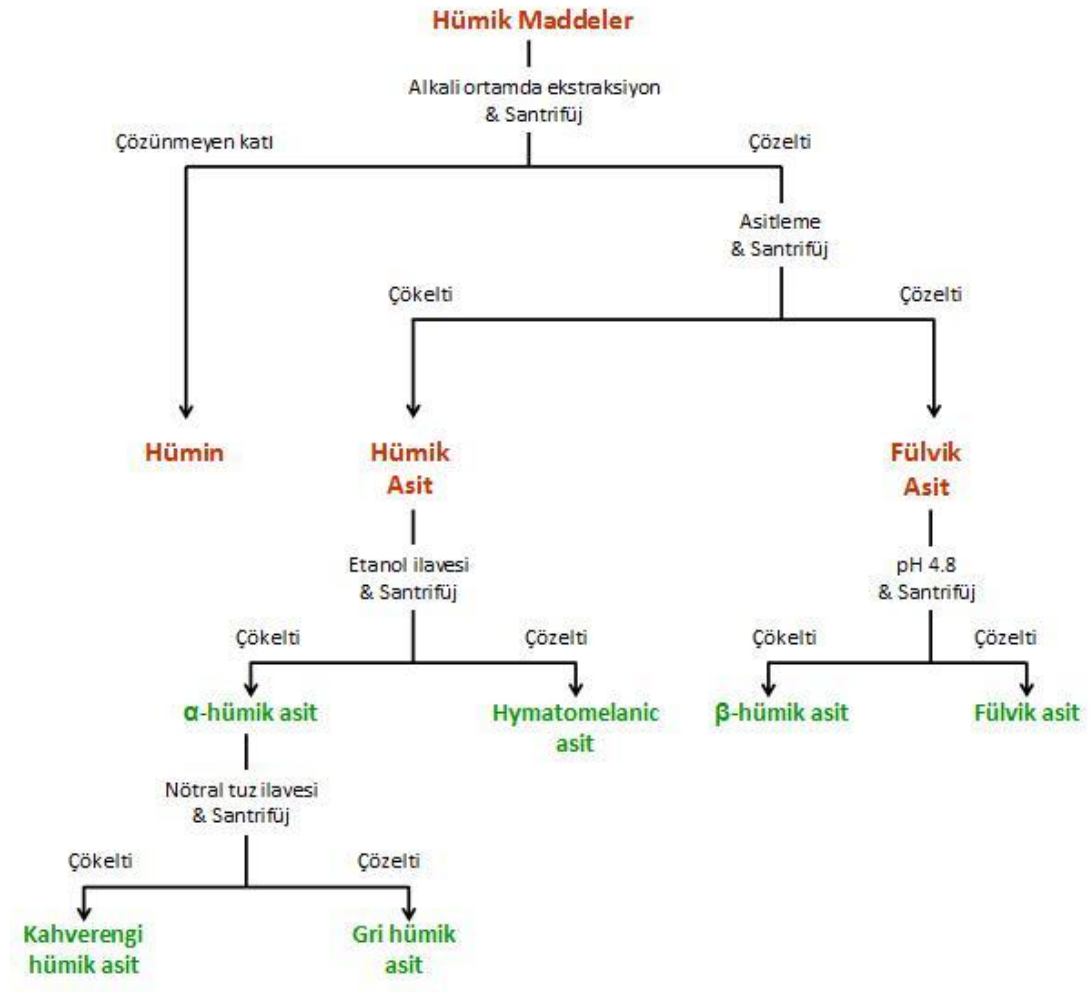
Hümic Madde Tipi	Alkali	Asit	Su
Hümin	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez
Hümic Asit	Çözünür	Çözünmez	Çözünmez
Fülvik Asit	Çözünür	Çözünür	Çözünür



Şekil 2.2. Hümic maddelerin sınıflandırılması [Rice, 2008]

Şekil 2.2’de hümic maddelerin temel sınıfları gösterilmektedir, alt sınıfları da kapsayan daha detaylı bir şema Tan tarafından derlenmiştir ve Şekil 2.3’te gösterilmiştir [Tan, 2003].

Tan tarafından derlenen şemada, asitleme işlemi sonucu çöken hümic asit içerisinde etanol ilave edilir ve santrifüj edilir. Çöken kısma α -hümic asit ve çözünen kısma ise, hımatomelanic asit adı verilir. α -hümic asit fraksiyonuna nötral bir tuz ilave edildiğinde, çöken kısma kahverengi hümic asit, çözünen kısma ise gri hümic asit adı verilir. Diğer tarafta ise, asitleme işlemi sonucunda fülvik asit çözelti içerisinde kalmıştır. Bu çözeltinin pH değeri 4,8’e ayarlandığında çöken kısma β -hümic asit fraksiyonu ve çözeltide kalan kısma ise fülvik asit adı verilir.



Şekil 2.3. Hüyük maddelerin detaylı sınıflandırılması [Tan, 2003]

2.3.1. Hümin

Alkali ve asidik ortamda çözünmeyen hüyük maddelere hümin adı verilir. Katı hüyük madde kaynağının alkali ortamda ekstraksiyonu sonucunda katı halde kalan kısmıdır. Hüyük maddeler biliminin ilk zamanlarından beri bilinmesine rağmen, çözünmezliği ve ekstraksiyon ve izolasyonundaki tutarsızlıklar nedeniyle en az araştırılan sınıf olmuştur. Bazı araştırmacılara göre hümin, yüksek yoğunlukta hüyük asitlerin kil mineralleri, fungal melaninler ve parafinik bileşikler ile sağlam bağlar yapmış bir karışımdır [Stevenson, 1994; Kononova, 1966; Somani ve Saxena, 1982]. Hatcher ve çalışma arkadaşları hümin fraksiyonunun bir kil-hüyük asit kompleksi olduğuna karşı çıkmıştır, ancak bazılarına göre hüyük asite çok yakın bir kimyasal

kompozisyonu vardır ve muhtemelen hümik asitten biraz daha az aromatiktir [Hatcher ve ark., 1985; Schnitzer ve Khan, 1972].

Hümin moleküllerinin alkali çözücülerde çözünmemesinin sebebinin, içerdiği alifatik polisakkarit bileşenler olduğu varsayılmaktadır. Yüksek polisakkarit içeriği onun hümik asitten ayrılmasını sağlar [Hatcher ve ark, 1985]. Parafinik bileşenlerin, damarlı olmayan bitkilerin kömürleşmesi aşamasında ortaya çıktığı düşünülmektedir [Tan, 2003].

Almendros ve Gonzalez-Vile, hümin içerisinden kalıtsal hümin adında bir fraksiyonu ayırmıştır [Almendros ve Gonzalez-Vile, 1987]. Rice ve MacCarthy ise, çalışmalarında hümini metil izobütil keton (MIBK) içerisinde çözerek üç farklı fraksiyona ayırmışlardır [Rice ve MacCarthy, 1989]. Hüminin alt fraksiyonları ve ayırma metodları Çizelge 2.3'de detaylı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 2.3. Hüminin alt fraksiyonları

Hüminin Alt Fraksiyonları	Ayrırma Metodu	Referans
Kalıtımsal Hümin	Ultrasonik muamele sonucunda ayrılan hümin fraksiyonudur. Lignin polimerlerinin ve bitkilerin hücre içi bileşenlerinin bozunması sonucu oluştuğu varsayılır.	[Almendros ve Gonzalez- Vile, 1987]
Rice ve MacCarthy'nin Hümin Fraksiyonları	Metil izobütil keton (MIBK) içerisine atılan hümin, su ilavesi ile dağılır ve kuvvetli çalkalama sonucunda üç fraksiyon ortaya çıkar: <ol style="list-style-type: none"> 1. MIBK içerisindeki yağlı faz. Stevenson tarafından bitüm olarak adlandırılmıştır. 2. Alkali çözelti fazında hümik asit benzeri fraksiyon. 3. Çözünmeyen, hümik olmayan fraksiyon. 	[Rice ve MacCarthy, 1989]

2.3.2. Hümik asit

Alkali çözücülerde çözünebilen fakat asidik çözücülerde çözünemeyen hümik madde türüne hümik asit denir. Günümüzde hümik asidin topraklarda, turbada ve sulu ortamlarda bulunduğu bilinmektedir. Sulu ortamlardaki yoğun hümik aside genç kerojen denilmektedir. Hümik asit aerobik ve anaerobik ortamlarda oluşabilir. Ancak yapılan araştırmalara göre, aerobik ortamlarda oluşan hümik asit ile anaerobik ortamlarda oluşan hümik asit birbirine çok benzerdir [Hatcher ve ark., 1981].

Hümik asit genellikle, koyu kahverengi ile siyah arasında değişken renktedir. Kokusuzdur ve koloidal dağılmış maddeler halindedir. Doğada hidrofilik ve asidik

olduğu varsayılmaktadır. Nemli haldeyken, hafifçe acı ve ekşi asidik bir tadı vardır [Orlov, 1985]. Çok yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Her ne kadar amorf bir yapısı olduğu kabul edilse de, liyofilizasyon (dondurularak kurutma) işleminden sonra çoğu hümik asit partikülü, granüler şeker kristalleri gibi, rombik veya rombohedral şekillerdedir. Buradan hümik asit kristallerinin yüksek elektrostatik yüke sahip olduğu görülmektedir [Tan, 2003].

Hümik asit ısıtıldığı takdirde erimez. Fakat, hava ve azot ortamında hatta vakum altında bile ısıtıldığında bozunur. Vakum altında ısıtıldığında, yapısındaki suyu uzaklaştırarak reçine benzeri bir hale dönüşmektedir [Orlov, 1985]. Oksitleyici maddelerin varlığında 150-240 °C 'de oksitlenme başlamaktadır [Hoffman ve Schnitzer, 1968]. 105 °C 'nin üzerinde hümik asitte açıkça görülebilen, tersinmez değişiklikler başlamaktadır. Bu sebeple Orlov, hümik asit ile yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklardan kaçınılması gerektiğini belirtmiştir [Orlov, 1985].

Hümik asitin fraksiyonları üzerine bir çok araştırmacı çalışmalar yapmıştır. Tan ve Clark, yaptıkları bir çalışmada hümik asiti etanol içerisinde çözmüşler ve çözünen hümik asit fraksiyonunu keşfetmişlerdir [Tan ve Clark, 1969]. Daha sonra Tan, bu fraksiyona hymatomelanic asit adını vermiştir [Tan, 1975]. Hümik asit içerisinde hymatomelanic asit fraksiyonu ayrıldıktan sonra etanol içerisinde çözünmeyen kısma Russell ve Russell çok öncelerde α -hümik asit adını vermiştir [Russell ve Russell, 1950]. Bir diğer fraksiyon olan β -hümik asit ise Waksman tarafından, fülvik asitin pH değerinin 4,8'e ayarlanması sonucunda keşfedilmiştir [Waksman, 1936]. Kahverengi ve gri hümik asit fraksiyonlar ise, Stevenson tarafından hümik asitin nötral tuzlar içerisinde çözünürlüğü ile keşfedilmiştir [Stevenson, 1994]. Bütün bu fraksiyonların haricinde Kumada, çalışmalarında hümik asidi iki farklı fraksiyona ayırmıştır ve bu fraksiyonlara A ve B tipi hümik asit isimlerini vermiştir [Kumada, 1987]. Hümik asidin $MgSO_4$ içerisinde çözünmeyen fraksiyonuna A tipi, çözünen fraksiyonuna ise B tipi isimlerini vermiştir. Bahsedilmiş olan fraksiyonlar hümik asitin farklı ortamlardaki çözünürlüğü ile ilgilidir. Bunun haricinde Tan ve Giddens, hümik asiti Sephadex G-50 jel filtrasyon kolonundan geçirerek yüksek molekül ağırlıklı ve alçak molekül ağırlıklı olarak iki fraksiyona ayırmıştır [Tan ve Giddens,

1972]. Hümik asitin alt fraksiyonları ve ayırma metodları Çizelge 2.4’de detaylı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 2.4. Hümik asidin alt fraksiyonları

Hümik Asidin Alt Fraksiyonları	Ayırma Metodu	Referans
Hymatomelanic Asit	Hümik asitin etanol içerisinde çözünen fraksiyonudur. Muhtemelen hümik asidin en fazla bilinen fraksiyonudur. Ester bağları ile birbirine bağlı polisakkaritler içerdiği varsayılmaktadır.	[Tan ve Clark, 1969] [Tan, 1975]
α -Hümik Asit	Hümik asit içerisinde hymatomelanic asit fraksiyonu ayrıldıktan sonra geriye kalan kısmıdır. Diğer bir deyişle, etanol içerisinde çözünmeyen hümik asit fraksiyonudur.	[Russell ve Russell, 1950]
β -Hümik Asit	Fülvik asidin pH değerinin 4,8’de sabitlenmesi durumunda çöken fraksiyondur. Bir başka deyişle, hümik asit gibi pH 2 ‘de çökmez iken sadece pH 4,8’de çöker. Fülvik asidin içerisinde bir hümik asit fraksiyonunun bulunması araştırmacıları şüphelendirmiştir ve bunun sebebinin Al-hümat kompleksi olduğu bulunmuştur.	[Waksman, 1936]
Kahverengi Hümik Asit	Hümik asidin nötral tuz çözeltisi (0,1M NaCl veya KCl) içerisinde çözünen fraksiyonudur. İyi çözünebilir ve yüksek asidik hümik asit fraksiyonudur.	[Stevenson, 1994]

Çizelge 2.4. (Devam) Hümik asidin alt fraksiyonları

Hümik Asidin Alt Fraksiyonları	Ayırma Metodu	Referans
Gri Hümik Asit	Hümik asidin nötral tuz çözeltisi (0,1M NaCl veya KCl) içerisinde çözünmeyen fraksiyonudur. Kahverengi hümik asit fraksiyonuna göre daha az asidik yapıdadır. Kahverengi ve gri hümik asit fraksiyonlarına turba, kahverengi kömür ve alfisol topraklarından elde edilen hümik asitlerde sıkça rastlanır.	[Stevenson, 1994]
A Tipi Hümik Asit	Hümik asidin 1N MgSO ₄ çözeltisi içerisinde çözünmeyen fraksiyonudur.	[Kumada, 1987]
B Tipi Hümik Asit	Hümik asidin 1N MgSO ₄ çözeltisi içerisinde çözünen fraksiyonudur.	[Kumada, 1987]
Yüksek Molekül Ağırlıklı Hümik Asit	Molekül ağırlığı 30.000'den büyük olan hümik asit fraksiyonudur. Sephadex G-50 jel filtrasyonu sonucunda ayrılmaktadır. Hümik asidin yaklaşık % 50 'sini yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon oluşturmaktadır.	[Tan ve Giddens, 1972]
Alçak Molekül Ağırlıklı Hümik Asit	Molekül ağırlığı 30.000 ile 15.000 arasında olan hümik asit fraksiyonudur. Sephadex G-50 jel filtrasyonu sonucunda ayrılmaktadır. Hümik asidin yaklaşık % 50 'sini alçak molekül ağırlıklı fraksiyon oluşturmaktadır.	[Tan ve Giddens, 1972]

2.3.3. Fülvik asit

Fülvik asit, alkali, asit ve suda çözünebilen hümik madde türüdür. Sarıdan kahverengi ve siyaha değişen rengi ile kolloidal dağılmış, amorf yapısı olduğu varsayılmaktadır. Fülvik asit, hidrofilik ve yüksek derecede asidik özellik gösterir. Hümik madde türleri içerisinde molekül boyutu en küçük olanıdır. Fülvik asit, doğal podzol tipi toprakların oluşum prosesinde seskioksitlerin taşınmasını sağlayan en önemli ajandır [Forsyth, 1974].

Fülvik asit, üretim yöntemlerinde genellikle liyofilizasyon (dondurularak kurutma) işlemi kullanılır. Ancak liyofilizasyon işlemi sonrası elde edilen katı ürün genellikle suda zor çözünür, bunun sebebi, liyofilizasyon esnasında malzemenin polimerleşmesidir. Liyofilize edilen materyal, elektrostatik olarak yüklü haldedir [Tan, 2003]. Stevenson'a göre, fülvik asit, hümik asidin oluşumundaki ilk hali veya hümik asidin bozunduğunda ortaya çıkan ürünüdür [Stevenson, 1994].

Fülvik asit, ısıtıldığında alev almadan yapısının bozulduğu görülür ve yavaşça kömürleşme prosesine doğru gider. Oksitleyici maddelerin varlığında, fülvik asidin 190 – 200 °C'de yanmaya başladığı gözlemlenmiştir [Orlov, 1985; Hoffman ve Schnitzer, 1968]. Bu nedenle yapılan çalışmalar sonucunda fülvik asitin kurutulmasında 85 °C'nin üzerine çıkılması önerilmemektedir.

Hümik asit gibi fülvik asitin fraksiyonları üzerine de bir çok araştırmacı çalışmalar yapmıştır. Tan çalışmasında, fülvik asiti Sephadex G-50 jel filtrasyon kolonundan geçirerek molekül ağırlığı 1500'den büyük ve küçük olmak üzere iki fraksiyona ayırmıştır [Tan, 1977]. Khan ve Schnitzer ise, fülvik asiti Sephadex G-10 jel filtrasyonun kolonundan geçirerek molekül ağırlığı 700'den büyük ve küçük olmak üzere iki fraksiyona ayırmışlardır [Khan ve Schnitzer, 1971]. Bu fraksiyonlardan molekül ağırlığı 700'den küçük olana D₁, büyük olana ise D₂ adını vermişlerdir. Stevenson çalışmasında, fülvik asiti kurduğu membran sisteminden diyaliz yöntemi ile geçirmiş ve membrandan geçen fraksiyona "Eşdeğer düşük molekül ağırlıklı fraksiyon" ve membrandan geçmeyen fraksiyona ise "Eşdeğer yüksek molekül

ağırlıklı fraksiyon” adını vermiştir [Stevenson, 1994]. Bu araştırmacıların aksine, Forsyth, çalışmasında moleköl ağırlığı ile fraksiyonlara ayırmak yerine, aktif karbonda adsorplanan fülvik asitlerin farklı kimyasallar ile desorplanması üzerine fraksiyonlar belirlemiştir [Forsyth, 1974]. Bunlar, su ve 0,1 N HCl ile desorplanabilen A fraksiyonu, aseton ile desorplanabilen B fraksiyonu, yalnızca distile su ile desorplanabilen C fraksiyonu ve 0,5 N NaOH ile desorplanabilen D fraksiyonudur. Fülvik asitin alt fraksiyonları ve ayırma metodları izelge 2.5’de detaylı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Fülvik asidin alt fraksiyonları

Fülvik Asidin Alt Fraksiyonları	Ayrırma Metodu	Referans
Yüksek Molekül Ağırlıklı Fülvik Asit	Fülvik asidin molekül ağırlığı 1500'den büyük olan fraksiyonudur. Sephadex G-50 jel filtrasyonu ile ayrılır. Bütün fülvik asit içeriğinin yaklaşık olarak %20-25'i kadardır.	[Tan, 1977]
Düşük Molekül Ağırlıklı Fülvik Asit	Fülvik asidin molekül ağırlığı 1500'den küçük olan fraksiyonudur. Sephadex G-50 jel filtrasyonu ile ayrılır. Bütün fülvik asit içeriğinin yaklaşık olarak %75-80'i kadardır.	[Tan, 1977]
D ₁ Fraksiyonu	Fülvik asidin molekül ağırlığı 700'den küçük olan fraksiyonudur. Sephadex G-10 jel filtrasyonu ile ayrılır. Bütün fülvik asit içeriğinin yaklaşık olarak %83,5 'ini içerir.	[Khan ve Schnitzer, 1971]
D ₂ Fraksiyonu	Fülvik asidin molekül ağırlığı 700'den büyük olan fraksiyonudur. Sephadex G-10 jel filtrasyonu ile ayrılır. Molekül boyutu sebebiyle Tan'ın belirttiği fraksiyonu da içerisinde içerir.	[Khan ve Schnitzer, 1971]
Eşdeğer Yüksek Molekül Ağırlıklı Fülvik Asit	Fülvik asidin membran sisteminden diyaliz yöntemi ile iki fraksiyona ayrılmasıdır. Molekül ağırlığı yüksek fraksiyon membrandan geçemez ve XAD-8 reçinesi tekniği ile saflaştırılır.	[Stevenson, 1994]

Çizelge 2.5. (Devam) Fülvik asidin alt fraksiyonları

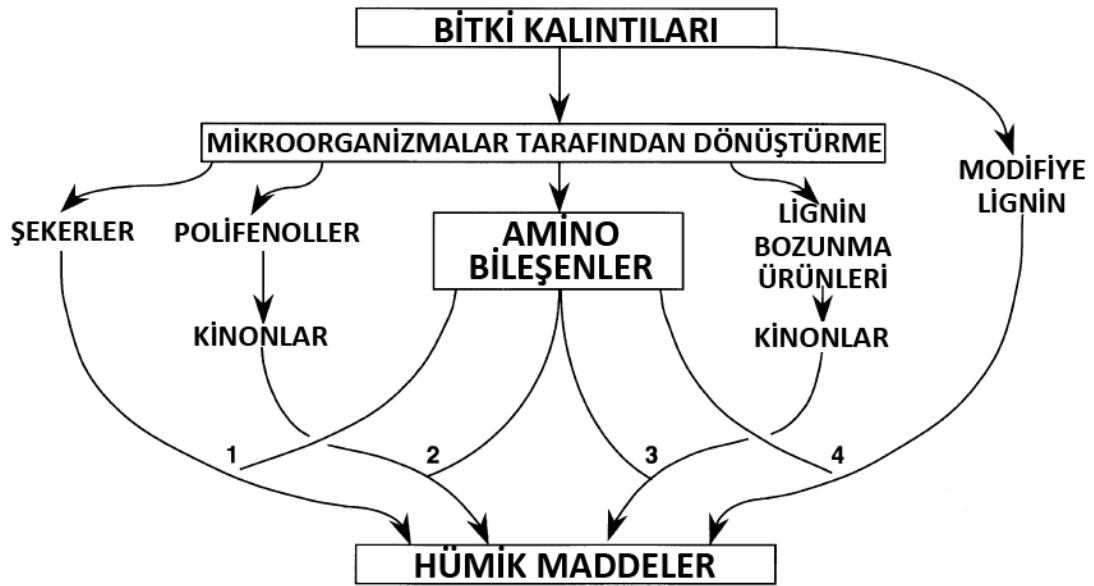
Fülvik Asidin Alt Fraksiyonları	Ayrırma Metodu	Referans
Eşdeğer Düşük Molekül Ağırlıklı Fülvik Asit	Fülvik asidin membran sisteminden diyaliz yöntemi ile iki fraksiyona ayrılmasıdır. Molekül ağırlığı düşük fraksiyon membrandan geçer ve XAD-8 reçinesi tekniği ile saflaştırılır.	[Stevenson, 1994]
A, B, C ve D Fraksiyonları	<p>Fülvik asidin aktif karbon ile adsorplanan ve farklı kimyasallar ile desorplanan fraksiyonlarıdır:</p> <p>A. Su ve 0,1 N HCl ile desorplanan fraksiyondur. Şekerleri ve amino asitleri içerir.</p> <p>B. Aseton ile desorplanabilen fraksiyondur. Taninleri veya fenolik glikositleri içerir.</p> <p>C. Saf su ile desorplanabilen fraksiyondur. Renksiz süzüntü elde edilir ve alkol ilave edilirse beyaz çökelekler oluşur. Şekerleri ve poliüronidleri içerir.</p> <p>D. 0,5 N NaOH ile desorplanabilen fraksiyondur. Şarap kırmızısı renginde süzüntü elde edilir. Nitrojence zengin organik fosfatlar ve şekerleri içerdiği varsayılır.</p>	<p>[Forsyth, 1974]</p> <p>[Tan, 1968]</p> <p>[Clark ve Tan, 1969]</p>

2.4. Hümik Maddelerin Oluşumu ve Bozulması

2.4.1. Hümik maddelerin oluşumu

Ölü biyokütle, mineralizasyon prosesi ile çoğu ortamda karbon dioksit'e dönüşür. Fakat mineralizasyon prosesi nadiren tamamlanır ve bu durumda organik madde hümik madde formunda birikir. Birikme miktarı, coğrafyadaki devrilme zamanlarına, iklime, bitki örtüsüne, komşu mineral maddelere, topoğrafyaya ve uygulanan tarıma bağlıdır [Stevenson, 1994]. Hümik maddeler genellikle leonarditler gibi turbalaşmış topraklarda sık rastlanır. Hümik maddelerin oluşumu (humuslaşma), yaşayan organizmalarda rastlanabilecek tipte doğrudan reaksiyonlar ile yürümektedir. Aksine, doğrudan olmayan reaksiyon ürünlerini, bazı kimyasalları, bazı mikrobik faaliyetlerin ürünlerini içeren kompleks organik bileşenlerdir. Literatürde humuslaşma prosesi ile ilgili derlenen bilgiler çok sayıda analitik ve deneysel çalışmanın sonucudur. Bu konudaki çalışmalardan birkaç örnek vermek gerekirse, Tate ve Stevenson topraktaki humuslaşma prosesi üzerine; Aiken ve çalışma arkadaşlar ve Thurman ise diğer ortamlardaki humuslaşma prosesi üzerine çalışmışlardır [Tate, 1987; Stevenson, 1994; Aiken ve ark., 1985; Thurman, 1985].

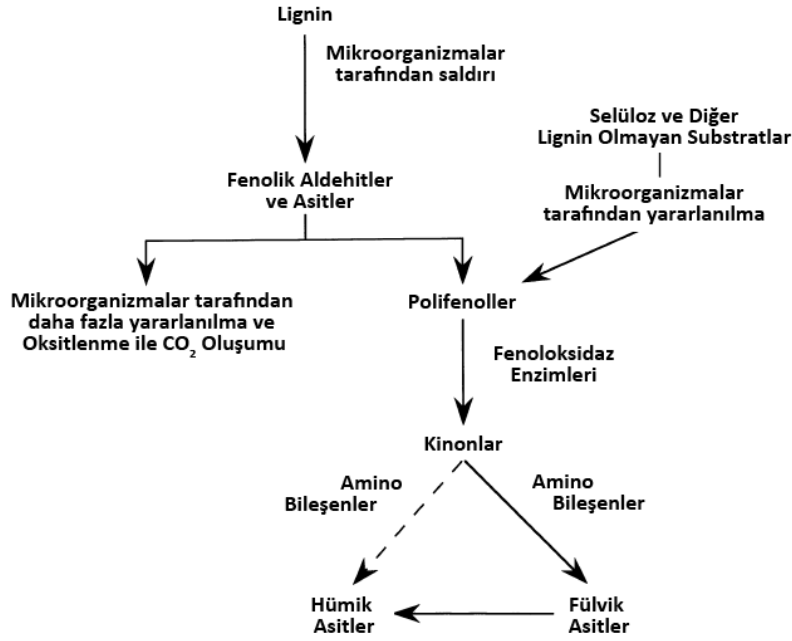
Topraklarda, hümik maddelerin temel kaynağı karasal bitkilerdir. Diğer yardımcıları ise hayvansal ve mikrobiyal artıklar ve mikrobik sentez ürünleridir. Hümik maddelerin oluşumunu öneren mekanizmalar Stevenson tarafından Şekil 2.4'te özetlenmektedir [Stevenson, 1994].



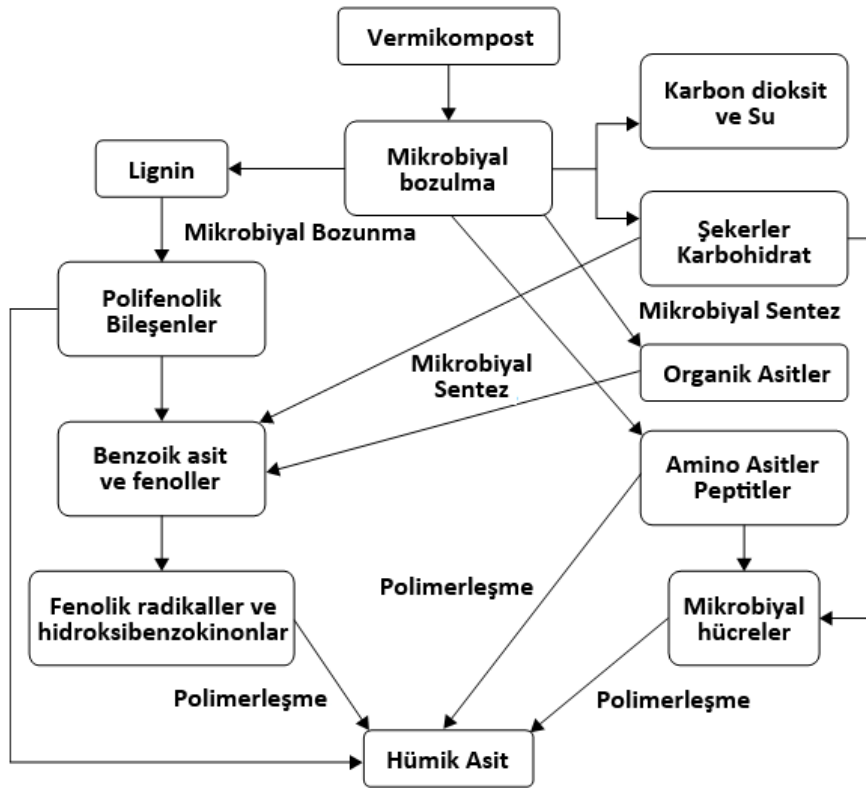
Şekil 2.4. Hümik maddelerin oluşum yolları

Şekil 2.4'te 1, 2 ve 3 numaralı yollar bitki kalıntılarının küçük moleküllere parçalanması ve peşinden birleşerek daha büyük molekülleri oluşturmasını içerir. 4 numaralı yol ise, "lignin teorisi"dir. Stevenson, topraktaki hümik maddelerin bu dört yol ile de oluşabileceğini belirtmiştir fakat, topraklarda polifenollerin ve kinonların fazla bulunması nedeniyle özellikle 2 ve 3 numaralı yolların daha yoğun olduğunu belirtmiştir. 2 ve 3 numaralı yollar "Polifenol teori"yi içermektedirler. Şekil 2.5'te Stevenson tarafından hümik maddelerin oluşumunda etkili olan polifenol teori şematize edilmiştir [Stevenson, 1994].

Nag, humuslaşma prosesini çürümüş solucan artıkları ve ürünlerinden oluşan vermikompost prosesinin en üst noktası olarak görmektedir. Vermikompost prosesi, yüksek ve düşük molekül ağırlıklı bitki, hayvan ve mikrobiyal hücre kalıntılarının bozulması ve mikroorganizmaların sentezlediği ürünlerin birleşmesi ile kompleks fenolik malzemelerin oluşumunu içerir. Şekil 2.6'da Nag tarafından hümik asitin vermikompost prosesi sonucu olabilecek oluşum yolları gösterilmektedir [Nag, 2010].



Şekil 2.5. Hümkik maddelerin oluşumunda etkili olan polifenol teori



Şekil 2.6. Hümkik asitin vermicompost prosesi sonucu olabilecek oluşum yolları

Göl tortusundaki çoğu hümik madde yosunların kalıntıları sonucu oluşmuştur. Fakat gölü besleyen sular tarafından karasal bitki kalıntılarının getirilmesi sonucu da hümik maddeler oluşur [Ishiwatari, 1985].

Deniz suyunda bulunan hümik maddelerin ise, yosunlardan açığa çıkan serbest radikal çapraz bağlı doymamış yağlardan oluştuğu tahmin edilmektedir [Harvey ve Boran, 1985].

2.4.2. Hümik maddelerin bozulması

Hümik maddeler refrakter özelliğe sahiptir ve bozulmaya karşı dirençlidirler. Kimyasal ve fiziksel heterojenlikleri bozulmaya sebep olan enzimlerin çalışmasını engeller [MacCarthy ve Rice, 1991]. Hümik maddelerin kümelenmesi veya metaller ile (özellikle Al^{+3}) kompleksler oluşturması bozulmasını daha da zorlaştırmaktadır [McKeague ve ark., 1986]. Ancak bunlara rağmen bozulma gerçekleşir. Birkaç mikroorganizma türü topraktaki hümik maddeleri tüketme yeteneğine sahiptir.

Hümik maddelerce zengin göllerde, bakteriyoplanktonlar tarafından hümik maddelerin dönüştürülmesi önemli bir prosestir. Bu sayede biyolojik dirence sahip olan hümik maddeler fotokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulurlar ve düşük molekül ağırlıklı biyolojik olarak kararsız (dirençsiz) organik ürünleri oluştururlar [Jones, 1992].

2.5. Hümik Maddelerin Doğadaki Dağılımı

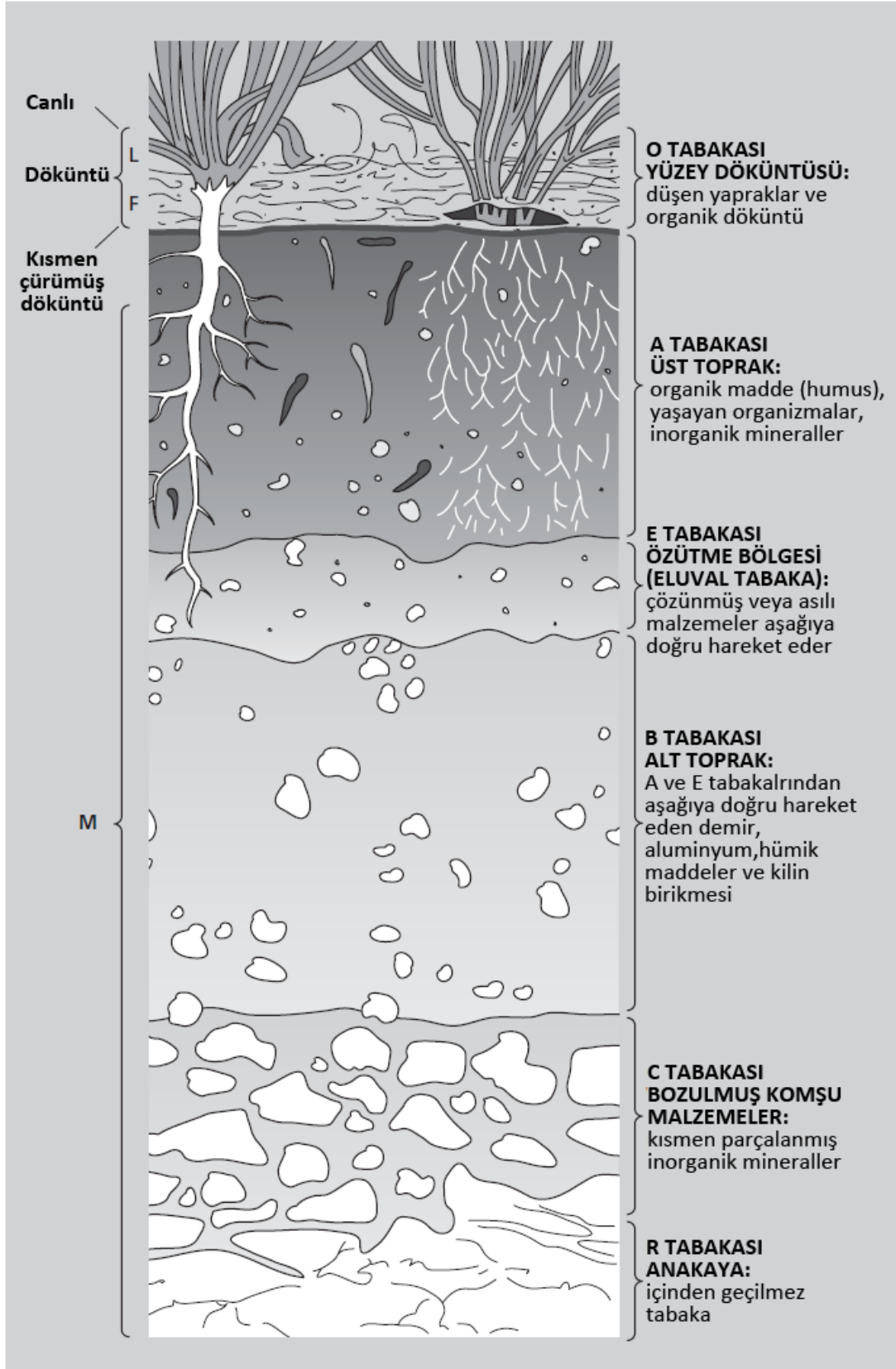
Hümik maddelerin dağılımı toprak ekosistemi ve iklimsel şartlar ile sınırlı değildir. Öncelikle yalnızca topraklarda olduğu düşünülmüştür. Hümik maddelerin Dünya yüzeyinde hala en yaygın bulunan organik karbon içeren malzemeler olduğu varsayılmaktadır. Toprakların dışında, akarsularda, göllerde ve okyanuslarda, okyanusların köpüğünde ve tortusunda, tropik bölgelerden arktik bölgelere kadar birçok yerde hümik maddeler bulunur. Hümik maddeler, turba, linyit veya leonardit, kömür ve bitümlü şistlerin devasa rezervlerinde ana bileşendir ve Dünya'da pek çok

yerde birikmişlerdir. Jeo-kimyacılar, hümik maddeler açısından bitümlü şistlerin en fazla rezerve sahip olduğunu düşünmektedirler [Swain, 1975].

Doğadaki hümik maddelerin çoğu doğal sentez ürünleri olmasına rağmen, bir kısım hümik maddelerin insan kaynaklı oluştukları varsayılmaktadır. Bunlar kirletilmiş su yataklarında, drenaj çukurlarında, lağım göletlerinde ve atıksu birikintilerinde bulunmaktadır. Özellikle Avrupa gibi Eski Dünya topraklarında, insan kaynaklı oluşan hümik maddeler, liman veya şehir humusu isimleriyle anılmaya başlanmıştır [Ciéslewicz ve ark., 1996]. Kuşkusuz, insan kaynaklı hümik maddeler, eski çağlardan beri medeni hayatın yaşandığı coğrafyalarda diğer yerlere göre, asırlardır biriken organik atıklar nedeniyle daha fazla bulunmaktadır.

2.5.1. Topraktaki hümik maddeler

Hümik maddeler humus içerisindeki temel yapı taşları olduğundan her türlü toprak içerisinde bulunabilirler. İklim ve bitki örtüsüne göre yapılarında değişiklik gösterebilirler de, deniz seviyesinden dağların zirvesine; tropikal iklimlerden kutup iklimlerine kadar pek çok yerde bulunurlar. Diğer bir yandan nemli bölge topraklarından kurak bölge topraklarına kadar pek çok farklı koşulda bulunmaktadırlar.



Şekil 2.7. Toprağın tabakaları [Andrews ve ark., 2004]

Hümik maddeler oprak içerisindeki A, E ve B tabakalarında bulunmaktadır. A tabakasında bitkiler için kullanılmakta olan humus bulunmaktadır. Humus içerisindeki hümik maddeler, E tabakasında çözünmüş veya asılı halde aşağıya yani B tabakasına doğru hareket eder ve B tabakasında birikirler. Kılıç ve Sayar, çalışmalarında toprak yüzeyinden derinlere inildikçe hümik asit ve hümin miktarlarının azaldığını, fülvik asit miktarının ise arttığını belirtmişlerdir [Kılıç ve Sayar, 2006]. Andrews ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanan toprağın tabakaları ve bu tabakaların açıklamaları Şekil 2.7’de gösterilmektedir [Andrews ve ark., 2004].

Mollisol tipi topraklar yarı-nemli bölgelerde bitki örtüsünün hemen altındaki topraklardır ve yüksek organik madde içerikleri ile ünlüdürler. İçerik olarak % 5-6’dan fazla organik karbon içerirler [Stevenson, 1994]. Bu değer yaklaşık olarak % 9-10 organik maddeye eşdeğerdir ve bu değer yarısı kadar da hümik madde içerdiği tahmin edilmektedir. İçerdiği hümik asit miktarı fülvik asit miktarından biraz fazladır ve fülvik asit / hümik asit oranı genellikle 0,9 ile 0,6 arasında değişir [Tan, 1978]. Mollisol tipi topraklardaki hümik maddeler genellikle Ca-fülvat ve Ca-hümat biçimindedirler.

Bir başka yüksek hümik madde içerikli toprak türü kutup bölgelerinin nemli kısımlarında bulunan andosoldur [Arnolds ve ark., 1995; Tan, 1984; Theng, 1980]. İçerdiği hümik madde kompozisyonu ve tipi bakımından mollisol tipi topraklardakinden farklıdır. Fülvik asit içeriği içerdiği toplam hümik maddenin yarısından fazladır. Bu fark andosol toprakların mollisol tipi topraklar ile arasındaki en keskin ayrımdır. Fülvik asit / hümik asit oranı genellikle 4,0 ile 1,0 arasında değişmektedir [Tan, 1965; Tan, 1964]. Andosol topraklardaki hümik maddeler genellikle alüminyum ve alüminyum silikat ile bağlı biçimdedirler.

Bir diğer yüksek hümik madde içerikli toprak türü ise spodosoldur. Spodosol, toprağın B_h tabakasında veya spodik tabakalarda bulunmaktadır [Tan, 2003]. B_h tabakası toprak biliminde, B tabakasında birikmiş olan organik maddeyi temsil etmektedir [Chesworth, 2006]. Mollisol ve andosol tipi topraktan farkı, bulunduğu

tabakadır. Mollisol ve andosol A tabakasında bulunur ve sadece humus içerisindeki hümik maddeyi içerir. Spodosol'un içinde olduğu B tabakası ise, A tabakasından daha kalındır ve yüklü miktarda depolanmış hümik madde içerir. Bu yüzden Amerika'nın Florida eyaletinde olduğu gibi kurumsal hümat üretimi için güzel bir kaynaktır [Lobartini ve ark., 1992; Burdick, 1965]. Spodosol kaynaklı hümik maddeler Kanada'da araştırmacılar tarafından oldukça ilgi çekici bulunmuştur fakat özellikleri bakımından diğer hümik maddeler ile pek farkı yoktur [Schnitzer ve Khan, 1972; Schnitzer, 1976]. Deneysel çalışmalara göre fülvik asit / hümik asit oranı spodosol tipi topraklar için 0,13 olarak belirlenmiştir ve bu içerdiği hümik asit miktarının fülvik asit miktarından yaklaşık 10 kat fazla olduğunu göstermektedir [Lobartini ve ark., 1991]. Florida'da bulunan Unicamp şirketi hammadde olarak spodosol toprağı kullanarak % 91,3 hümik asit ve % 8,7 fülvik asit içeren hümat üretimi yapmaktadır [Tan ve ark., 1988]. Spodosol toprakları oldukça asidik özelliktedir ve bu ortam demir ve alüminyumun dağılmasını sağlar. Bu sebeple, toprak içerisinde hümik maddeler çoğunlukla Fe-hümat ve Al-hümat veya Fe-fülvat ve Al-fülvat yapısındadır.

Diğer hümik madde içeren toprak türleri ultisol ve oksisol tipi topraklardır. Bu topraklarda bozulma hızının yavaş olması nedeniyle genellikle az organik madde ihtiva ederler. Nemli bölgelerde bulunan oksisol tipi topraklar, genellikle % 1'in altında organik karbon içerirler. Bu topraklarda fülvik asit hümik asitten daha fazla bulunur ve Fe- ve Al- hümat veya fülvat formundadır [Tan, 1978].

En düşük organik madde içeriğı kurak çöl iklimlerinde bulunan aridisol tipi topraklardadır. Bunun sebebi kurak topraklarda, su, biyokütle yapısı ve bozulma reaksiyonlarının oldukça sınırlı olmasıdır.

Doğası gereğı, organik topraklar % 80'den fazla organik madde ve % 20'den az mineral madde içerirler [Brady ve Weil, 1996]. Daha karmaşık bir tabirle, toprak sınıflandırmalarına göre, organik topraklar, % 18'den fazla organik karbon içermeli ve % 60'tan fazlası kil ile beraber veya % 12'den fazlası kilden bağımsız olmalıdır [Soil Survey Staff, 1990].

2.5.2. Sulak alanlardaki hümik maddeler

Önceki bölümde bahsedilen topraklar, iyi şekilde suyu süzölmüş şekilde doğada bulunmaktadır. Bu nedenle, aerobik şartlar altına hızlı bir bozulma prosesi meydana gelmektedir. Fakat, bataklıklar gibi toprak içerisinde zayıf bir su akıntısı mevcut ise, anaerobik bozulma meydana gelir. Oksijenin eksikliğinde, bozulma prosesi çok yavaş gerçekleşir ve tamamlanamaz. Bu durumda toprak içerisinde yüksek miktarda organik madde birikir. Sulak alan topraklarındaki ve bazı göl alanları, ötrofik yapıdadır [Tan, 2003]. Ötrofik yapı terimi, ortamda bol besin maddesi bulunması sebebiyle yüksek miktarda fotosentez yapılan yerleri tanımlamaktadır [Killops ve Killops 2005]. Ötrofik yapı, bitkilerin aşırı büyümesine olanak sağlar. Bitkilerdeki aşırı büyüme sayesinde aşırı miktarda ölü organik kalıntı meydana çıkar. Kısmen bozulmuş organik madde bataklıkların, turbanın ve bataklık çamurunun oluşmasını sağlar. Bunlar kömürün ve nihayetinde fosil yakıtların öncüsüdürler [Hatcher ve ark., 1985].

Turba rezervleri, iklimsel şartlar ile sınırlı değildir. Yüksek miktarda biyokütle ve organik bozulma olan her yerde bulunurlar. 1972’de düzenlenen Uluslararası Hümik Maddeler Tolantısı’nda Povoledo ve Golterman, turbaların önemli bir hümik madde kaynağı olduğunun altını çizmişlerdir [Povoledo ve Golterman, 1975]. Avrupa ve Kanada’da turba olarak, Amerika’da ise histosol olarak adlandırılan bu organik karbon rezervlerinin, dünya çapında 500 milyon hektar alana yayıldığı düşünülmektedir [Mathur ve Farnham, 1985] ve bitümlü şistlerde ise sadece organik karbon miktarının bu değerden fazla olduğuna inanılmaktadır. Swain bir çalışmasında, dünyanın yüzeyindeki toplam organik karbon rezervinin 19×10^{15} ton olduğunu ve bunun çoğunun (18×10^{15} ton) bitümlü şistlerde depolandığını belirtmiştir [Swain, 1975].

Pek çok araştırma turbaların yüklü miktarda hümik asit içerdiğini göstermektedir [Zelazny ve Carlisle, 1974; Kononova, 1966], fakat nadiren turbadaki hümik maddenin çoğunun fülvik asitten oluştuğu da rapor edilmiştir [Schnitzer, 1967]. Hümik asit içeriği turbadan bataklık toprağına gidildikçe artmaktadır. Bataklık

toprağındaki hümik maddenin çoğu hümik asit formundadır [Preston ve ark. 1981]. Turbadan elde edilen hümik asitlerin elementel kompozisyonları, spektral karakteristikleri ve diğer kimyasal özellikleri mineral topraklardan elde edilenler ile benzerdir [Mathur ve Farnham, 1985]. Fakat, önceden bahsedildiği üzere, turbadaki hümik maddeler anaerobik ortamda, mineral topraklardaki hümik maddeler ise aerobik ortamda oluşmaktadır.

2.5.3. Su ortamındaki hümik maddeler

Hümik maddelerin yalnızca topraklarda bulunmadığı bilinen bir gerçektir. Akarsularda, göllerde, okyanuslarda ve onların dibindeki topraklarda da bulunabilirler. Bu hümik maddeler, yeraltı sularının özelliklerini etkilemekte ve sulardaki organik karbon döngüsünde önemli rol oynamaktadırlar. Çözünmüş organik karbon veya çözünmüş organik maddenin içerisinde dağılmış durumdadırlar. Aiken, bu maddeleri iki gruba ayırmıştır: Hidrofilik ve hidrofobik gruplar [Aiken, 1985]. Her iki grup da asidik, bazik ve nötral olmak üzere üçer alt gruba ayrılabilir. Hümik maddeler daha çok çözünmüş organik karbonun asidik hidrofobik fraksiyonunda bulunurlar. Yeraltı sularında 20 µg/L ve yüzey sularında ise 30 µg/L'den yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar [Thurman ve Malcolm, 1981]. Amerika'da yapılan bir çalışmaya göre farklı göllerden alınan numuneler içindeki çözünmüş organik karbonun % 80'i hümik maddelerden oluşmaktadır [Steinberg ve Muenster, 1985]. Nehirlerin, göllerin ve denizlerin oluşturdukları köpüklerde kendi sularında bulunan hümik maddenin 10 – 20 kat daha fazlasının bulunduğu ve köpük içerisindeki çözünmüş organik karbonun ağırlıkça % 90'ının hümik maddelerden oluştuğu belirlenmiştir [Mills ve ark., 1996]. Çözünmüş organik madde ihtiva eden suların rengi biraz koyu ve sarı olabilir. Özellikle yağmur yağdıktan sonra bataklıklardan akan fazla sular barındırdıkları organik madde nedeniyle koyu renklidir.

İlk defa Kalle tarafından *gelbstoff* (Almanca, sarı malzeme) ve daha sonra Shapiro tarafından sarı organik asitler olarak tanımlanan çözünmüş organik madde, yıllar geçtikçe araştırmacıların daha fazla ilgisini çekmiştir [Kalle, 1938; Shapiro, 1975].

Özellikle içme sularının renkli bileşenler tarafından insan sağlığına zararlı hale gelmesi korkusu nedeniyle pek çok kimyager ve hidrolog bu konuda çalışmalar yapmıştır [Bellar ve ark., 1974; Aiken, 1985]. Lamar, çalışmalarında sarı renkli bu organik maddelerin polimerik hidroksi karboksil asitler olduğunu iddia etmiştir [Lamar, 1968]. Beck ve çalışma arkadaşları ise bu tezi biraz daha ileriye götürerek, spektral özelliklerinin fülvik asite oldukça benzer olduğunu ispatlamışlardır [Beck ve ark., 1974]. Tan ve çalışma arkadaşları, sudaki koyu rengin sebebinin hümik maddeler olduğunu tespit etmiştir [Tan ve ark., 1990]. Yine Tan ve çalışma arkadaşları, Satilla ve Ohopee göllerinden aldıkları numunelerde fülvik asit / hümik asit oranını 2,6 olarak belirlemişlerdir [Tan ve ark., 1991]. Bu veri, su ortamındaki hümik maddelerde fülvik asitin baskın olduğunu ve hümik asitten yaklaşık 2 kat daha fazla bulunduğunu göstermektedir.

Su ortamındaki hümik maddelerin doğası ile ilgili farklı görüşler vardır. Araştırmacıların bir kısmı bu maddelerin topraktaki hümik maddeler ile yakın olduğunu düşünmektedir [Stevenson, 1982; Beck ve ark., 1974; Shapiro, 1975; Black ve Christmas, 1963]. Ayrıca bu düşünceye sahip araştırmacılar, su ortamındaki hümik maddeler ile topraktaki hümik maddelerin kimyasal özelliklerinin benzer olduğunu belirtmişlerdir [Mayer, 1985; Steinberg ve Muenster, 1985]. Fakat, diğer araştırmacılar ise bu hümik maddelerin topraktaki hümik maddeler ile farklı olduğuna inanmaktadır [Malcolm, 1985]. Bir diğer olası görüş ise, bazı akıntılarda bulunan hümik maddelerin toprak kaynaklı, bazılarının ise göl ve akarsu kaynaklı ve anaerobik ortamda oluştuğu üzerinedir [Jackson, 1975]. Bu konu, su ortamındaki hümik maddeleri, kendiliğinden oluşan ve alloktan olmak üzere ikiye ayırmıştır. Kendiliğinden oluşan hümik maddeler, doğal su organizmaları tarafından oluşturulur, fakat alloktan hümik maddeler, toprak kaynaklıdır. Büyük göllerde ve okyanuslarda kendiliğinden oluşan hümik maddeler bulunmaktadır fakat, onların kıyılarında ve sahillerinde toprak kaynaklı alloktan hümik maddeler bulunur. Okyanuslarda bulunan *gelbstoff* (Almanca, sarı malzeme), ölü planktonlardan türemektedir [Kalle, 1966]. Ishiwatari, plankton hücrelerinden oluşan hümik maddelerin göl tabanına inildikçe yapısal değişiklikler geçirdiğini ve burada depolandığını belirtmiştir

[Ishiwatari, 1985]. Zaman içerisinde göl tabanında gömülen hümik ve fülvik asitler burada yavaşça hümüne dönüşmektedir.

2.5.4. Jeolojik birikimlerde hümik maddeler

Leonardit, linyit, kömür, bitümlü şist ve fosil yakıtlar gibi bir çok jeolojik birikimde hümik maddelerin varlığı bilinmektedir. Yüksek kalitedeki linyitler veya leonarditler % 80 – 90'lara varan hümik madde içeriğine sahiptirler. Ticari amaçlı kullanılan linyitler ortalama % 60 – 70 arasında hümik madde içerirler [Stevenson, 1986].

Önceki bölümlerde bataklık çamurlarının zaman içerisinde turbaya dönüşmesi ve nihayetinde fosil yakıtlara gidildiğinden bahsedilmişti. Bu dönüşüm prosesine jeo-kimyacıları tarafından diyajenez [Hatcher ve ark., 1985] fakat, toprak bilimciler tarafından metamorfizm adı verilir ve bu dönüşümün mümkün olması için yüksek basınç ve sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır [Miller ve Gardiner, 1998; Tan, 2000]. Turbanın kömüre dönüşmesi esnasında, hümik asitin büyük değişiklikler geçirdiğine inanılır. Van Krevelen ve Stach tarafından ortaya atılan teoriye göre, turbanın kondenzasyon prosesi ile linyite veya subbitümlü kömüre dönüşmesinde, hümik asit hümüne dönüşür [Van Krevelen, 1963; Stach, 1975]. Kimya biliminde kondenzasyon reaksiyonu polimerizasyon olarak bilinmektedir. Bitümlü kömürden taş kömürüne ve nihayetinde grafitte gidildikçe hümin miktarı artar.

Polimerleşme teorisine göre linyit ve kömür rezervleri hümince zengindir. Kömürleşme arttıkça, kaynağın alkali çözücülerde çözünürlüğü azalmaktadır [Hatcher ve ark. 1985]. Kömür kalitesi arttıkça, içerdiği hümik ve fülvik asit miktarlarının azaldığı görülmektedir. Fakat son zamanlardaki çalışmalar bu kanıyı onaylamamaktadır. Analiz sonuçlarına göre ticari amaçlı kullanılan linyitlerde çok yüksek oranlarda hümik asit bulunabilmektedir. Bu tür kaynaklarda hümik asit içeriği yüksek olurken, fülvik asit içeriği düşük olmaktadır. Fülvik asit miktarının az olmasının sebebi henüz bilinmemektedir [Tan, 2003]. Öngörülebilir sebep, fülvik asitlerin polimerleşerek hümik asitleri oluşturduğudur.

Jeo-kimyacılar tarafından ortaya atılan teorilere göre, yaklaşık 4700 milyon yıllık kayalar hümik asit içerebilmektedir [Swain, 1975]. Bu tür hümik maddelere, Stevenson tarafından jeolojik hümik maddeler, veya daha iyi bir tanım olan paleontolojik hümik maddeler denilmektedir [Stevenson, 1994].

2.5.5. Tarımsal, endüstriyel ve kentsel atıklarda hümik maddeler

Günümüzdeki modern hayatta tarımsal, endüstriyel ve diğer işlemler kaynaklı yüksek miktarda atık üretilmektedir. Bunların bir kısmı inorganik, bir kısmı ise organikdir. Geleneksel olarak, toprak bütün bu atıkların atık sahasıdır. Tarih öncesi zamanlardan beri insanların atıkları olmaktadır fakat, o zamanlarda çevre kirliliği yaratacak düzeyde olmaması nedeniyle her hangi bir tehlike arz etmemekte idi. İnsan nüfusu arttıkça, endüstri ve tarım devrimleri ile yeni kirleticiler ve yüksek miktarda atık üretilmeye başlandı. Bu atık birikimi sonucunda 1970'li yıllarda çevre kalitesinin düştüğü belirtildi ve yeni atık bertarafı metodları geliştirildi. Günümüzde, organik atıklar yakılıyor, tarımsal amaçlı tekrar kullanılıyor veya denizin altında depolanıyor.

Tarlalarda gübre olarak kullanımı dışında kümes atıkları çok kıymetli hümik madde kaynaklarıdır. Suda çözünebilen fraksiyonu fülvik asit ile benzer özellikler göstermektedir [Tan ve ark., 1975; 1971]. Her yıl yüksek miktarda kümes atığı ortaya çıkmaktadır, hümik asit kaynağı olarak, yüksek atık miktarı sebebiyle, linyit veya turba ile kıyaslanabilir.

Bir başka hümik madde içeren atık tipi ise kanalizasyon atıklarıdır ve kümes atıklarından daha da fazla miktarda üretilmektedir. Metalleri şelatlama özelliğinden ötürü fülvik asit üretimi için bu kaynak 1970-1980 yılları arasında araştırılmıştır [Sposito ve ark., 1978; 1981]. NaOH ile ekstraksiyonu sonucunda hümik ve fülvik asite benzer özelliklerde ürünler elde edilmiştir [Tan ve ark., 1971]. Kanalizasyon atıklarından elde edilen fülvik asitin topraktan elde edilen fülvik asit ile kompleksleştirme kapasitelerinin birbirine yakın olduğu saptanmıştır [Senesi ve Sposito, 1984].

Bir diğerk insan yapımı hümik madde kaynağı mandıralardaki büyükbaş hayvan atıklarıdır. Yalnızca Teksas'da hayvansal atık miktarı yıllık 120 milyon tona ulaşmaktadır [Ivins, 2001]. Türkiye'de ise günümüzde hayvansal atık miktarı yıllık 150 milyon tona ulaşmaktadır [Kaya ve ark., 2009]. Bu yüksek miktarda hayvansal atık olası bir fülvik asit kaynağıdır. Yiyecek işleme tesisleri bir başka hümik madde kaynağıdır. Özellikle fermentasyon ve dekompozisyon aşamaları nedeniyle bira üretimi, hümik ve fülvik asit için potansiyel bir kaynaktır [Tan, 2003].

2.6. Hümik Maddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.6.1. Elementel kompozisyonları

Hümik maddeler, elementel kompozisyonları bakımından incelendiğinde maddenin türü, dekompozisyon indeksi ve iç oksitlenme değeri belirlenebilir. Pek çok araştırmacı referans olarak aldıkları veya kendi yöntemleri ile ürettikleri hümik maddelerin elementel kompozisyonlarını incelemiştir. Hümik maddelerin elementel kompozisyonları, kaynağın çeşitliliği, hümik maddenin doğal oluşma zamanı, izolasyon metodu ve deneysel hatalara bağlı olarak doğrudan etkilenmektedir. Buna rağmen maddenin türü elementel kompozisyonuna bakılarak genel olarak anlaşılabilir [Orlov, 1985].

Tan tarafından hümik maddelerin ve bazı hammaddelerin ağırlıkça elementel kompozisyonlarını gösteren bir literatür derlemesi yapılmıştır. Bu derlemede tropik bölge toprakları, ılıman bölge toprakları, jeolojik birikimler ve sulu ortamlarda oluşan hümik ve fülvik asitler görülmektedir. Tan tarafından hazırlanan derleme Çizelge 2.6'da verilmiştir [Tan, 2003].

Çizelge 2.6. Farklı kaynaklardan üretilen hümik maddelerin ağırlıkça elementel kompozisyonları

	C	H	O	N	S	C/N
	----- ağırlıkça % -----					
<u>Tropik Bölge Toprakları</u>						
HA-Alfisol	52,3	5,2	37,2	3,6	*	14,5
HA-Andosol	58,5	3,9	34,8	3,8	0,3	15,4
HA-Oksisol	54,5	4,4	38,0	3,1	*	17,5
FA-Andosol	48,9	4,3	44,5	2,3	*	21,3
<u>Ilıman Bölge Toprakları</u>						
HA-Alfisol	56,8	5,0	33,6	4,6	*	12,3
HA-Aridisol	54,5	4,1	36,4	5,0	*	10,9
HA-Histosol	58,7	5,0	32,9	3,4	*	17,3
HA-İnseptisol	51,4	5,4	39,1	4,1	*	12,5
HA-Mollisol	53,7	4,3	36,3	3,7	*	14,5
HA-Spodosol	53,1	4,9	39,2	3,5	0,4	15,2
HA-Ultisol	50,5	5,2	40,0	3,9	0,5	12,9
FA-İnseptisol	47,9	5,2	44,3	2,6	*	18,4
FA-Mollisol	41,6	4,0	51,9	1,1	*	37,8
FA-Spodosol	50,6	4,0	44,1	1,8	0,3	28,1
FA-Ultisol	45,1	4,5	48,0	2,2	0,3	20,5
<u>Jeolojik Birikimler</u>						
Linyit	52,6	2,8	31,8	2,0	0,7	26,3
HA-Linyit	57,4	3,9	36,8	1,2	0,8	47,8
FA-Linyit	46,4	4,4	45,8	1,5	0,6	30,9
<u>Nehirler ve Bataklıklar</u>						
HA-akuatik	49,6	4,8	43,5	2,1	*	23,6
FA-akuatik	50,8	4,3	43,1	1,6	*	37,8
<u>Merck</u>						
HA-yapay	59,8	4,8	33,6	1,8	*	33,2
Referans Hümik Asit	56,2	4,7	35,5	3,2	0,8	17,6
Turba	55,5	5,4	33,1	3,0	*	18,5
Bitki Kalıntısı	49,6	6,3	41,6	2,5	*	19,8

* Ölçülmemiştir.

Referanslar: Lobartini ve ark. (1997; 1992; 1991); Tan ve ark. (2000); Kumada (1987); Thurman ve Malcolm (1981); Orlov (1985); Steelink (1985); Schnitzer ve ark. (1991); Schnitzer ve Khan (1972); Cranwell ve Hayworth (1975); Tan ve Van Schuylenborgh (1959).

Ağırlıkça yüzde bazında çalışmalar jeologlara hümik madde kaynağının dekompozisyon derecesini tahmin etme imkanı sunar. Bunun için, ağırlıkça C / N oranına bakılmaktadır. Bu oran, baklagillerde 13 ile 20 arasında, mısır sapında 40, tahıllarda 80 civarında, talaşta ise 500 ile 800 arasındadır [Brady, 1990; Miller ve Gardiner, 1998]. C/N oranının düşük olması madde üzerindeki karbon ve azot çevrimlerinin ve dekompozisyonun ilerlediğini, dolayısıyla da hümik maddelerin oluştuğunu göstermektedir. Çoğu toprakta C/N oranı 10 ile 15 arasındadır. Hümik asitlere göre fülvik asitlerin C/N oranları daha yüksektir. Bu iki hümik madde türünün karbon içerikleri birbirlerine çok yakındır ancak, fülvik asit hümik asite göre daha az azot içermektedir. Fülvik asitlerin polimerleşerek zaman içerisinde hümik asitleri meydana getirirken, ne kompozisyonlarının, ne de C/N oranlarının değiştiği düşünülmektedir. Ancak hümik asit oluştuktan sonra azotlu bileşikler ile diğer reaksiyonlar, etkileşimler, adsorpsiyon ve şelatlama nedenleri ile azot oranının arttığı düşünülmektedir [Tan, 2003].

Benzer bir derleme çalışması Tipping tarafından yapılmıştır. Bu derlemede hümik maddeleri kaynaklarına göre sınıflandırıp ortalama ağırlıkça elementel kompozisyonları verilmiştir. Tipping tarafından hazırlanan derleme Çizelge 2.7'de verilmiştir [Tipping, 2004].

Çizelge 2.7. Hümik maddelerin farklı kaynaklara göre sınıflandırılmış ortalama ağırlıkça elementel kompozisyonları

Hümik Madde	n	C	H	O	N	S
Toprak HA	Çok	52,8 – 58,7	2,2 – 6,2	32,8 – 38,3	0,8 – 4,3	0,1 – 1,5
Toprak FA	Çok	40,7 – 50,7	2,8 – 7,0	39,7 – 49,8	0,9 – 2,3	0,1 – 2,6
Yeraltı Suyu HA	5	65,5	5,2	24,8	2,4	1,0
Yeraltı Suyu FA	5	60,4	6,0	32,0	0,9	0,7
Deniz Suyu FA	1	51,8	7,0	37,7	6,6	0,5
Nehir Suyu HA	15	52,2	4,9	41,7	2,1	-
Nehir Suyu FA	15	52,7	5,1	40,9	1,1	0,6
Göl Suyu FA	3	54,8	5,5	41,1	1,4	1,1
Toprak Hümin	2	55,9	5,8	32,8	4,9	-
Turba Hümin	2	56,3	5,1	36,5	2,1	-
Deniz Hümin	2	56,2	7,0	31,7	5,2	-

n: Analiz yapılan numune sayısını belirtmektedir.

Referanslar: Steelink (1985); Thurman (1985); Hatcher ve ark. (1985).

Çizelge 2.6 ve 2.7 incelendiğinde, karbon içeriğinin neredeyse bütün hümik maddelerde % 50 'nin üzerinde olduğu görülmektedir, yalnızca bir kaç fülvik asit türünde bu değer % 50'nin altındadır. Hidrojen içeriği, deniz kaynaklı hümik maddeler dışında % 5 civarındadır, fakat deniz kaynaklı hümik maddelerin alifatik doğasından ötürü hidrojen yüzdesi biraz daha yüksektir. Oksijen içeriği hümik asitte % 30 – 40 arasında, fülvik asitte ise % 40 – 50 arasındadır.

Bazı araştırmacılar elementel kompozisyonları ağırlıkça yüzde bazında incelemiştir. Ancak bazı araştırmacılar ise, bu türlü incelemenin hümik maddelerin moleküler yapısını belirlemede hataya düşürücü olduğunu düşünmüştür. Bu nedenle, hümik maddelerin elementel kompozisyonları incelenirken molar yüzde cinsinden incelenmesini daha faydalı bulmuşlardır [Ciéslewicz ve ark., 1997; Debska, 1997]. Orlov, molar yüzde cinsinden incelediği elementel kompozisyonlar ile hümik maddelerin moleküler ağırlıklarını ve formüllerini belirlemiştir [Orlov, 1985]. Böylece hümik asiti % 40-42 ve % 37-38 karbon içeren iki sınıfa ayırmıştır. Çizelge

2.6'da ağırlıkça yüzdeleri verilen örneklerin molar yüzdeleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Farklı kaynaklardan üretilen hümik maddelerin molar elementel kompozisyonları

	C	H	O	N	ω
	----- molar % -----				
<u>Tropik Bölge Toprakları</u>					
HA-Alfisol	35,9	42,8	19,2	2,1	0,053
HA-Andosol	43,4	34,8	19,4	2,4	0,258
HA-Oksisol	39,4	38,1	20,6	1,9	0,223
FA-Andosol	36,0	38,0	24,6	1,4	0,428
<u>Ilıman Bölge Toprakları</u>					
HA-Alfisol	38,9	41,1	17,3	2,7	0,041
HA-Aridisol	40,3	36,4	20,2	3,1	0,330
HA-Histosol	40,1	41,0	16,9	2,0	-0,080
HA-İnseptisol	34,5	43,5	19,7	2,4	0,090
HA-Mollisol	39,6	38,0	20,1	2,3	0,230
HA-Spodosol	36,8	40,7	20,4	2,1	0,174
HA-Ultisol	34,5	42,7	20,5	2,3	0,151
FA-İnseptisol	32,9	42,8	22,8	1,5	0,222
FA-Mollisol	32,1	27,1	30,1	0,7	0,785
FA-Spodosol	38,0	36,0	24,8	1,2	0,453
FA-Ultisol	30,9	37,4	30,8	0,9	0,871
<u>Jeolojik Birikimler</u>					
Linyit	47,1	30,1	21,3	1,5	0,361
HA-Linyit	43,2	35,2	20,8	0,8	0,204
FA-Linyit	34,4	39,1	25,5	1,0	0,433
<u>Nehirler ve Bataklıklar</u>					
HA-akuatik	35,0	40,7	23,0	1,3	0,263
FA-akuatik	37,3	37,9	23,8	1,0	0,340
<u>Merck</u>					
HA-yapay	41,5	40,0	17,5	1,0	-0,048
Referans Hümik Asit	39,6	39,7	18,8	1,9	0,091
Turba	37,6	43,9	16,8	1,7	-0,138
Bitki Kalıntısı	29,4	44,7	24,6	1,3	0,286

Çizelge 2.8'de ω sembolü hümik maddelerin iç oksitlenme değerini belirtmektedir. Bu değer, özellikle Avrupa'da, hümik maddelerin diyagenetik değişimi çalışmalarında dikkate alınan bir değerdir. Bir kısım araştırmacı, hümik asitin diyagenetik değişiminin bozulma ve oksitlenme reaksiyonları ile yakından ilişkili olduğunu düşünmektedir. Bu hipotez, Orlov tarafından, bitki kalıntısının bozulması ve hümik asit benzeri maddeleri oluşturması çalışmalarında tartışılmıştır. Bozulma prosesi, yapıda bulunan CH_3 gruplarının kaybolmasına neden olur. Hümik asit, maruz kaldığı sürekli bozulma prosesi nedeniyle, yapıda kısmi oksitlenme gerçekleşir ve hatta CH_3 grupları kaybolmaya başlar. Hümik madde molekülündeki alifatik zincirlerin sayısının ve uzunluğunun artması veya azalması, CH_3 veya CH_2 gruplarının kaybı veya oluşumunda gerçekleşir. Oksijen ve hidrojen atomu sayılarının farkı ile oksitlenme prosesinin derecesi belirlenebilir. Bu fark, birbiri ile göreceli, çeşitli metodlar ile ölçülebilir. En basit metod, Orlov tarafından uyarlanan denklem ile yapılan hesaplamadır [Orlov, 1985].

$$\Delta = 2O - H \quad (2.1)$$

Burada, Δ oksijen ve hidrojen atomları arasında farkı belirtmektedir. O oksijen atomları sayısını ve H ise hidrojen atomları sayısını belirtmektedir. Örneğin su molekülü için Δ değeri sıfıra eşit olmaktadır. Orlov, her bir karbon atomu başına düşen Δ değerini organik maddelerin oksitlenme derecesini hesaplamakta kullanmıştır [Orlov, 1985].

$$\omega = \frac{\Delta}{C} = \frac{2O - H}{C} \quad (2.2)$$

Burada, ω terimi, her karbon atomu başına düşen oksijen ve hidrojen atomları farkıdır. C, ise karbon atomları sayısıdır.

ω teriminin negatif olması durumunda, madde indirgenmiş durumdadır ve hidrojenin fazlasına sahiptir. ω teriminin pozitif olması durumunda ise, madde yükseltgenmiş durumdadır ve oksijenin fazlasına sahiptir. Bu değer, CH_4 ve CO_2 baz alınarak - 4 ile

+ 4 arasında azalıp çoğalabilir. Metan, olabilecek en indirgenmiş ve karbon dioksit ise olabilecek en yükseltgenmiş durumdadır. Bu iki molekül için yapılan hesaplamalar Eş. 2.3 ve Eş. 2.4'te verilmiştir.

$$\text{CH}_4 : \quad \omega = \frac{(0-4)}{1} = -4 \quad (2.3)$$

$$\text{CO}_2 : \quad \omega = \frac{(4-0)}{1} = +4 \quad (2.4)$$

Bazı araştırmacılar tarafından, Orlov'un uyarladığı ifadeye azot atomlarının da eklenebilirliği düşünülmüştür. Bu hipoteze göre oksitlenmenin yanısıra diyagenetik değişimler daha gerçekçi olarak tahmin edilebilecektir [Ciéslewicz ve ark., 1997; Debska, 1997]. Yeniden düzenlenen formül Eş. 2.5'te verilmiştir.

$$\omega = \frac{(2O + 3N) - H}{C} \quad (2.5)$$

Çizelge 2.8'de Eş. 2.5'e göre hesaplanan değerler yer almaktadır.

Hüyük maddelerde incelenen bir diğer parametre ise atomik oranlardır. Farklı atomların birbirine oranları ile hüyük maddeler hakkında daha detaylı varsayımlar yapılabilmektedir. H / C, O / H, O / C ve N / C oranları ile hüyük maddelerin yapısal formülleri ve formül ağırlıkları belirlenebilmektedir. Steelink, atomik oranların hüyük maddenin türünü belirlemede önemli olduğunu savunmuştur [Steelink, 1985]. Çizelge 2.8'deki verilen kullanılarak Çizelge 2.9'da farklı kaynaklardan üretilen hüyük maddelerin atomik oranları verilmiştir. Çizelge 2.10'da ise Sparks tarafından derlenen veriler verilmiştir [Sparks, 2003].

Çizelge 2.9. Farklı kaynaklardan üretilen hümik maddelerin atomik oranları

	H / C	O / H	O / C	N / C
<u>Tropik Bölge Toprakları</u>				
HA-Alfisol	1,192	0,449	0,539	0,058
HA-Andosol	0,802	0,559	0,447	0,055
HA-Oksisol	0,967	0,540	0,523	0,048
FA-Andosol	1,055	0,647	0,683	0,039
<u>Ilıman Bölge Toprakları</u>				
HA-Alfisol	1,121	0,392	0,439	0,071
HA-Aridisol	0,903	0,055	0,501	0,077
HA-Histosol	1,022	0,412	0,421	0,050
HA-İnseptisol	1,352	0,417	0,564	0,069
HA-Mollisol	0,960	0,529	0,508	0,058
HA-Spodosol	1,105	0,501	0,554	0,057
HA-Ultisol	1,237	0,480	0,594	0,067
FA-İnseptisol	1,301	0,533	0,693	0,046
FA-Mollisol	1,155	0,811	0,938	0,022
FA-Spodosol	0,947	0,689	0,653	0,032
FA-Ultisol	1,210	0,824	0,997	0,029
<u>Jeolojik Birikimler</u>				
Linyit	0,639	0,708	0,452	0,032
HA-Linyit	0,815	0,591	0,481	0,019
FA-Linyit	1,136	0,652	0,741	0,029
<u>Nehirler ve Bataklıklar</u>				
HA-akuatik	1,162	0,565	0,657	0,037
FA-akuatik	1,016	0,628	0,638	0,027
<u>Merck</u>				
HA-yapay	0,964	0,438	0,422	0,024
Referans Hümik Asit	1,00	0,474	0,475	0,048
Turba	1,167	0,383	0,447	0,045
Bitki Kalıntısı	1,520	0,550	0,837	0,044

Çizelge 2.10. Farklı referanslardan derlenen hümik madde atomik oranları

	H / C	O / C	N / C	Referans
<u>Toprak Fülvik Asiti</u>				
Birçok numunenin ortalaması	1,4	0,74	0,04	Schitzer ve Khan (1978)
Birçok numunenin ortalaması	0,83	0,70	0,06	Ishiwatari (1975)
Birçok numunenin ortalaması	0,93	0,64	0,03	Malcolm ve ark. (1981)
<u>Toprak Hümik Asiti</u>				
Birçok numunenin ortalaması	1,0	0,48	0,04	Schitzer ve Khan (1978)
Birçok numunenin ortalaması	1,1	0,50	0,02	Ishiwatari (1975)
Nötr topraklar, ortalama	1,1	0,47	0,06	Hatcher (1981)
Aldrich hümik asit	0,8	0,46	0,01	Steelink ve ark. (1989)
Amazon HA / FA	0,97	0,57	0,04	Leenheer (1980)

Hümik maddelerin H / C oranları genellikle 0,90 ile 1,35 arasındadır [Steelink, 1985]. Hümik maddelerde neredeyse her karbon atomu için bir hidrojen atomu karşılık gelmektedir [Orlov, 1985]. Her ne kadar Ishiwatari'ye göre susal hümik maddelerde H / C oranı yüksek olsada Tan'ın derlediği veriler bunun tam tersini göstermektedir [Ishiwatari, 1975; Tan, 2003]. H / C oranının 1,3 'ten yüksek olması hümik olmayan maddeyi göstermektedir [Chen ve ark., 1977]. Çizelge 2.9'daki bitki kalıntısının H / C oranının 1,520 olması bu teoriyi kanıtlamaktadır.

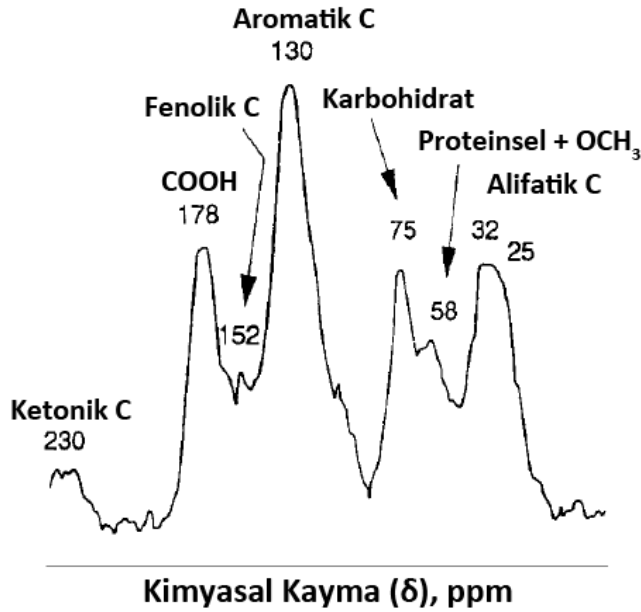
H / C oranının 1'e yakın olması molekülün benzen molekülüne yaklaşması olarak nitelendirilebilir ve yapı benzene yaklaştıkça apolar özellik artacağından dolayı polar olan sudaki çözünürlük azalır. Bu yüzden hümik asit molekülleri 2'nin altındaki hidrojen zengin pH değerlerinde çözünmez iken, fülvik asit molekülleri her pH değerinde çözünür.

Hümik maddelerin O / C oranı, hümik asit veya fülvik asit ayrımının yapılmasında kullanılır [Orlov, 1985; Steelink, 1985]. Hümik asitlerin O / C oranları genellikle 0,421 ile 0,657, fülvik asitlerin ise 0,653 ile 0,997 arasındadır. Bu veriler Steelink'in varsayımını doğrulamaktadır. Steelink'e göre hümik asitlerin O / C oranları ortalama 0,5, fülvik asitlerin ise ortalama 0,7'dir. Bu nedenle en iyi hümik madde belirleme parametresi O / C oranıdır. Steelink'in savunduğunun aksine su ortamlarında bulunan hümik maddelerde hümik asit ve fülvik asit arasındaki fark O / C oranı ile belirlenmemektedir [Steelink, 1985].

O / C oranı gibi N / C oranları ile de hümik maddelerin türünün belirlenmesi mümkündür. Yapılan çalışmalarda N / C oranı hümik asitlerde 0,048 ile 0,077 arasında, fülvik asitlerde ise 0,022 ile 0,046 arasındadır. Sulu ortamlar ve linyit kaynaklı hümik maddelerde N / C oranının düşük olduğu gözlemlenmiştir.

2.6.2. Molekül yapıları

Hümik maddelerin molekül yapıları incelenirken, içerdiği atom grupları ve bu gruplarının nasıl birbiri ile bağlı olduklarına bakılır. Spektroskopik yöntemler ile hümik maddelerin yapıları incelenebilmektedir. Kullanılabilir yöntemlere ve sonuçlara bazı araştırmacılar tarafından değinilmiştir [Aiken ve ark., 1985; Hayes ve ark., 1989; Stevenson, 1994]. Bu araştırmalar dışında, Wilson, Malcolm, Steelink ve çalışma arkadaşları karbon 13 – nükleer manyetik rezonans (¹³C-NMR) uygulamalarına dikkat çekmiştir [Wilson, 1987; Malcolm, 1989; Steelink ve ark., 1989]. ¹³C-NMR spektrumu ile hümik maddeler içerisindeki karbonun neredeyse tamamı tanımlanabilmektedir. Toprak hümik asiti için örnek bir ¹³C-NMR spektrumu Şekil 2.8'de verilmiştir. Burada, toprak hümik asiti içerisindeki organik karbonun, ketonik, karboksil, fenolik, aromatik, karbohidrat, proteinsel ve alifatik gruplar içerisinde bulunduğu görülmektedir.



Şekil 2.8. Toprak hümik asiti için ^{13}C -NMR spektrumu

Malcolm tarafından derlenen hümik maddelerin içerdikleri organik karbonun dağılımı Çizelge 2.11’de verilmiştir [Malcolm, 1990]. Burada verilen karbon içeren altı ana grup neredeyse hümik maddenin içerdiği organik karbonun tamamına yakınına denktir.

Çizelge 2.11. Farklı hümik maddelerdeki organik karbonun yüzde dağılımı

Hümik Madde	<i>n</i>	Doymamış Alifatikler	N-alkil metoksil	Karbohidrat	Aromatik	Karboksil	Ketonik
Toprak HA	8	17 – 30	4 – 9	12 – 18	24 – 42	12 – 18	4 – 7
Toprak FA	1	22	5	20	26	24	4
Akuatik HA	4	23 – 30	5 – 6	9 – 21	29 – 36	14 – 17	6 – 8
Akuatik FA	4	30 – 40	5 – 7	10 – 18	14 – 18	16 – 19	5 – 11

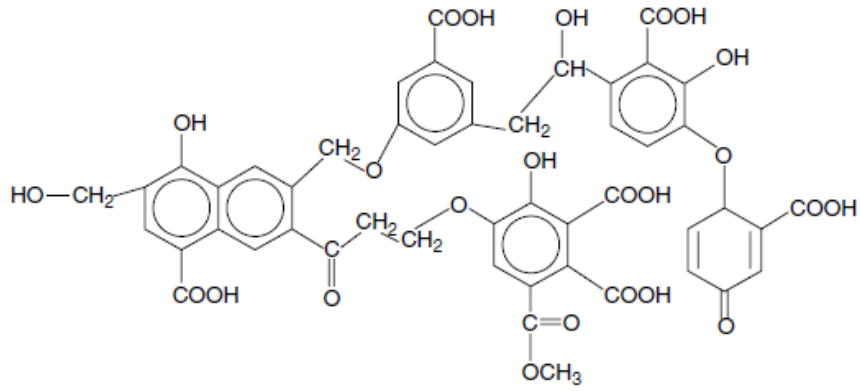
n: Analiz yapılan numune sayısını belirtmektedir.

Hümik maddelerin içerdiği hidrojenin yaklaşık % 80 kadarı karbon atomları, geri kalanı ise oksijen atomları ile bağ yapmış durumdadır. Hümik maddelerde hidrojen atomları, sadece oksijen ile yaptığı bağlarından ayrıldığı durumda en fazla hidrojen

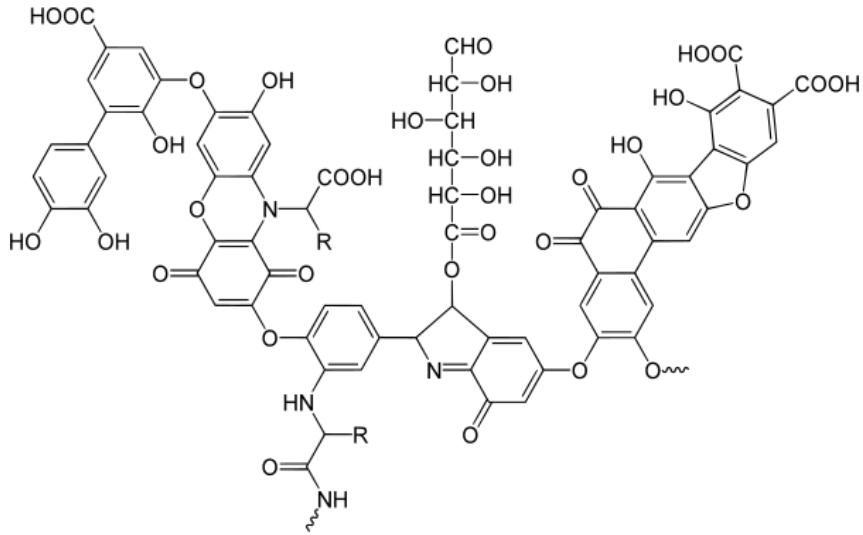
verme eğilimine sahip olur. Bu durumda hümik madde, gram hidrojen başına 10 milieşdeğer gram proton verebilir. Katyonları tutma ve şelatlama durumlarında proton veren gruplar çok önemlidir. Asit-baz titrasyonları, diğer analitik yöntemler, NMR ve kızılötesi (IR) spektrumlar ile hümik maddelerin karboksil ve fenolik –OH içeren zayıf asit gruplarına sahip olduğu görülmektedir. Fülvik asitteki toplam proton veren grup, gram fülvik asit başına 6 – 10 milieşdeğer gram iken, hümik asitte ise gram hümik asit başına 4 – 6 milieşdeğer gramdır [Tipping, 2004].

Hümik maddelerin yapılarındaki azot atomları bazı metallerin kuvvetli bir şekilde bağlanmasında önemli rol oynamaktadır. Azot, asitik ortamda hümik maddelerin hidrolizi sonucunda amonyak, amino asitler ve amino şekerler gibi çeşitli şekillerde yapıdan çıkar. Ancak yapıdaki azotun yaklaşık yarısı asidik hidroliz ile yapıdan kopabilirken, diğer yarısı yapıda kalmaktadır [Schnitzer, 1985; Stevenson, 1994]. Metallerin bağlanmasında etkili bir başka atom ise kükürttür. Kükürt atomları, civa gibi polarize olabilen metallerin bağlanmasında önemli rol oynamaktadır [Tipping, 2004].

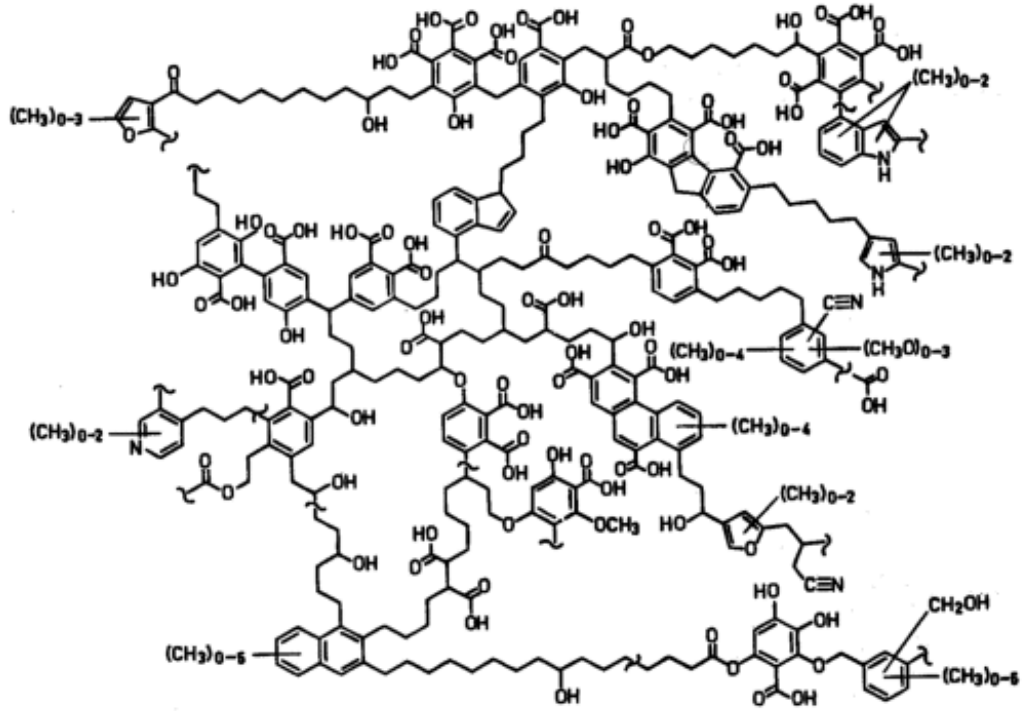
Hümik maddelerin molekül modelleri için pek çok öneri getirilmiştir. Ancak günümüzde halen hümik maddelerin moleküler yapıları bilinmemektedir. Önerilen molekül yapıları iki grupta toplanabilir. Birincisi, hümik maddenin yalnızca fonksiyonel gruplarını içeren ve bu nedenle oldukça basitleştirilmiş modellerdir. Bu modeller arasından, Cornelis tarafından hazırlanan fülvik asit ve Stevenson tarafından hazırlanan hümik asit modelleri günümüzde pek çok otorite tarafından kabul görmüştür ve Şekil 2.9 ile Şekil 2.10'da verilmişlerdir [Cornelis, 2005; Stevenson, 1994]. İkinci grup ise hümik maddelerin içerdiği fonksiyonel grupların yanısıra bu grupların tekrar eden kısımlarınında gösterildiği daha gerçekçi moleküler modellerdir. Bu modeller genellikle karbon sayılarına göre hazırlanmıştır. Önek olarak Şekil 2.11'de Buffle tarafından hazırlanan 300 karbonlu bir fülvik asit molekül modeli verilmiştir [Buffle, 1999].



Şekil 2.9. Fülvik asidin fonksiyonel gruplarını temsil eden molekül modeli



Şekil 2.10. Hümik asidin fonksiyonel gruplarını temsil eden molekül modeli



Şekil 2.11. 300 karbonlu fülvik asit molekül modeli

2.6.3. Spesifik yüzey alanı

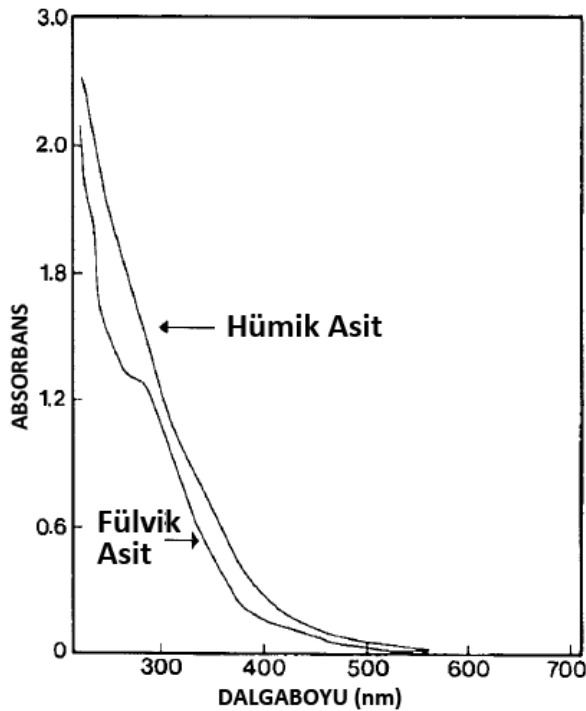
Spesifik yüzey alanı katılar için kullanılan ve birimi m^2/g olan bir niceliktir. Örneğin, $1 \mu\text{m}$ çapa sahip ve $2 \text{ g}/\text{cm}^3$ yoğunluğa sahip bir kürenin spesifik yüzey alanı $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Chiou, azot absorpsiyonuna dayalı BET metodu ile yapmış olduğu çalışmada hümik asit için spesifik yüzey alanını $1 \text{ cm}^2/\text{g}$ belirlemiş ve literatüre geçmiştir [Chiou, 1990]. Ancak daha sonra yapılan çalışmalarda Chiou bile kendi bulgusunu çürütmüştür [Pennel ve Rao, 1992; Chiou ve ark., 1992]. İleriki yıllarda yapılan çalışmalarda molekül ağırlığı 50000 olan hümik asitin spesifik yüzey alanı $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, molekül ağırlığı 1600 olan fülvik asidin ise spesifik yüzey alanı $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir [Tipping, 2004].

2.6.4. Optik özellikleri

Hümik maddeler, ultraviyole-görünür bölge, kızılötesi, karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopileri ile analiz edilebilmektedirler.

Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

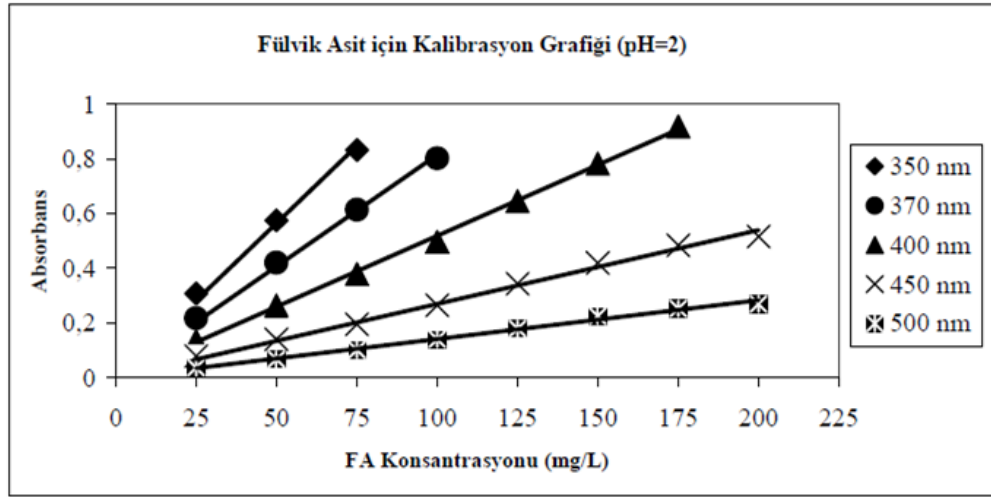
Hümik maddeler ultraviyole ve görünür bölgede ışığı absorplamaktadırlar [MacCarthy ve Rice, 1985; Bloom ve Leenheer, 1989; Stevenson, 1994]. Absorplama miktarı dalgaboyu arttıkça azalmaktadır. Bloom ve Leenheer tarafından hazırlanan, hümik ve fülvik asit için UV-Vis spektroskopi absorpsiyon-dalgaboyu grafiği Şekil 2.12’de verilmiştir [Bloom ve Leenheer, 1989].



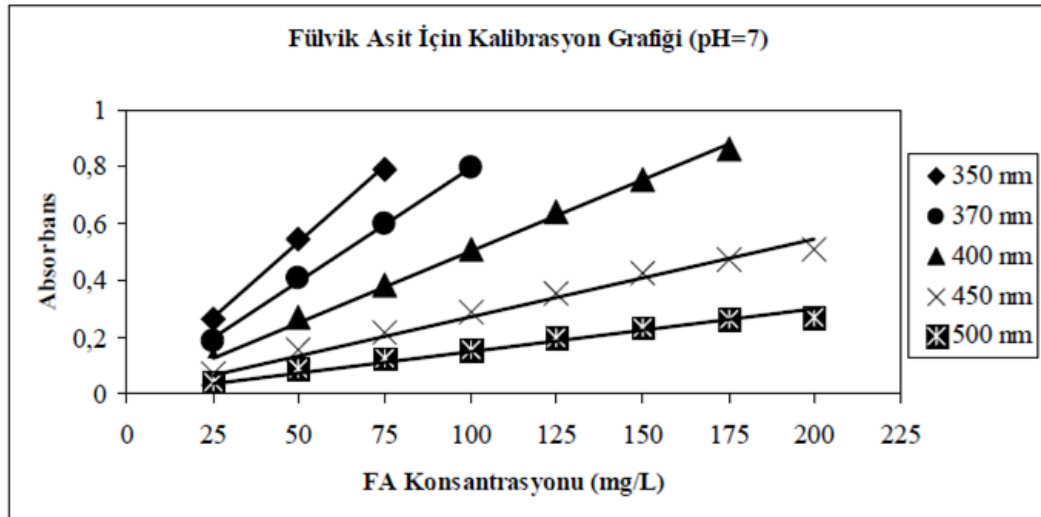
Şekil 2.12. Hümik ve fülvik asit için UV-Vis spektrumu

Zafer ve çalışma arkadaşları, çözelti haldeki fülvik asidin kantitatif analizinin yapılabilmesi için UV-Vis spektroskopisi ile pH 2 ve 7 için kalibrasyon çalışmaları yapmışlardır [Zafer ve ark., 2010]. Bu sayede herhangi bir kaynaktan elde edilen

fülvik asit içerikli çözeltilerdeki fülvik asit miktarı tayin edilebilmektedir. pH 2 değeri için hazırladıkları kalibrasyon grafiği Şekil 2.13’de ve pH 7 değeri için hazırladıkları kalibrasyon grafiği Şekil 2.14’te verilmiştir.



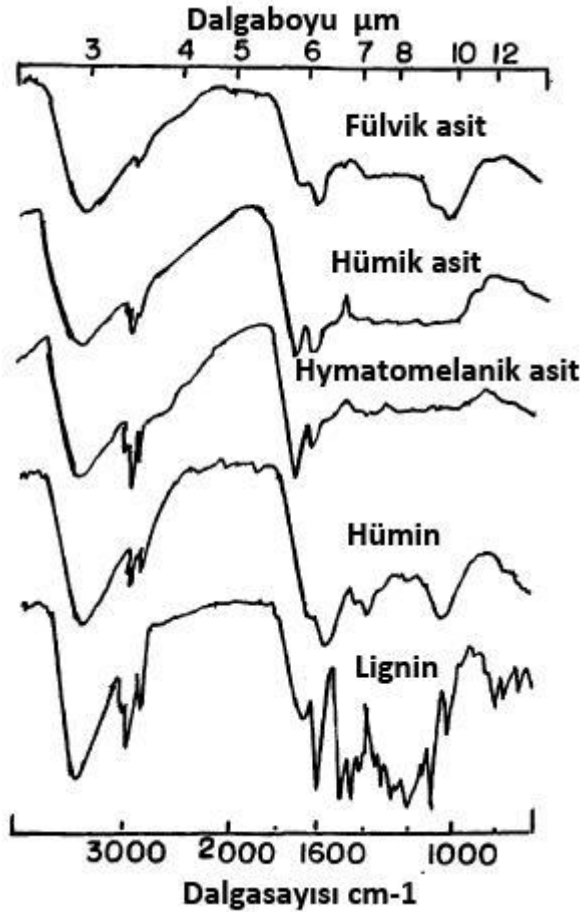
Şekil 2.13. pH değeri 2 olan çözeltilerde fülvik asit için UV-Vis kalibrasyon grafiği



Şekil 2.14. pH değeri 7 olan çözeltilerde fülvik asit için UV-Vis kalibrasyon grafiği

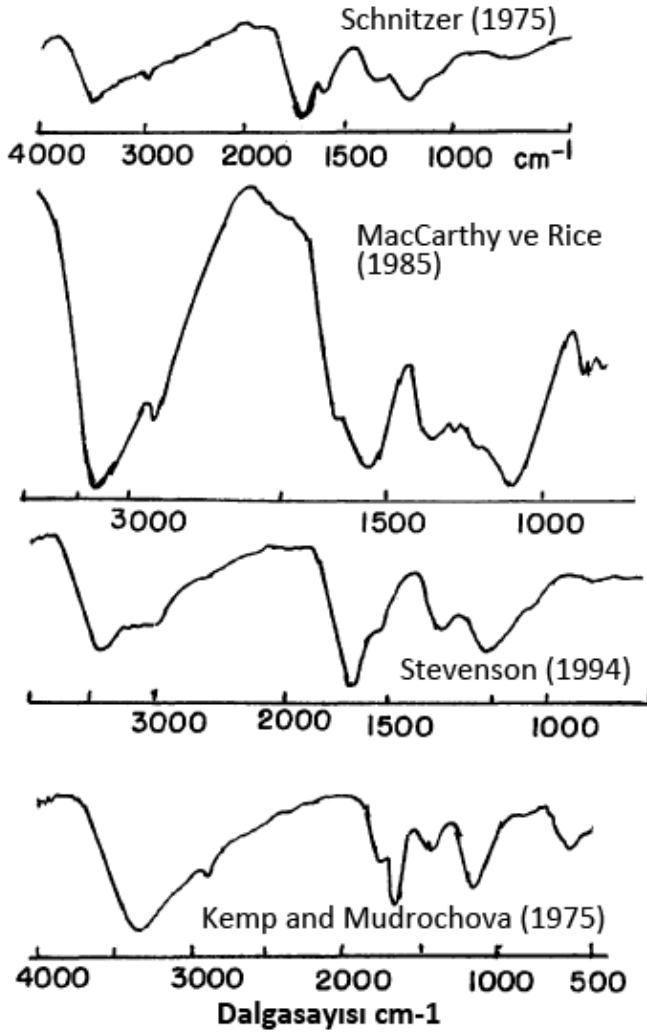
Kızılötesi spektroskopi

Kızılötesi spektroskopisinde pek çok yöntem mevcuttur, ancak en çok kullanılan analiz yöntemi KBr ile pelletlemedir. Hümik maddeler içerdikleri fonksiyonel grupların farklılıkları ve miktarları nedeniyle kızılötesi spektrumda farklı dalgalarda ve farklı absorpsiyon değerlerinde pikler verebilir. Tan tarafından yapılan çalışmada hümik ve fülvik asit dışında hımatomelanik asit, hümin ve lignin üzerinde de çalışılmıştır. Tan tarafından yapılan çalışma Şekil 2.15'te verilmiştir [Tan, 2003].



Şekil 2.15. Kızılötesi spektrumda hümik maddeler

Oluştığı bölgeye ve şartlara göre değişiklik gösteren hümik maddeler çok farklı yapılara sahip olabilirler. Bu nedenle dört farklı araştırmacının fülvik asit ile yaptıkları kızılötesi çalışmaları karşılaştırılabilir. Şekil 2.16'da fülvik asit ile yapılan dört farklı araştırma karşılaştırılmaktadır.

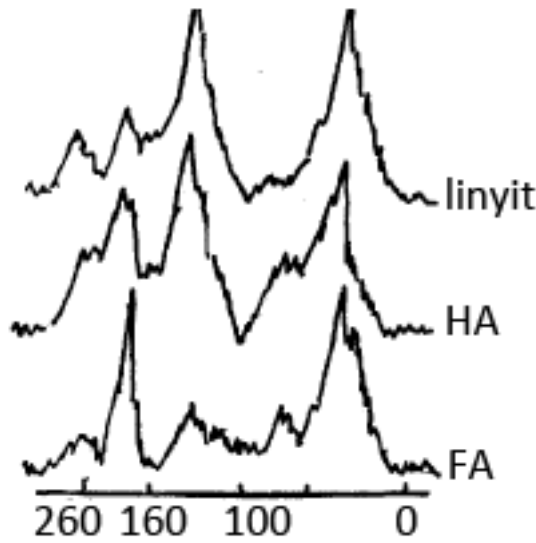


Şekil 2.16. Fülvik asit ile yapılan dört farklı araştırmanın karşılaştırılması

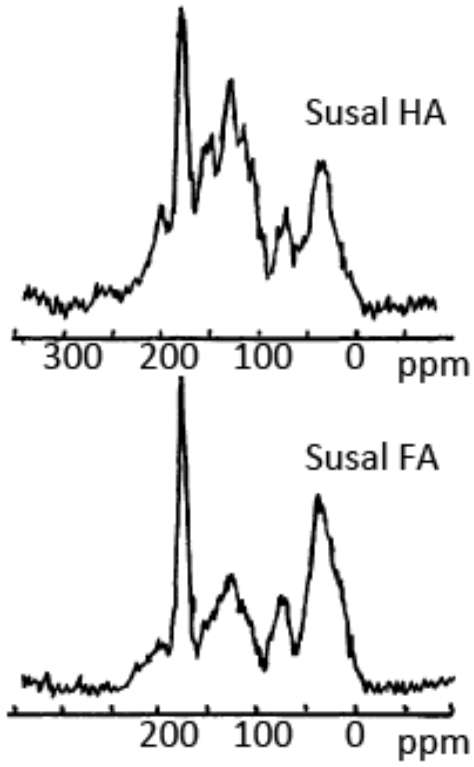
Karbon-13 nükleer manyetik rezonans

Hümik maddeler ile yapılan en önemli karakterizasyon çalışmalarından birisi C^{13} -NMR spektroskopisidir. Bu analiz yöntemi maddenin radyasyon ile etkilenmesi üzerinedir ve spektrumda dalgaboyu veya frekansa karşı absorplama veya ışımaya bulunmaktadır. NMR analizinde genellikle 100-600 MHz aralığı kullanılmaktadır.

Tan ve çalışma arkadaşları yaptıkları bir çalışmada linyit kaynaklı hümik ve fülvik asitin ve hammadde linyitin C^{13} -NMR analizini gerçekleştirmişlerdir [Tan ve ark., 1992]. Thorn ve çalışma arkadaşları ise, susal hümik ve fülvik asidin C^{13} -NMR analizini gerçekleştirmişlerdir. Tan ve çalışma arkadaşları çalışması Şekil 2.17'de ve Thorn ve çalışma arkadaşları çalışması ise Şekil 2.18'de verilmiştir [Thorn ve ark., 1989; Tan ve ark., 1992].

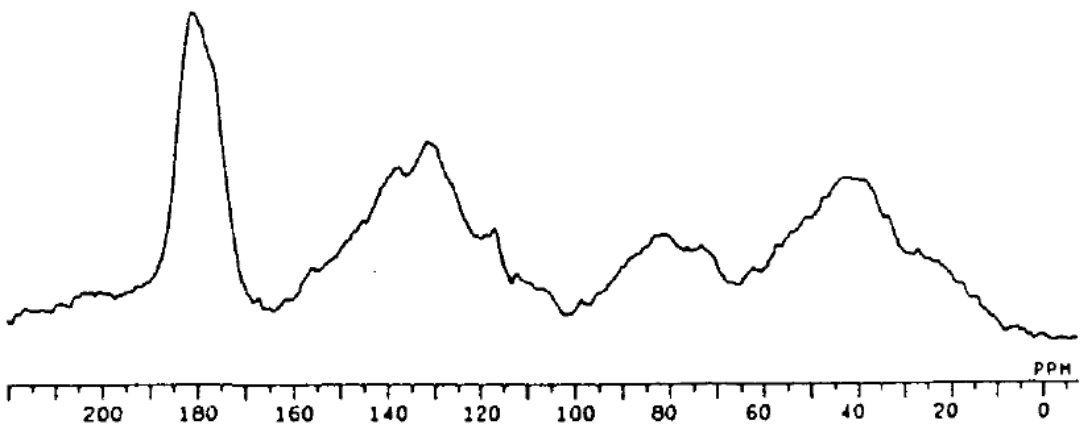


Şekil 2.17. Linyit kaynaklı hümik ve fülvik asitin ve hammadde linyitin C^{13} -NMR analizini



Şekil 2.18. Susal hümik ve fülvik asitin C^{13} -NMR analizini

Bir başka çalışma Buddrus tarafından yeraltı suyundan elde edilen fülvik asit ile yapılmıştır ve Şekil 2.19’da verilmiştir [Buddrus, 1989].



Şekil 2.19. Yeraltı suyundan elde edilen fülvik asitin C^{13} -NMR analizini

2.7. Hümik Maddelerin Kullanım Alanları

Hümik maddeler özellikle iyon değiştirme, besinleri şelatlama, ağır metalleri tutma ve antioksidan özelliklerinden dolayı pek çok kullanım alanına sahiptirler. Bu kullanım alanlarının başında tarım, kozmetik, arıtım ve ilaç sektörleri gelmektedir.

2.7.1. Hümik asitin kullanım alanları

Hümik asit:

- Toprak düzenleyici olarak tarımda kullanılmaktadır. Ülkemizde TKİ ve pek çok organik gübre üreticisi tarıma yönelik hümik asit ürünleri üretimi yapmaktadır.
- Metalleri şelatlama özelliğinden dolayı su yumuşatma reçinesi olarak kullanılmaktadır.
- Mürekkeplerde renk pigmenti olarak; kozmetiklerde ise renk verici, yumuşatıcı ve nemlendirici ajan olarak kullanılmaktadır [Lewis, 1999].
- Sularda karsinojen etkiye sahip olan Cr(VI) iyonlarının daha az zararlı olan Cr(III)'e dönüştürüldüğü fotokatalitik reaksiyonlarda yüksek elektron verici katalizör olarak kullanılmaktadır [Marin, 2009].
- Sulardan arsenik iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan TiO₂ katalizörün yanında etkisini artırmak amacıyla katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [Marin, 2009].
- Petrol kuyularında sondaj çamurlarına ilave edilerek ağır metal tutucu olarak kullanılmaktadır [Carrager, 2003].

- Tarımda böcek ilacı kullanımı sonrası oluşan yan etkileri engellemek için toprağı pestisitlerden temizleyici olarak ve topraktaki pestisit miktarını tayin etmede kullanılmaktadır [Nollet ve Rathore, 2010].
- Vücuda yerleştirilebilir glikoz sensörlerinde membran olarak kullanılmaktadır [Galeska ve ark., 2010].
- Kozmetik ve ilaç sektöründe antioksidan ve nemlendirici madde olarak kullanılmaktadır [Yamada ve ark., 1998].
- Bunların dışında tıbbi alanda oldukça fazla çalışma yapılmakta ve pek çok spesifik alanda kullanımı öngörülmektedir.

2.7.2. Fülvik asidin kullanım alanları

Fülvik asit:

- Çin, Meksika, Hindistan, Güney Amerika ve Rusya'da yüzyıllardır insanlar tarafından ilaç olarak kullanılmaktadır.
- Gıda sektöründe ağır metalleri çok iyi tutması sebebiyle iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır [Pena-Mendez ve ark., 2005].
- Uranyum cevherlerinden uranyum elde edilmesinde kullanılmaktadır [Pena-Mendez ve ark., 2005].
- Ağır metallerce kirlı toprakların temizlenmesinde kullanılır [Samanidou ve ark., 1991].
- Yüksek iyon değiştirme kapasitesi nedeniyle toprak verimliliğini yükseltmekte kullanılmaktadır.

- Kozmetik ve ilaç sektöründe antioksidan madde olarak kullanılmaktadır [Yamada ve ark., 1998].

Fülvik asidin kozmetik alanında kullanım sebepleri

Fülvik asidin cilde pek çok yararı ispatlanmıştır. Bu nedenlerle kozmetik setöründe oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Bunlar:

- Cilde parlaklık ve tazelik verir [Prieur ve Nissen, 2008].
- Cildi toksik maddelerden arındırır [Senesi, 1990; Christman ve Gjessing, 1983].
- Hücrelere besinlerin girişini kolaylaştırarak deri hücrelerin yaşlanmasını geciktirir [Prakish, 1971].
- Saç köklerinin beslenmesini kolaylaştırarak saç dökülmesini engeller [Prakish, 1971; Scott ve ark., 2010].
- Açık yaraları, kesikleri ve sıyrıkları tedavi eder [Yuan, 1993].
- Yanıkların en az acı ve hasar ile iyileşmesini sağlar [Yuan, 1993].
- Vücut lekelerindeki renk farklılıklarını ortadan kaldırır,
- Ayak mantarından sorumlu olan patojenleri öldürür [Klocking ve Helbig, 2005].
- Geniş spektrumlu bir anti-mikrobiyal ve mantar önleyici etki sağlar [Klocking ve Helbig, 2005].

- Cilt döküntüleri, tahrişleri, böcek ve örümcek ısırıklarını tedavi eder [Klocking ve Helbig, 2005].
- Egzama ve akne gibi cilt problemlerinin iyileşmesini hızlandırır [Yuan, 1993; Klocking ve Helbig, 2005].

Fülvik asidin tıp alanında kullanım sebepleri

Fülvik asidin tıp alanında pek çok yararı ispatlanmıştır. Bunlar:

- Yapı yüksek derecede doymamışlığa sahiptir [Tinsley, 2004].
- Yapıdaki oksijenin neredeyse yarısı iskelet yapının içerisinde ve reaksiyona girememektedir [Tinsley, 2004].
- Amino asit gruplarına sahiptir ve yapıdaki azot atomları hidroliz için direnç sağlamaktadır [Tinsley, 2004].
- Dallanmış, grift karbon iskelet kimyasal ve mikrobiyal etkilere karşı dirençlidir [Tinsley, 2004].
- Hem elektron verme, hem de elektron alma özelliği sayesinde hücreler arasında elektrokimyasal dengeyi sağlar [Jackson, 1993].
- Yüksek iyon değiştirme kapasitesi sayesinde güçlü bir antioksidandır [Senesi, 1977].
- Yüksek iyon değiştirme kapasitesi sayesinde ağır metalleri vücuttan atar [Ong ve ark., 1970].
- Mineralleri ve besin maddelerini şelatlayarak hücre tarafından absorplanabilir hale getirir [Khristeva ve ark., 1962].

- Enzim aktivitelerini artırır, katalizör olarak enzim reaksiyonlarına dahil olur. Özellikle alkali fosfat, transaminaz ve invertaz enzimlerde etkinliği artırır [Khristeva ve ark., 1962].
- Yarı geçirgen olan hücre duvarlarından kolayca geçebildiği için hücre atıklarını taşıyarak, hücresel asimilasyonu (özümseme) kolaylaştırır [Aiken, 1985].
- Hücresel asimilasyonu kolaylaştırdığı için metabolizmayı hızlandırarak, hücrelerin yenilenme hızlarını artırır, dolayısıyla genç kalmayı ve kilo vermeyi kolaylaştırır [Syltic, 1985].

Fülvik asidin yararlı olduğu ispatlanan hastalıklar

Fülvik asit önceki bölümlerde belirtilen sebeplerden ötürü pek çok hastalığın tedavisinde etkili olmaktadır. Bu hastalıklar:

- Kansızlık (Anemi)
- Faranjit
- Damar sertliği
- Eklem iltihabı
- Yanıklar
- Kan pıhtıları
- Kanserler
- Kronik yorgunluk
- Kronik hazımsızlık
- Kronik sedef
- Dolaşım problemleri
- Üşütme vakaları
- Kalın bağırsak iltihabı
- Kuş palazı

- Sistit
- Cilt iltihabı
- Şeker hastalığı
- İshal
- Egzama
- Ödem
- Kırıklar
- Safra kesesi taşları
- Gastrit
- Gut hastalığı
- Reflü
- Hemoroid
- Yüksek tansiyon
- HIV
- Kan şekeri düşüklüğü
- Migren
- Doku sertleşmesi
- Kas krampları
- Sinir sistemi rahatsızlıkları
- Aftlar
- Parazit enfeksiyonları
- Zona
- İnme
- Ülser
- Varisli damarlar

Bu hastalıklar arasında özellikle günümüzde hemen her insanın korkulu rüyası olan kanser hastalıkları ve dünyamızın ortak sorunu durumundaki HIV hastalığı dikkati çekmektedir.

2.8. Hümik Maddelerin Laboratuvar Saflaştırma Metotları

Hümik maddelerin laboratuvar ortamında saflaştırılmaları için pek çok metod geliştirilmiştir. Bütün metotların temeli bazik ortamda ekstraksiyon ve asidik ortamda hümik asidin çöktürülmesi üzerinedir. Metotlarda genellikle farklı baz ve asitler kullanılmaktadır.

En çok kullanılan ve kabul görmüş olan yöntem IHSS metodudur. Bir diğer ilgi çeken yöntem ise NAYOGA metodudur. Bu yöntemlerin diğer pek çok metoda göre laboratuvar ortamında saf hümik ve fülvik asit üretimi açısından avantajları vardır ancak, bu yöntemler ile endüstriyel boyutta üretim ekonomik değildir. Bu bölümde bu iki metot detaylı olarak anlatılacaktır.

2.8.1. IHSS metodu

IHSS metodu Uluslararası Hümik Madde Derneği (IHSS) tarafından standart kabul edilen metodunun adıdır [Swift, 1996].

IHSS metodunun uygulanışı:

1. Katı numune içerisindeki el ile ayrılabilir, kök, yaprak gibi kaba safsızlıklar ayrılır.
2. Numune öğütülür ve 2,0 mm elekten geçirilir.
3. Numunenin pH değeri 1-2 arasına gelene dek 1 M HCl ile ıslatılır. Ardından 0,1 M HCl ile her 1 g katı numune için 10 ml sıvı olacak şekilde ayarlama yapılır.
4. Süspansiyon 1 saat boyunca çalkalanır.
5. Düşük hızlı santrifüj işlemi ile süzüntü katıdan ayrılır. Süzüntü (FA-1) daha sonra XAD-8 reçinesi ile muamele edilmek üzere saklanır.
6. Katı kısım 1 M NaOH ile nötrleştirilir (pH=7) ve sonrasında azot atmosferinde sıvı / katı oranı 10 olacak miktarda 0,1 M NaOH ilave edilir.
7. Ekstraksiyon işlemi azot atmosferinde en az 4 saat sürdürülür.

8. Alkali süspansiyon bir gece bekletilir ve sonrasında sıvı kısım santrifüj ile ayrılır.
9. Sıvı kısım sürekli karıştırılarak pH'ı 1,0 olana dek 6 M HCl ile asitlenir ve 12-16 saat çökmesi için bekletilir.
10. Santrifüj ile sıvı ve katı kısım ayrılır. Katı kısım hümik asit ve sıvı kısım fülvik asit (FA-2) içermektedir.
11. Katı haldeki hümik asit azot atmosferinde en az miktarda 0,1 M KOH ile tekrar çözülür.
12. K^+ konsantrasyonu 0,3 M olacak miktarda KCl ilave edilir ve yüksek hızda santrifüj edilir. Katı kısım atılır.
13. Sıvı kısım tekrar 6 M HCl ile pH değeri 1,0 a ayarlanır ve hümik asit çöktürülür. Süspansiyon 12-16 saat çökmenin tamamlanması için bekletilir.
14. Süspansiyon santrifüj edilerek katı hümik asit ayrılır.
15. Katı hümik asit 0,1 M HCl / 0,3 M HF çözeltisi içerisinde bir gece oda sıcaklığında plastik kapta bekletilir.
16. Santrifüj edilir ve HF iyileştirmesi kül miktarı %1'in altına düşene dek tekrarlanır.
17. Katı hümik asit deiyonize su ile çamur kıvamına getirilir ve diyaliz edilir.
18. Katı kısım liyofilizatörde kurutulur ve saf hümik asit üretilir.
19. 5. aşamada ayrılan FA-1 sıvısı XAD-8 reçinesinden geçirilir.
20. Süzüntü atılır ve kolondaki XAD-8 reçineleri su ile yıkanır.
21. Kolondan 0,1 M NaOH geçirilir.
22. Süzüntü hızlıca 6 M HCl ile pH=1,0 olana dek asitlenir.
23. Çözeltide 0,3 M HF olacak miktarda derişik HF ilave edilir.
24. 10. aşamada elde edilen FA-2 sıvısı da XAD-8 reçinesinden geçirilir ve 19-23 nolu aşamalar uygulanır.
25. FA-1 ve FA-2 sıvılarının XAD-8 reçinesinden geçirilmeleri sonucu oluşan süzüntüler birleştirilir.
26. Tüm çözelti H^+ doygun katyon değiştirme reçinesinden geçirilir.
27. Süzüntü liyofilizatörde kurutulur ve saf fülvik asit elde edilir.

2.8.2. NAGOYA metodu

NAGOYA metodu, Nagoya Üniversitesi, Toprak Bilimleri Laboratuvarı tarafından geliştirilen bir hümik ve fülvik asit üretim yöntemidir [Kuwatsuka ve ark., 1990].

NAGOYA metodunun uygulanışı:

1. Katı numune içerisindeki el ile ayrılabilir, kök, yaprak gibi kaba safsızlıklar ayrılır.
2. Numune öğütülür ve 2,0 mm elekten geçirilir.
3. Numune üzerine her 1 gram katı numune için 300 ml 0,1 N KOH çözeltisi eklenir.
4. Süspansiyon azot atmosferi altında 48 saat oda sıcaklığında çalkalanır.
5. Ekstraksiyona % 3 olacak miktarda NaCl ilave edilir ve santrifüj ile katıdan ayrılır.
6. Ekstrakt çözelti cam yünüden süzülür ve süzüntü pH 1,0 olana dek 3 N HCl ile asitlenir.
7. Asitleme sonucu sıvı kısım fülvik asitin saflaştırılması için, çöken kısım ise hümik asitin saflaştırılması için kullanılacaktır.
8. Çöken kısım 2 N NaOH ile nötrleştirilir ve tekrar 0,1 N NaOH ve % 3 NaCl içerisinde çözülür.
9. Hümik asit çözeltisi hacminin 50 katı % 3 'lük NaCl çözeltisi ile seyreltilir.
10. Ardından 3 N HCl ile tekrar çöktürülür ve 10-16 saat çökmenin tamamlanması için bekletilir.
11. Çöken katı santrifüj ile sıvıdan ayrılır.
12. Katı kısım 3 defa farklı HCl-HF karışımları ile muamele edilir.
13. Çöken katı kısım santrifüj ile ayrılır ve liyofilizatörde kurutularak saf hümik asit elde edilir.
14. 7. aşamadaki sıvı kısım ise katyon değiştirme reçinesinden geçirilir ve metal iyonlarından arındırılır.
15. Süzütü 3 N NaOH ile nötrleştirilir ve 40 °C'nin altındaki sıcaklıklarda döner kurutucuda zenginleştirilir.

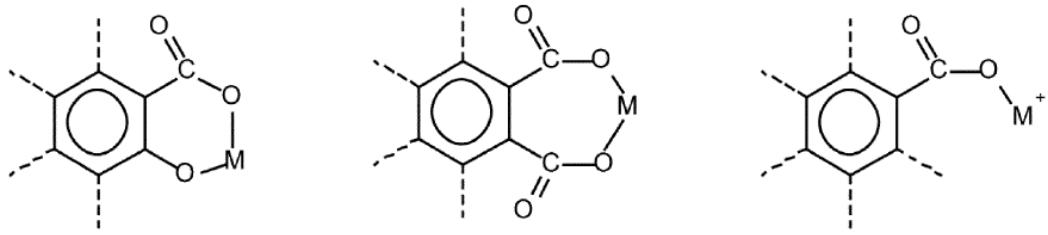
16. Zengin çözelti Sephadex G-10 kolonunda içerdiği tuzlardan arındırılır.
17. Tuzlarından arındırılan çözelti liyofilizatörde kurutulur ve saf fülvik asit elde edilir.

2.9. Hümik ve Fülvik Asidin Metalleri Şelatlaması

Hümik ve fülvik asitler, metaller ve hidrofobik organik maddeler ile kompleksler oluşturur. Bu komplekslere şelatlar da denilmektedir. Hümik maddelerin meydana getirdikleri bu oluşumlar metallerin taşınması, biyolojik hayatı tehdit etmemeleri veya besinlerin biyolojik hücrelerde kullanımını için çok önemlidir.

Fülvik asitin çözünürlüğü daha yüksek olduğu için oluşturduğu kompleksler suda çözünebilmektedir. Bu sayede su ve toprak içerisinde metal ve hidrofobik organik maddelerin taşınmasında çok önemli bir role sahiptir [Hiradate ve ark., 2007].

Hümik ve fülvik asitin iki değerlikli metaller ile bazı bağlanma tipleri Şekil 2.20'de verilmiştir [Weiner, 2000].



Şekil 2.20. Hümik ve Fülvik asidin iki değerlikli metallerle (M^{+2}) bazı bağlanma tipleri

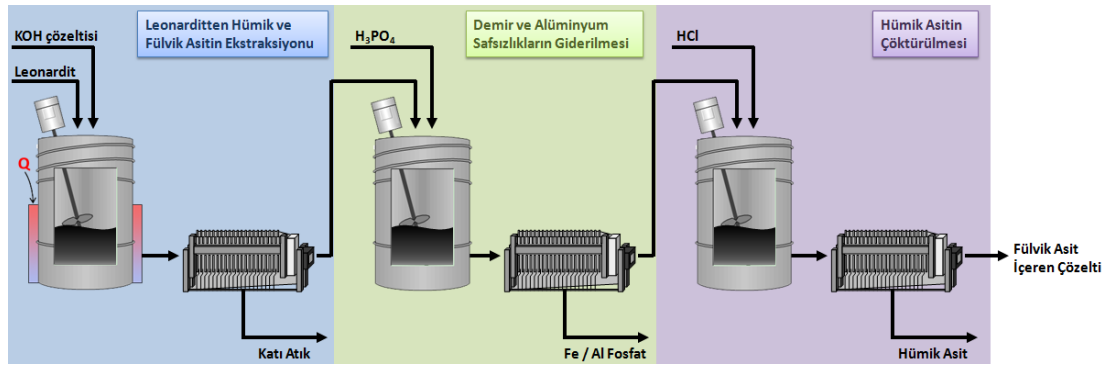
3. MATERYAL VE METOD

3.1. Fülvik Asit İçeren Çözeltinin Elde Edilmesi

Leonarditten başlanarak fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi prosesi üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar:

1. Leonarditten hümik ve fülvik asitin ekstraksiyonu,
2. Çözeltideki demir ve alüminyum safsızlıkların giderilmesi,
3. Hümik asitin çöktürülmesidir.

Leonarditten başlanarak fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi prosesi akım şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi prosesi akım şeması

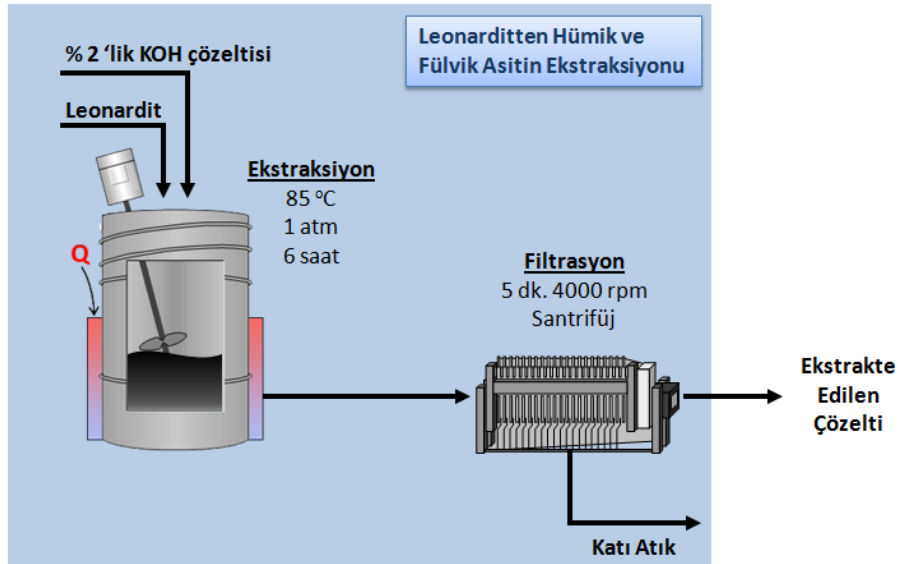
Deneysel çalışmalarda hümik ve fülvik asit kaynağı olarak Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ve Konya Ilgın Gölyaka linyiti kullanılmıştır. Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ve Konya Ilgın Gölyaka linyiti TKİ aracılığıyla temin edilmiştir.

Fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi deneylerinde ısıtma ve karıştırma işlemleri için Velp marka ARE model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı plaka, filtrasyon işlemleri için Nüve marka NF400 model santrifüj cihazı, pH ölçüm işlemleri için Oakton marka Ion 6 model pH metre cihazı, kurutma işlemleri için ise Termal Lab marka

G11420SD model sterilizatör ve çözeltinin içerdiği potasyum, sodyum ve kalsiyum miktarının tayini için Jenway marka PFP7 model alev fotometre cihazı kullanılmıştır.

3.1.1. Leonarditten hümic ve fülvik asitin ekstraksiyonu

Leonardit bünyesinde bulunan fülvik asitin ekstraksiyonu sırasında fülvik asitin beraberinde hümic asitin de ekstraksiyonu gerçekleşir. Leonardit içerisindeki hümic ve fülvik asit, alkali çözeltiler ile ekstrakte edilebilir. Deneysel çalışmalarda, 100 gram leonarditin, 300 ml % 2'lik KOH çözeltisi ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstaksiyon işlemi 85 °C'de ve atmosferik basınçta, 6 saat sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında çözeltinin soğuması ve böylece leonarditten geriye kalan hümin içeren katı atığın dibe çökmesi beklenir. Ardından çözelti 4000 rpm hızında 5 dakika santrifüj edilerek içerisindeki çözünmeyen katı kısım atılır. Sıvı kısım ise, içerisindeki safsızlıklardan arındırılmak üzere ikinci aşamaya geçer. Leonarditten hümic ve fülvik asitin ekstraksiyonu işlemi detaylı olarak Şekil 3.2'de verilmiştir.

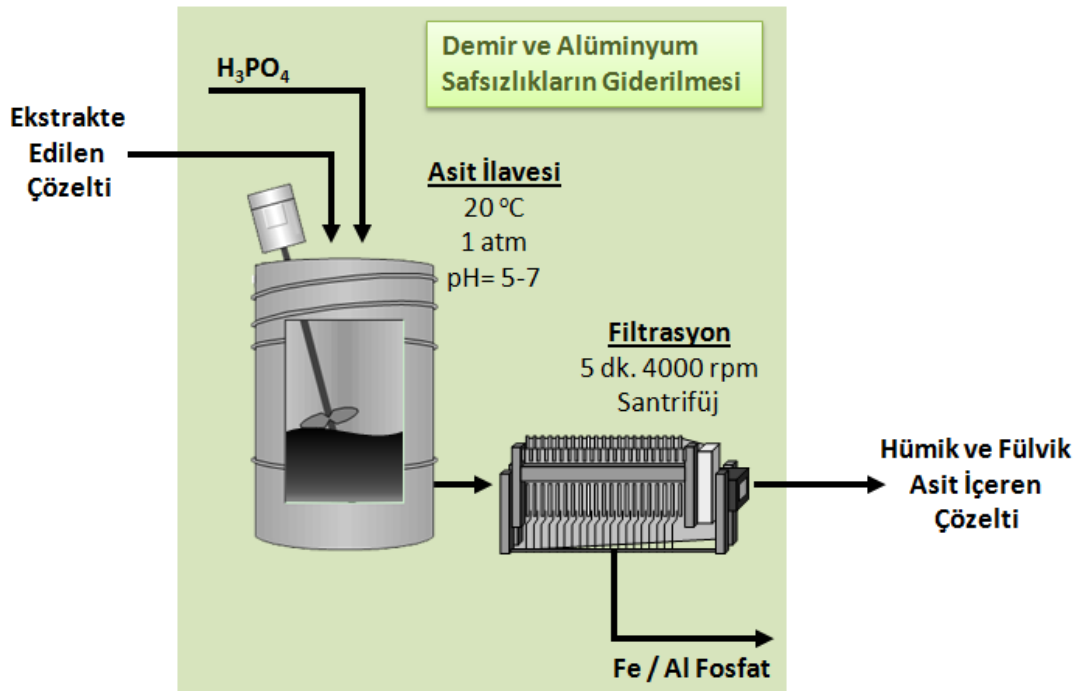


Şekil 3.2. Leonarditten hümic ve fülvik asitin ekstraksiyonu

3.1.2. Demir ve alüminyum safsızlıkların giderilmesi

Hümik ve fülvik asit molekülleri leonardit içerisindeki minerallere demir ve alüminyum atomları ile bağlanırlar. Hümik ve fülvik asitin leonardit içerisinde ekstraksiyonu sonucunda çözeltide demir ve alüminyum iyonları da bulunmaktadır. Saflaştırma işleminin başında bu iyonların uzaklaştırılması daha avantajlı görülmüştür. Bu amaçla, çözeltiliye fosforik asit ilave edilir ve çözündüğünde fosfat ve hidrojen iyonları açığa çıkar. pH 5 – 8 arasında fosfat iyonları demir ve alüminyum iyonları ile bağ kurarak demir fosfat ve alüminyum fosfatı oluşturur. Demir fosfat ve alüminyum fosfat bu pH aralığında çözünmez ve çöker. Fosforik asit ilavesinin ardından çözelti 4000 rpm hızında 5 dakika santrifüj edilir ve çöken safsızlıklar çözeltiliden uzaklaştırılır.

Ekstrakte edilen çözeltinin demir ve alüminyum safsızlıklarının giderilmesi işleminin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.

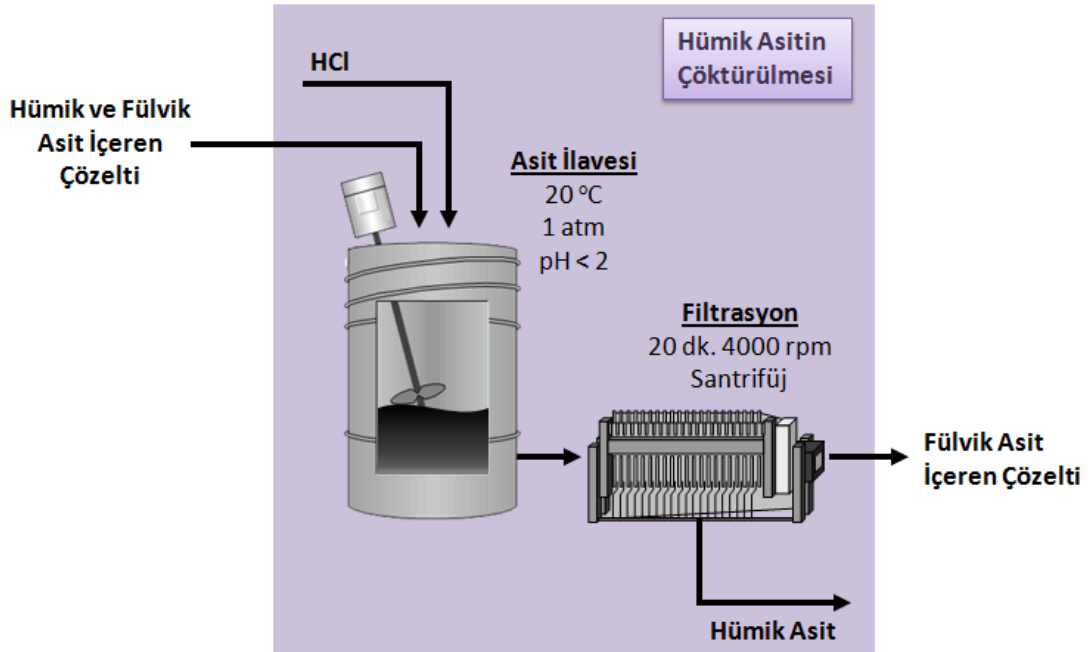


Şekil 3.3. Çözeltinin demir ve alüminyum safsızlıklarından giderilmesi

3.1.3. Hümik asitin çöktürülmesi

Demir ve alüminyum safsızlıkların giderilmesinin ardından hümik ve fülvik asit içeren çözeltilerden hümik asitin uzaklaştırılması gerekmektedir. Burada hümik asitin 2'nin altındaki pH değerlerinde çözünürlüğünün düşmesi özelliğinden yararlanılmaktadır. Çözeltiye HCl ilave edilerek pH'nın 2'nin altına düşmesi sağlanır. Hümik asit çöktürüldükten sonra karışım 4000 rpm hızında 20 dakika santrifüj edilerek katı hümik asit çözeltilerden ayrılır.

Hümik ve fülvik asit içeren çözeltilerdeki hümik asitin çöktürülmesi işlemi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



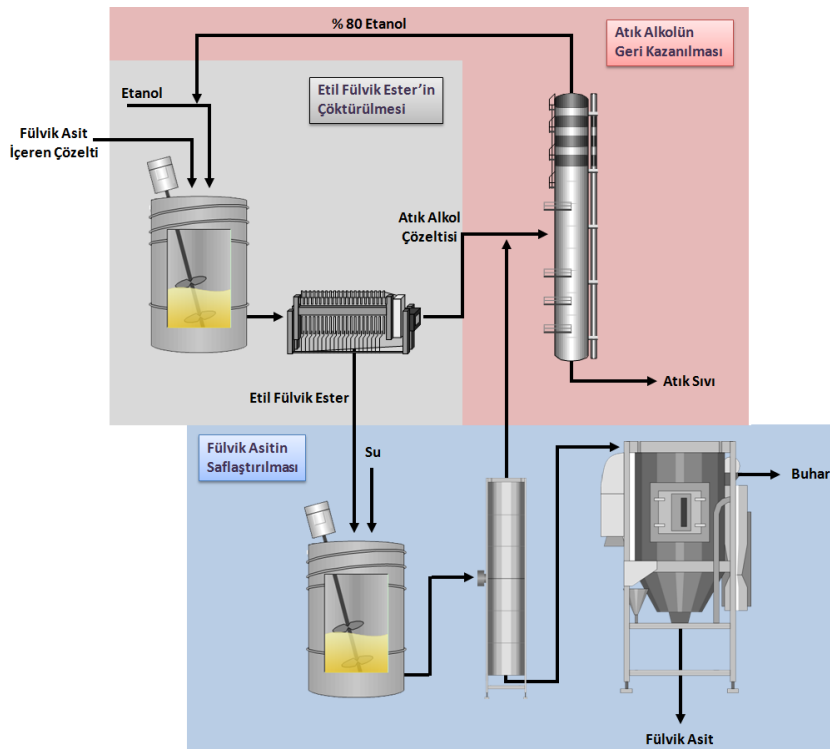
Şekil 3.4. Hümik asitin çöktürülmesi

3.2. Fülvik Asitin Saflaştırılması

Fülvik asit içeren çözelti, yapılan çok sayıda deneme sonucunda geliştirilen iki yöntem ile saflaştırılmıştır. Bu yöntemler, etanol ve kalsiyum hidroksit ile fülvik asitin çöktürülmesi esaslarına dayanmaktadır.

3.2.1. Etanol ile fülvik asit üretimi

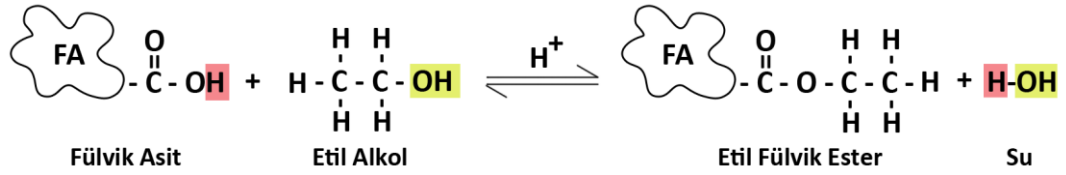
Fülvik asitin fonksiyonel grupları incelendiğinde, karboksil asit gruplarının baskın olduğu görülmektedir. Karboksil asitler ile alkollerin reaksiyonu sonucunda esterler meydana gelir. Etanol ile fülvik asit üretimi metodunda fülvik asitin karboksil gruplarının esterleşmesi ile çöktürülmesi fikri esas alınmıştır. Fülvik asit içeren çözeltiye etanol eklenerek fülvik asit elde edilmesi prosesi akım şeması Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Etanol ile fülvik asit elde edilmesi prosesi akım şeması

Etil fülvik ester üretimi

Karboksil asitler ile alkollerin esterleşme reaksiyonu sonucu esterler oluşur. Literatürde bu reaksiyona Fischer-Speier esterleşmesi adı verilir [Smith ve March, 2001]. Proseste alkol olarak etanol kullanılmıştır. Fülvik asitin etanol ile esterleşme reaksiyonu Şekil 3.6’da verilmiştir.

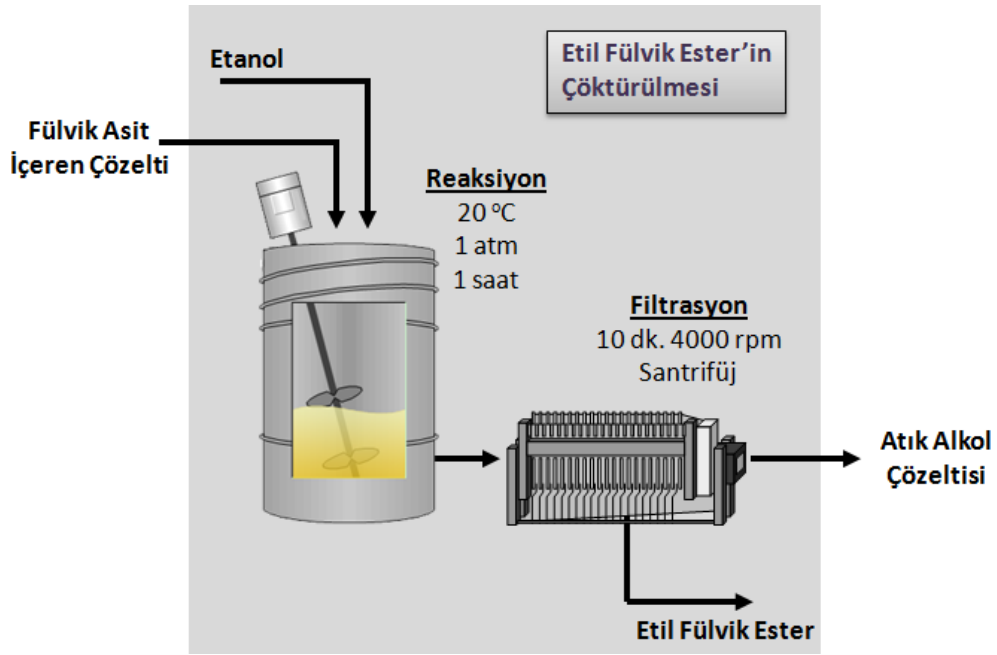


Şekil 3.6. Fülvik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonunda, fülvik asidin karboksil gruplarında bulunan hidrojen iyonları ile alkolde bulunan hidroksil grubu birleşerek su meydana gelir. Fülvik asitte hidrojenin çıktığı yere hidroksil grubu ayrılmış olan alkol yerleşerek etil fülvik ester meydana gelir.

Etil fülvik ester üretiminde leonarditten üretilen fülvik asit içeren çözelti kullanılmıştır. Bu çözeltiliye etanol ilave edilerek etil fülvik ester oluşması ve çökmesi sağlanmıştır. Çöken etil fülvik ester santrifüj cihazı ile filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen etil fülvik ester, saflaştırma aşamasına devam ederken, filtrasyon sonucu geriye kadar atık alkol çözeltisi ise, içerisindeki etanolün geri kazanılması için distilasyon işlemine tabi tutulur.

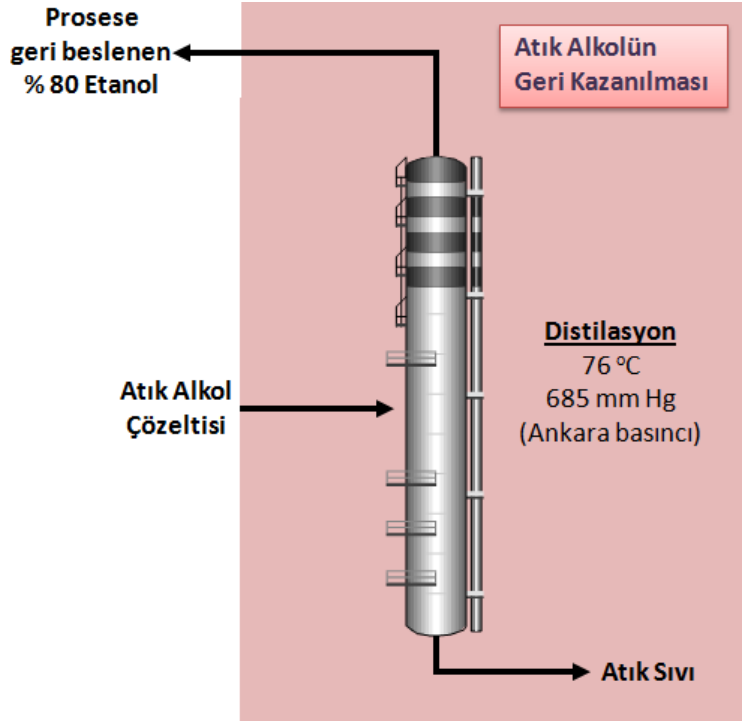
Etil fülvik ester üretimi akım şeması Şekil 3.7’de detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3.7. Etil fülvik ester üretimi akım şeması

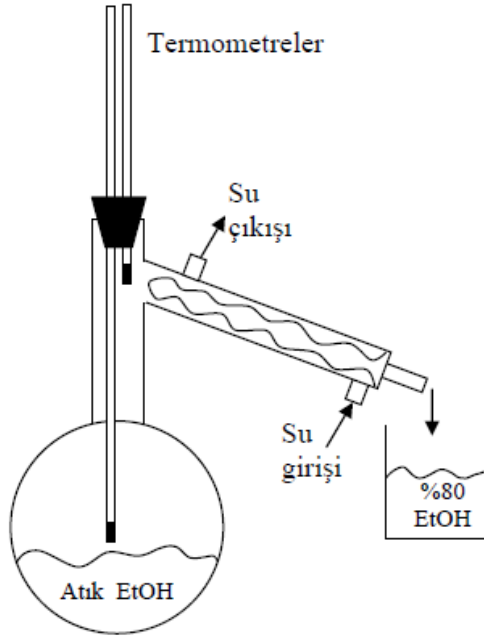
Etil fülvik ester üretiminde atık alkolün geri kazanımı

Etil fülvik ester üretimi prosesinde önemli miktarda etanol kullanılmaktadır ve kullanılan etanolün büyük bir kısmı atık çözelti içerisinde kalmaktadır. Prosesin ekonomik olması için kullanılan etanolün atık sıvı içerisinde geri kazanımı gerekmektedir. Proseste % 80'lik etanol çözeltisi kullanıldığı için geri kazanılan alkolün de en az % 80'lik olması gerekmektedir. Atık alkolün geri kazanımı işlemi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Atık alkolün geri kazanımı prosesi

Atık alkol çözeltisinin zenginleştirilmesi için deneysel bir düzenek kurulmuş ve deneysel parametreler Ankara basıncına göre teorik olarak hesaplanmıştır. 500 ml atık çözelti kapasiteli etanol-su distilasyon düzeneği tasarlanmış ve Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Kurulan deney düzeneğinin fotoğrafı ise Resim 3.1’de verilmiştir.



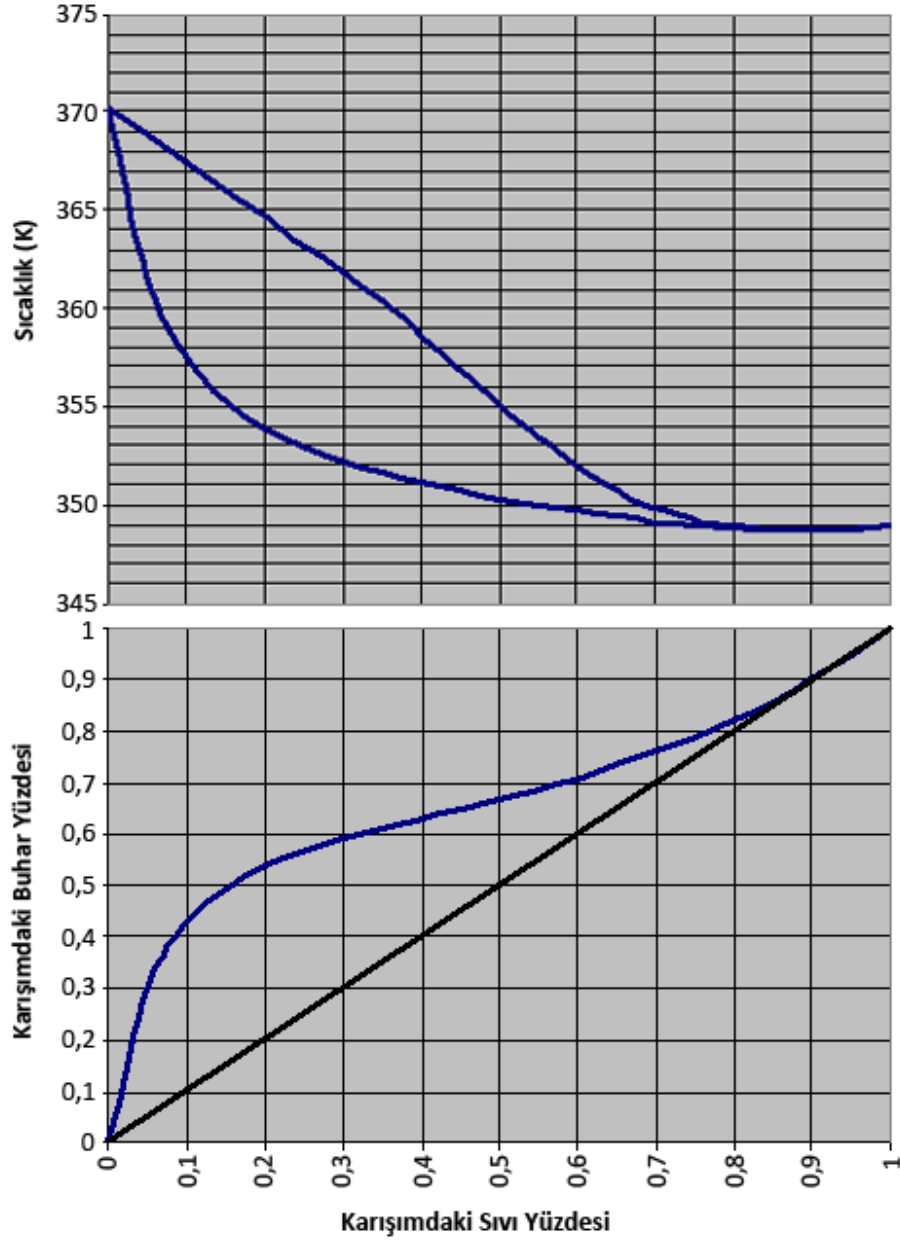
Şekil 3.9. Atık alkolün geri kazanımı için tasarlanan distilasyon düzeneği



Resim 3.1. Atık alkolün geri kazanımı için kurulan distilasyon düzeneğinin fotoğrafı

Deney düzeneğinin çalışma sıcaklığının belirlenmesi için etanol-su karışımının sıvı yüzdesine karşı buhar yüzdesi ve sıcaklığa karşı sıvı ve buhar yüzdeleri grafikleri hazırlanmıştır ve Şekil 3.10'da verilmiştir. Teorik veriler GWBASIC ile yazılan

program ile hesaplanmıştır. Teorik veriler hesaplanırken deney düzeneğinin Ankara'da olması nedeniyle basınç 685 mmHg olarak alınmıştır.

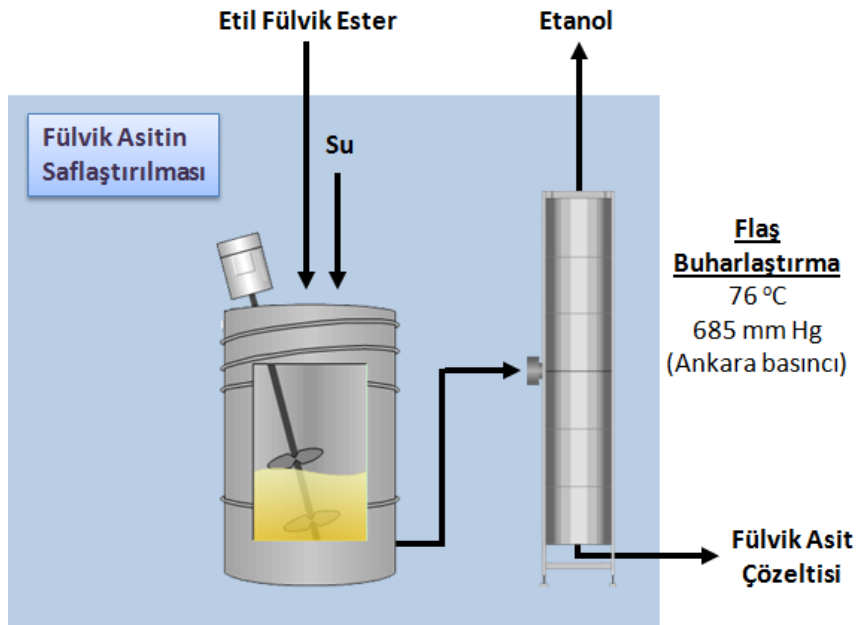


Şekil 3.10. Etanol-Su azeotropik karışımı için sıcaklığa karşı sıvı ve buhar yüzdeleri ve sıvı yüzdesine karşı buhar yüzdesi grafikleri

Teorik hesaplamalar ışığında geri kazanılacak etanolün % 80'lik olması için distilasyon sistemi içerisindeki karışımın azeotropik kompozisyonundan hemen önce yaklaşık 76 °C'de sabit tutulması gerekmektedir.

Etil fülvik esterinin su ile reaksiyonu ve oluşan etanolün çözülden uzaklaştırılması

Etanol ile çöktürülen etil fülvik ester saflaştırma öncesi çözelti haline getirilmelidir. Daha önce Şekil 3.11'de verilen etil fülvik esterinin oluşma reaksiyonu çift taraflıdır ve ortamda su fazlası olduğunda reaksiyon reaktantlar tarafına yönelecektir. Bu durumda sulu çözelti halinde fülvik asit ve etanol oluşacaktır. Saflaştırma işlemlerine devam edilebilmesi için çözüldeki etanolün uzaklaştırılması gerekmektedir. Etil fülvik esterinin su ile reaksiyonunu ve çözüldeki etanolün uzaklaştırılmasını içeren proses Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Etil fülvik esterinin su ile reaksiyonu ve etanolün çözülden uzaklaştırılması prosesi

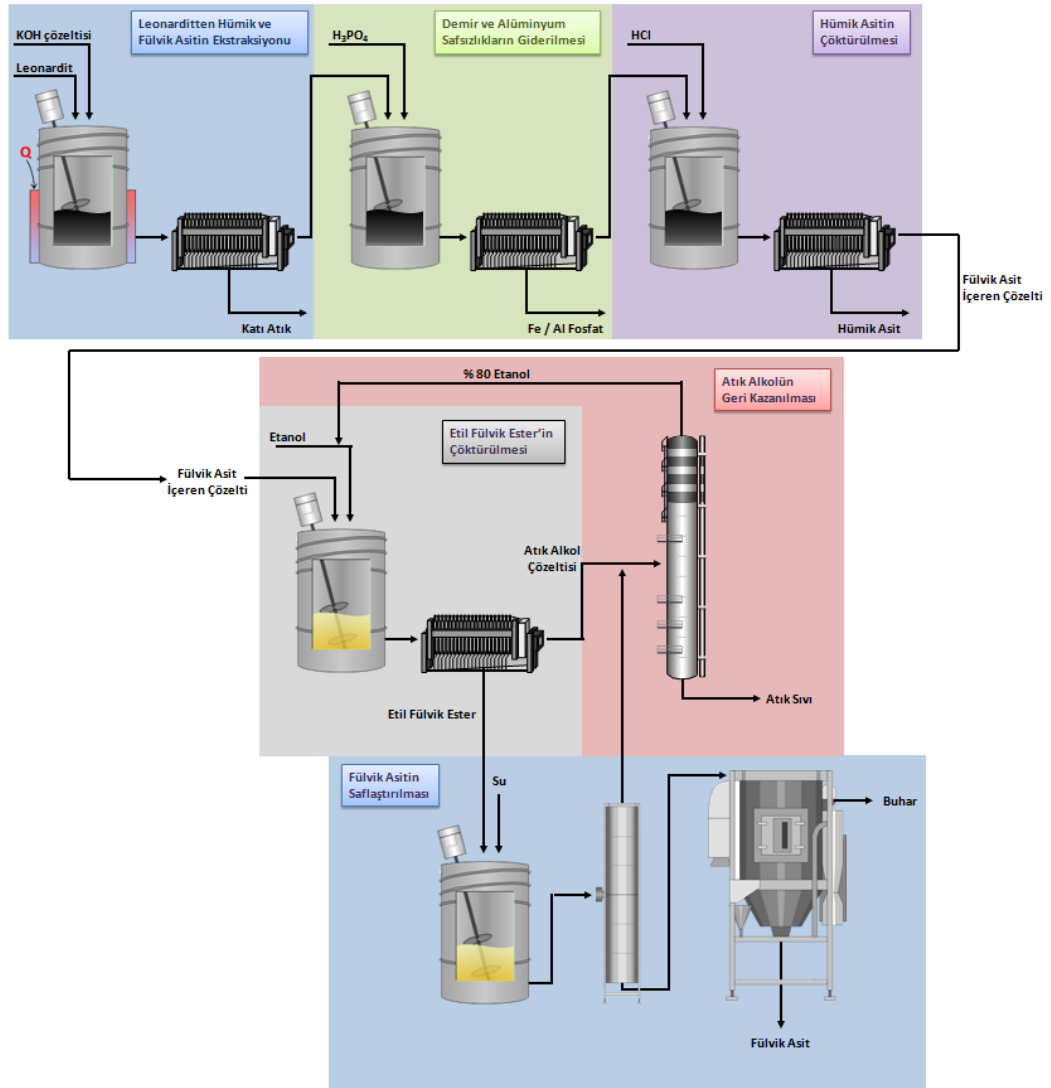
Proseste etanol flaş distilasyon kolonu ile çözeltili içerisinde uzaklaştırılabilir. Çalışma koşulları atık alkolün geri kazanımında kullanılan distilasyon kolonu ile aynıdır. 76 °C'de % 80'lik etanol çözeltisi fülvik asit içeren çözeltiliden uzaklaştırılacaktır. Deneysel çalışmalarda etüvde ısıtarak bir miktar su ile beraber çözeltilideki etanol uzaklaştırılmıştır. Etanolün tükenmesi sonucunda da çözeltilinin suyu buharlaşarak katı fülvik asit ürünü elde edilmiştir.

Fülvik asitin kurutulması

Etanolü uzaklaştırılmış fülvik asit çözeltisi deneysel çalışmalarda etüv ile 85 °C'de kurutulmaktadır. Tasarlanan endüstriyel ölçülerde ise, sprey kurutucu ile kurutulabileceği düşünülmüştür.

Akım şeması

Etanol ile fülvik asit üretimi akım şeması Şekil 3.12’de verilmiştir. Akım şeması dört kısımdan oluşmaktadır: Fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi, etil fülvik ester eldesi, atık alkolün geri kazanımı ve fülvik asitin saflaştırılması.



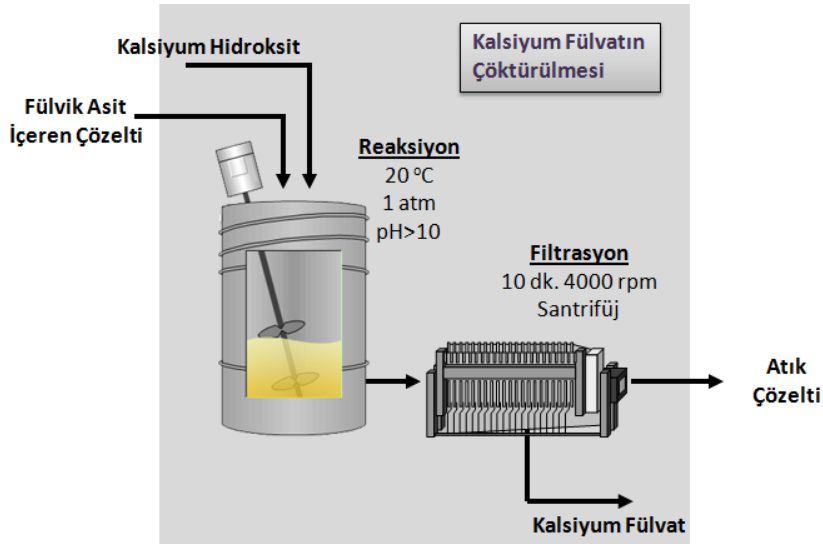
Şekil 3.12. Etanol ile fülvik asit üretimi akım şeması

3.2.2. Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi

Fülvik asit içeren çözelti içerisinde fülvik asidin saflaştırılması için geliştirilen bir diğer yöntem fülvik asidin kalsiyum tuzu (kalsiyum fülvat) halinde çöktürülmesi ve daha sonra saflaştırılmasıdır.

Kalsiyum fülvat üretimi

Fülvik asit içeren çözelti içerisinde kalsiyum hidroksit ilave edilir. Kalsiyum hidroksit çözüldükçe çözeltinin pH değeri artar ve kalsiyum iyonları ile fülvik asit molekülleri bağ yapmaya başlar. Bu reaksiyon sonucunda oluşan kalsiyum fülvatın yüksek pH değerlerinde çözünürlüğü az olduğu için çöker ve 400 rpm hızında 10 dakika santrifüj sonucunda kalsiyum fülvat elde edilir. Elde edilen kalsiyum fülvat ile saflaştırma işlemlerine devam edilir. Atık sıvı ise bazik olduğu için pH ayarlaması yapılarak atılır. Kalsiyum fülvatın çöktürülmesi prosesi Şekil 3.13'te verilmiştir.



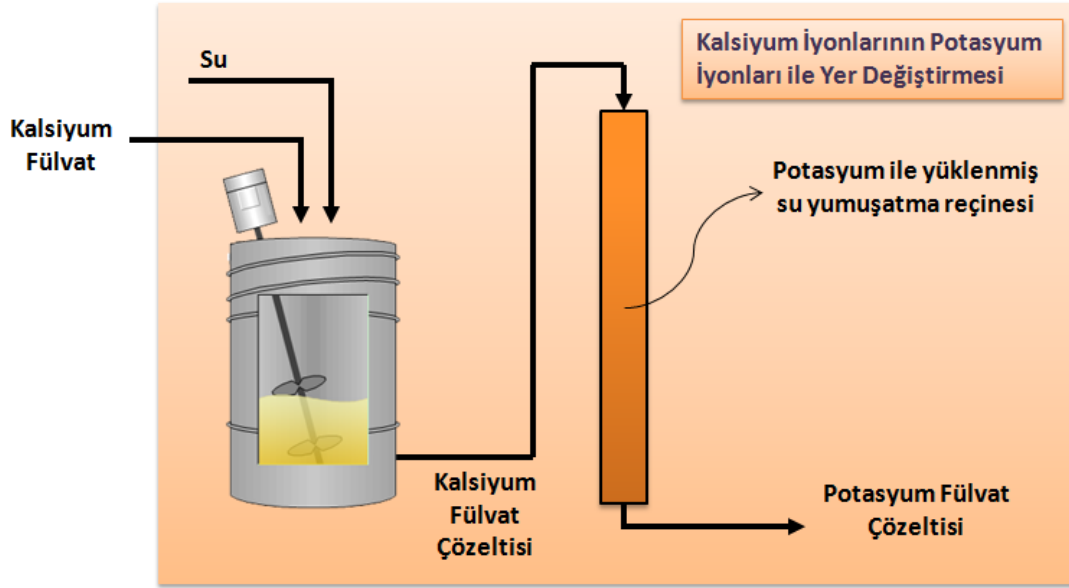
Şekil 3.13. Kalsiyum fülvatın çöktürülmesi prosesi

Kalsiyum iyonlarının potasyum veya sodyum iyonları ile yer değiştirmesi

Elde edilen kalsiyum fülvatın önce çözelti haline getirilmesi ardından da içerdiği kalsiyum iyonlarından arındırılması gerekmektedir. Bunun için çift değerlikli olan kalsiyum iyonlarının tek değerlikli olan potasyum veya sodyum ile yer değiştirilmesi gerekmektedir. Bu deneylerde iyon değiştirici malzeme olarak, piyasadan kolayca temin edilebilen Aqualine marka katyonik su yumuşatma reçinesi kullanılmıştır.

Bu çalışmada, kalsiyum fülvat suda çözülerek içerdiği kalsiyum iyonlarının ve fülvik asit moleküllerinin çözelti içerisinde serbest hale geçmesi sağlanır. Çözeltinin içerdiği kalsiyum, potasyum ve sodyum miktarları alev fotometre cihazı ile ölçülür.

Bu işlemlerde öncelikle kalsiyum iyonlarının hangi iyon ile değiştirileceğine karar vermek gerekir. Prosesin başında potasyum hidroksit çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldığı için deneysel çalışmalarda kalsiyum iyonlarının potasyum iyonları ile yerdeğiştirilmesi uygun görülmüştür. Böylece potasyum ve kalsiyum dışında çözeltiye bir de sodyum safsızlıkları ilave edilmemiş olacaktır. Ancak bu durumda prosese bir aşama daha dahil olmaktadır. Piyasada bulunan su yumuşatma reçineleri orjinal halinde sodyum ile yüklenmiş durumdadır. nce sodyum iyonları ile potasyum iyonlarının yerdeğiştirmesi için reçineden potasyum klorür çözeltisi geçirilmelidir ve ardından kalsiyum fülvat çözeltisi geçirilmelidir. Kalsiyum iyonlarının potasyum iyonları ile yer değiştirmesi prosesi Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14. Kalsiyum iyonlarının potasyum iyonları ile yer değiştirmesi prosesi

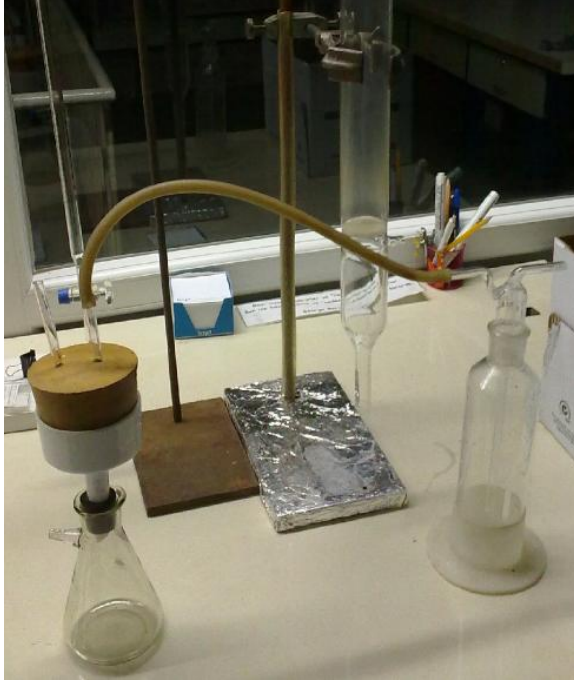
Su yumuşatma reçinesinden geçirilen çözelti alev fotometre cihazı ile tekrar analiz edilir ve kalsiyum iyonlarındaki azalma ile sodyum veya potasyum iyonlarındaki artış gözlenir.

Potasyum veya Sodyum İyonlarının Hidrojen İyonları ile Yer Değiştirmesi

Kalsiyum iyonlarının potasyum veya sodyum iyonları ile yer değiştirmesinin ardından fülvik asidin saflaştırması işlemlerine devam edilir. Sırada potasyum ve sodyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yer değiştirmesi vardır. Bunun için Rohm Hass şirketinden temin edilen Amberlyst-15 yüksek asidik katyonik iyon değiştirme reçinesi kullanılmıştır.

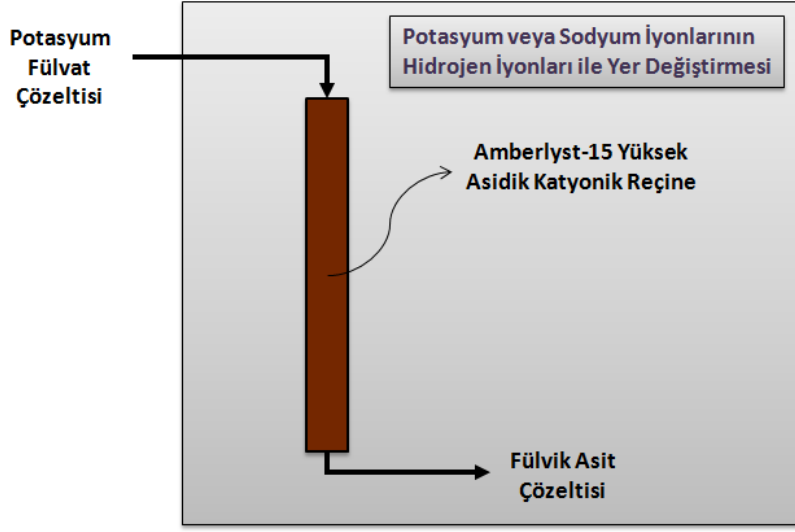
Temin edilen reçine orjinal halde bu amaç ile kullanıma hazırdır. Gerekli reçine miktarının hesaplanması için reçinenin nem tutma kapasitesi “Rohm & Haas Company, Master Test Methods, MTM 0100: Moisture Holding Capacity” metoduna göre ve katyon tutma kapasitesi “Rohm & Haas Company, Master Test Methods, MTM 0265: Cation Salt Splitting Capacity and Percent Regeneration: H form resins” metoduna göre belirlenmiştir [Rohm & Haas, 2009]. Bu çalışmalar için kurulan

deney düzeneğinin fotoğrafı Resim 3.2’de verilmiştir. MTM 0100 ve MTM 0265 analiz metodları Ek-1’de verilmiştir.



Resim 3.2. Amberlyst-15 reçinesinin nem ve katyon tutma kapasitelerini belirleme çalışmaları için kurulan deney düzeneği

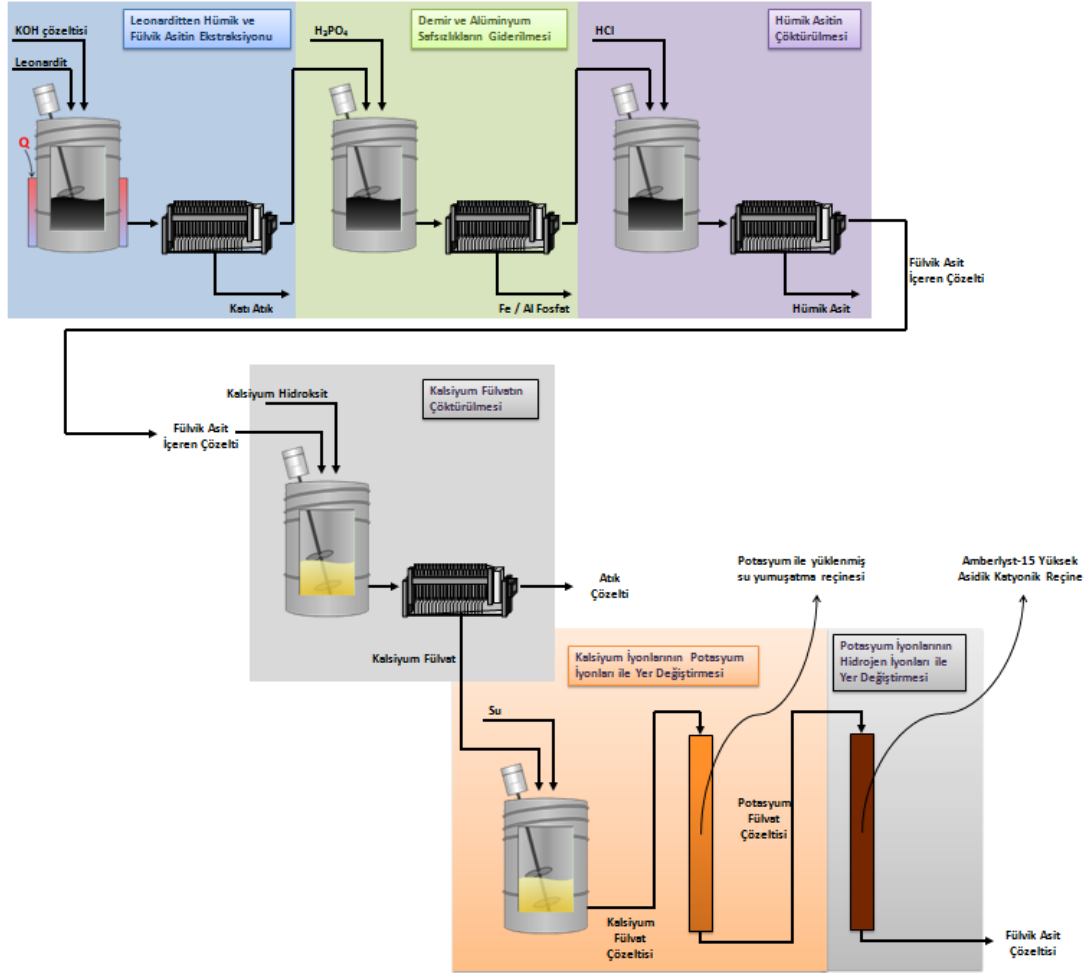
Reçinenin nem ve katyon tutma kapasitelerinin belirlenmesinin ardından gerekli fülvik asit çözeltisi içerisindeki potasyum veya sodyum iyonu miktarına bağlı olarak gerekli reçine miktarı hesaplanır. Hesaplanan miktarda reçine içerisinden çözelti geçirilir ve potasyum veya sodyum iyonları ile hidrojen iyonları yer değiştirilir. Bu işlemin sonucunda alev fotometre cihazı ile çözeltinin içerdiği kalsiyum, potasyum ve sodyum iyonlarının miktarları belirlenir. Potasyum ve sodyum iyon miktarlarının oldukça düşmesi sonucunda yüksek saflıkta fülvik asit çözeltisi elde edilmiş olur. Bu çözelti kurutularak saf fülvik asit elde edilir. Potasyum veya sodyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yerdeğiştirmesi ve saf fülvik asit eldesi prosesi Şekil 3.15’te verilmiştir.



Şekil 3.15. Potasyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yer değiştirmesi prosesi

Bu şekilde elde edilen fülvik asitin sulu çözeltisi kurutma işlemine tabi tutularak katı fülvik asit elde edilebilir.

Akım şeması



Şekil 3.16. Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi akım şeması

3.3. Fülvik Asidin Analizi

Hümik maddeler kompleks molekül yapılarına sahip oldukları için üretilen ürünlerin kalitatif ve kantitatif olarak incelenmesi gerekmektedir. Fülvik asit ile ilgili standartlar bulunmadığından dolayı IHSS'den temin edilen saf fülvik asit numunesi ile kıyaslanarak kalitatif ve kantitatif analizler geliştirilmiştir.

3.3.1. Kalitatif analiz

Fülvik asidin kalitatif analizinde Fourier Transform Infrared (FT/IR) analizi ile üretilen fülvik asitler, saf fülvik asit ile karşılaştırılmıştır. Fülvik asitler elde edildiği kaynağa göre yapısal değişiklikler gösterdiği için saf fülvik asit ile karşılaştırmasında aynı dalgalarda pikler vermesi yapının fülvik asit olduğunu ispatlamaktadır.

3.3.2. Kantitatif analiz

Fülvik asitin kantitatif analizinde uygulanan yöntem, literatürde de oldukça fazla yer bulan, ultraviyole ve görünür bölge içerisindeki farklı dalgalardaki absorpsiyon değerlerinin ölçülmesi ve hazırlanan kalibrasyon grafiği yardımı ile çözeltilerin içerdiği fülvik asit miktarının belirlenmesidir. Bu konu ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 2.6.4'te verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda Zafer ve ark. (2010) 'nın çalışması esas alınmıştır ve 350, 370, 400, 450 ve 500 nm dalgalarda çözeltilerin absorbans değerleri okunarak kalibrasyon grafiği ile her dalga için ppm cinsinden fülvik asit konsantrasyonu belirlenmiştir. Daha kesin sonuç için bu beş değer ortalaması alınarak çözeltilerin içerdiği fülvik asit miktarı hesaplanmaktadır.

3.4. Proses Tasarımı Yöntemi

Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen her iki üretim metodu ile Muğla Milas Hüsamlar Leonarditi kaynaklı fülvik asit üretimi proses tasarımı yapılmıştır. Her iki proses de 1 ton/saat orjinal bazda leonardit işleme kapasitesindedir.

Deneysel proseslerin simülasyon sonuçlarından programın hesapladığı veriler doğrultusunda tesis ana ekipmanlarının tasarımları yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

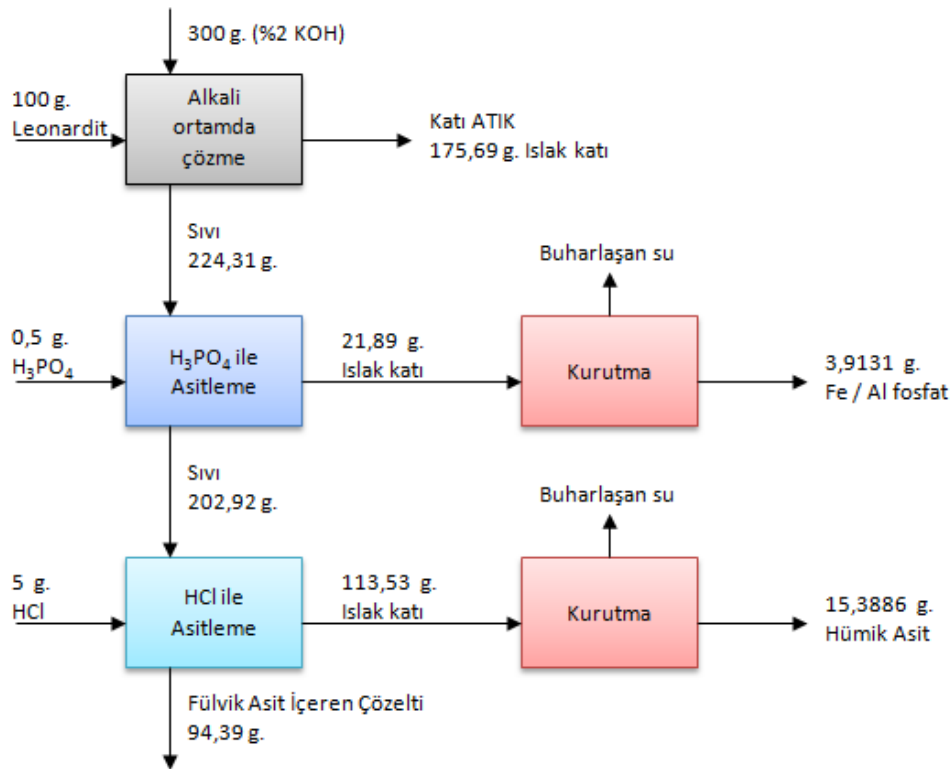
4.1. Fülvik Asit İçeren Çözeltinin Elde Edilmesi

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda fülvik asit içeriği az olmasına rağmen fülvik asit kaynağı olarak leonardit seçilmiştir. Bunun sebebi TKİ Konya Ilgın Hümik Asit Pilot Araştırma Tesisi'nde leonarditlerden hümik asit üretimi esnasında sıvı atık olarak atılan fülvik asit içeren çözeltinin değerlendirilmesidir. Ayrıca, leonardit içerisinde az miktarda bulunan fülvik asidin çok uzun bir süre içerisinde oluşması, bu nedenle daha kararlı hale gelmesi ve oluşan fülvik asit moleküllerinin biyoaktivliklerinin diğer fülvik asit kaynaklarından üretilenlere göre çok daha yüksek olmasıdır.

100 gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditi, 300 ml % 2 lik potasyum hidroksit çözeltisi ile 6 saat 85 °C'de ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası katı kısım atılırken, sıvı kısım önce fosforik asit ile asitlenmiş ve santrifüj edilmiş; ardından hidroklorik asit ile asidik yapılmış ve santrifüj edilmiştir. Fosforik asit ile asidik yapma işleminin sonucunda Fe / Al fosfat safsızlıklar, hidroklorik asit ile asidik yapma işlemi sonucunda ise hümik asit çöktürülerek çözelti içerisinde ayrılmıştır. Muğla Milas Hüsamlar leonarditi elementel analiz, kalorifik değer ve nem içeriği sonuçları Çizelge 4.1'de; fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi deneyi madde denkliği ise Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Muğla Milas Hüsamlar leonarditi elementel analiz, kalorifik değer ve nem içeriği sonuçları

Elementel Analiz	(molar %)
% C	32,04
% H	51,77
% N	0,99
% S	1,01
% O	14,19
Kalorifik Değer (kcal/kg)	2232
Kaba Nem (%)	% 18,11



Şekil 4.1. Fülvik asit içeren çözeltinin elde edilmesi deneyi madde denkliği

Şekil 4.1'deki madde denkliği incelendiğinde Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden orjinal bazda % 3,91 Fe / Al fosfat safsızlık çöktürülmüş ve % 15,39 hümik asit üretildiği görülmektedir.

4.2. Asitin Saflaştırılması

4.2.1. Etanol ile fülvik asit üretimi

Geliştirilen proseslerden biri olan etanol ile fülvik asit üretimi prosesinde, fülvik ester üretimi ön deneyleri etanol, metanol ve propanol ile denenmiştir. Zehirli olmaması, ucuz olması, bu yöntemle üretilen ürünlerin tıbbi çalışmalarda kullanılması ve en yüksek fülvik ester üretim verimine sahip olması nedeniyle etanol ile deneyler devam etmiştir.

Etil fülvik ester üretimi

Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden elde edilen fülvik asit içeren çözeltiye, toplam karışımın % 66'sının % 80'lik etanol olacak miktarda etanol ilave edilmesi ile etil fülvik ester üretilmiştir. 100 gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden yaklaşık 95 ml fülvik asit içeren çözelti elde edilmiştir ve bu çözeltiye 188 ml % 80'lik etanol çözeltisi ilave edilmiştir. Bir gece bekletildikten sonra etil fülvik ester çözelti içerisinde dibe çökmüştür ve santrifüj edildikten sonra katı kısım etüvde 85 °C'de kurutulmuştur ve 0,764 gram etil fülvik ester üretilmiştir. Orjinal leonardit bazında hesaplandığında Muğla Milas Hüsamlar leonarditi içerisinde % 0,76 verim ile etil fülvik ester üretilmektedir. Etil fülvik ester üretimi deneyi madde denkliği Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Etil fülvik ester üretimi deneyi madde denkliği

Toplam çözeltideki etanol yüzdesinin etil fülvik ester verimine etkisinin incelenmesi

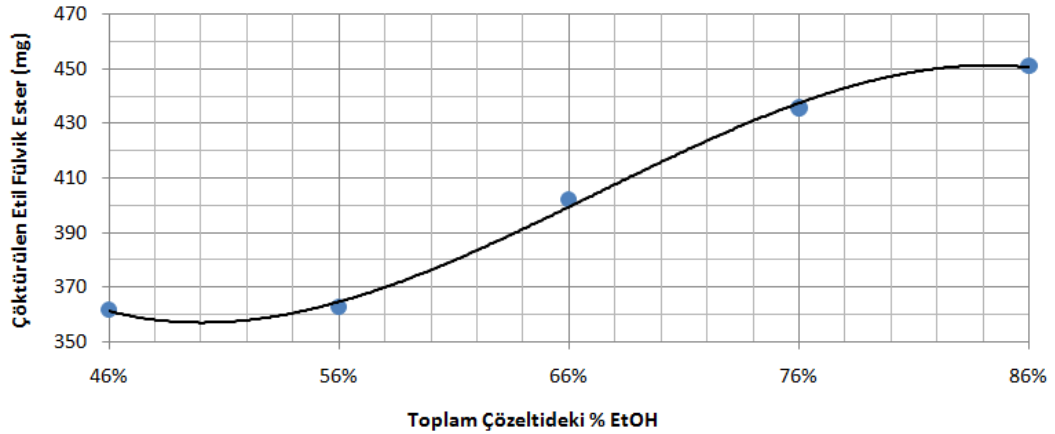
Toplam çözeltideki etanol yüzdesi etil fülvik ester oluşum verimini etkilemektedir. Bu etkinin görülebilmesi ve optimum etanol yüzdesinin belirlenmesi için 300 gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ile 250 ml fülvik asit içeren stok çözelti elde edilmiştir. Stok çözelti 50'şer ml'lik beş kısma ayrılmış ve bu kısımlara sırasıyla toplam çözeltilerin % 46, 56, 66, 76 ve 86'sının % 80'lik etanol olacak miktarda % 80'lik etanol çözeltisi ilave edilmiştir.

Bu deneyde çöktürülemeyen fülvik asit miktarları kantitatif analiz metodu olan UV-Vis spektroskopisi cihazı ile belirlenmiştir. Çözeltilere ilave edilen etanol miktarları ve elde edilen etil fülvik ester verimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

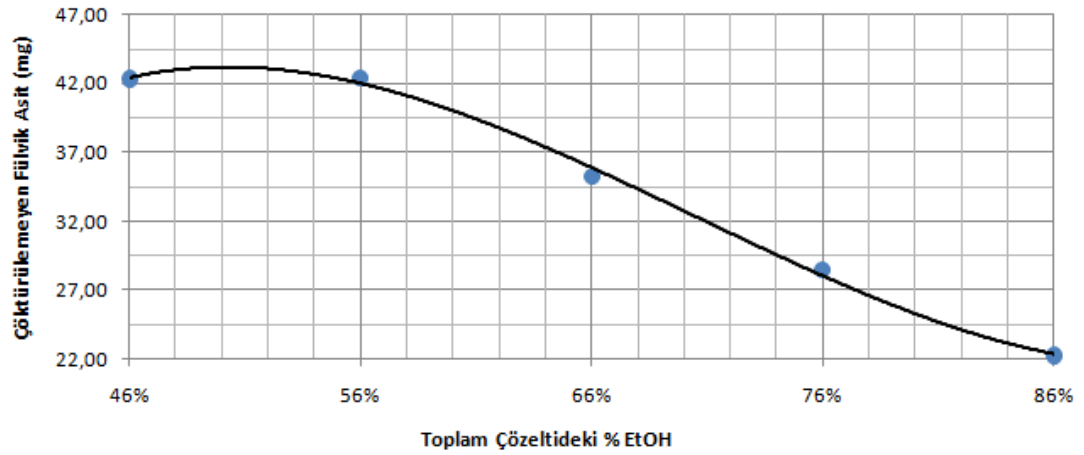
Çizelge 4.2. Etil fülvik ester üretiminde etanol yüzdesinin etkisi deney verileri

% EtOH	% 46	% 56	% 66	% 76	% 86
Çözelti hacmi, ml	50	50	50	50	50
Eklenen EtOH(%80), ml	42,6	63,6	100	158,3	307
Etil fülvik ester, mg	362	363	402	436	451
Çöktürülemeyen fülvik asit, mg	42,3	42,4	35,3	28,4	22,6
% Etil fülvik ester verimi	89,5	89,5	91,9	93,9	95,2

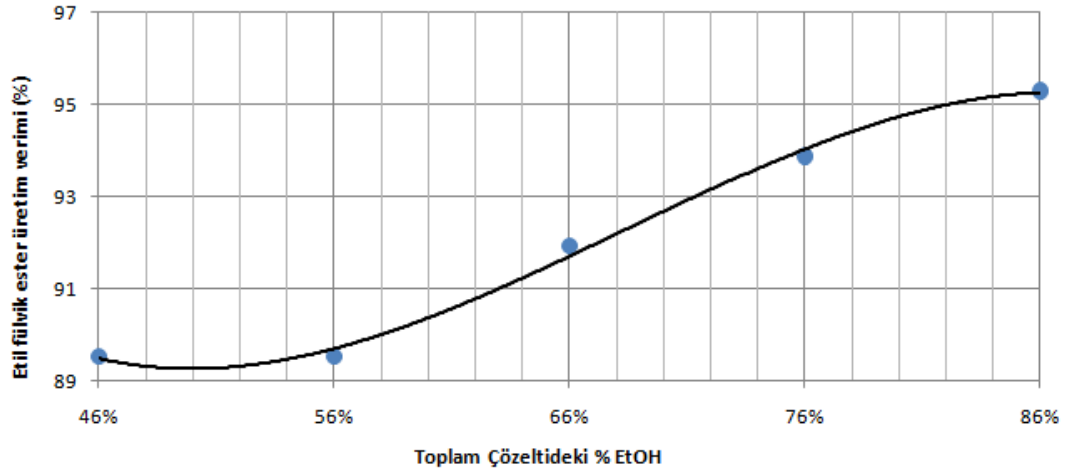
Toplam çözeltideki % 80'lik etanol yüzdelere karşı çöktürülen etil fülvik ester miktarları Şekil 4.3'te, çöktürülemeyen fülvik asit miktarları Şekil 4.4'te ve fülvik asit üretim verimleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Toplam çözeltideki etanol yüzdesine karşı çöktürülen etil fülvik ester miktarı



Şekil 4.4. Toplam çözeltideki etanol yüzdesine karşı çöktürülemeyen fülvik asit miktarı



Şekil 4.5. Toplam çözeltideki etanol yüzdesine karşı etil fülvik ester üretim verimi

Etil fülvik ester üretiminde atık alkolün geri kazanılması

Etil fülvik ester üretiminde atık alkolün geri kazanımı deneyleri basit distilasyon işlemi ile yapılmıştır. Atık alkolün geri kazanımı deneyi sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Atık alkolün geri kazanımı deney verileri

Atık çözeltideki etanol (%)	49
Buhar sıcaklığı, °C	76
Basınç, mmHg	685
Geri kazanılan çözeltideki etanol (%)	83

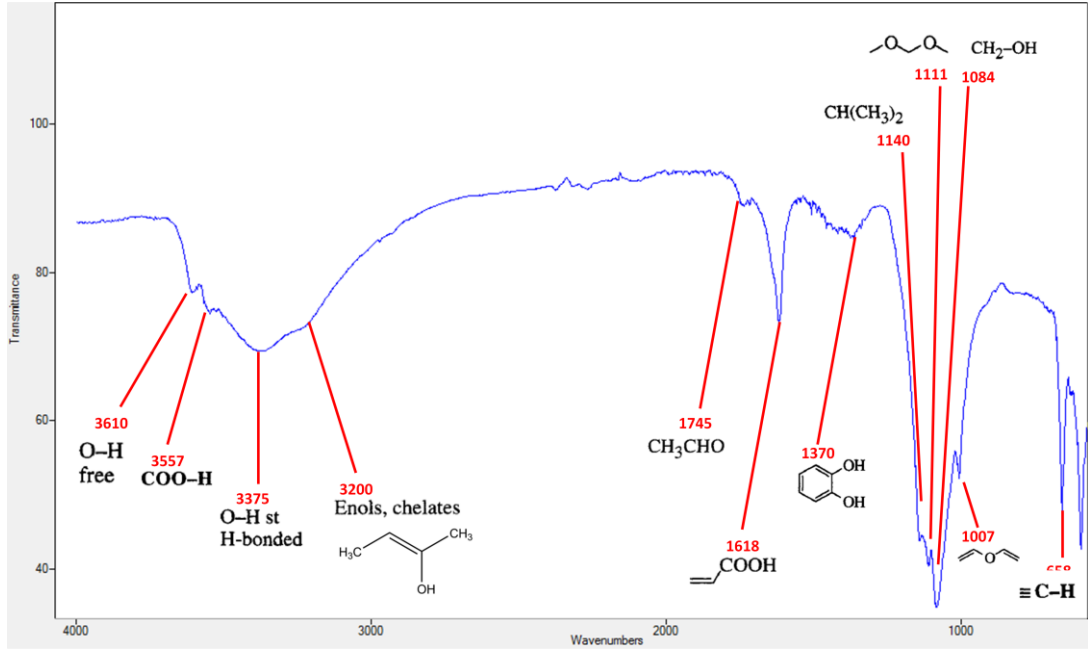
Atık alkolün geri kazanımı konusunda CHEMCAD programı ile iki adet simülasyon yapılmıştır ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Yapılan simülasyonlar ve sonuçları Ek-2'de verilmiştir.

Etil fülvik esterinin su ile reaksiyonu ve reaksiyon sonucu oluşan etanolün çözeltiden uzaklaştırılması

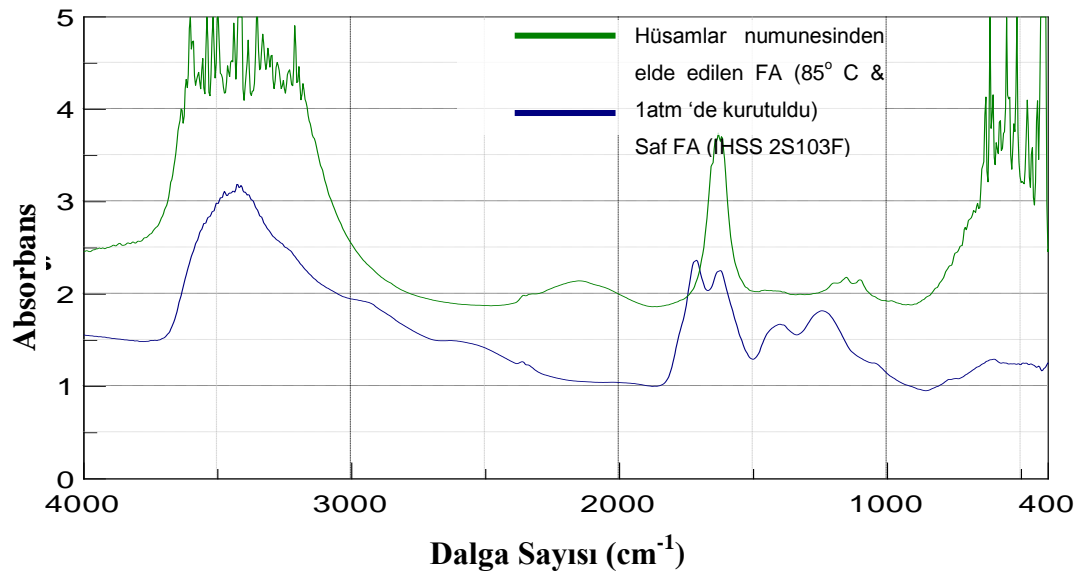
Üretilen etil fülvik esterden 2,000 gram tartılarak 200 ml deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Oluşan çözelti etüvde 85 °C’de kurutularak önce reaksiyon sonucu meydana gelen etanol buharlaştırılmış, etanolün tükenmesi sonucunda da çözeltinin suyu buharlaşarak katı fülvik asit ürünü elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda 2,000 gram etil fülvik esterden 1,934 gram saf fülvik asit üretilmiştir. Deneysel çalışma ışığında üretilen etil fülvik esterinin % 96,7 fülvik asit içeriğine sahip olduğu belirlenmiş ve bu ürünün ticari bir fülvik asit ürünü olabileceğini görülmüştür.

Etil fülvik esterinin kalitatif analizi

Üretilen etil fülvik ester ile FT/IR analizi yapılmış ve analiz incelenmiştir. Analiz sonucunda etil fülvik ester içerisinde fülvik asidi karakterize eden karboksil asit, fenolik ve alkolik hidroksil ve enol grupları belirlenmiştir. Etil fülvik esterinin FT/IR analizi Şekil 4.6’da ve IHSS’den temin edilen saf fülvik asit ile FT/IR karşılaştırması Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.6. Etil fülvik esterinin FT/IR analizi

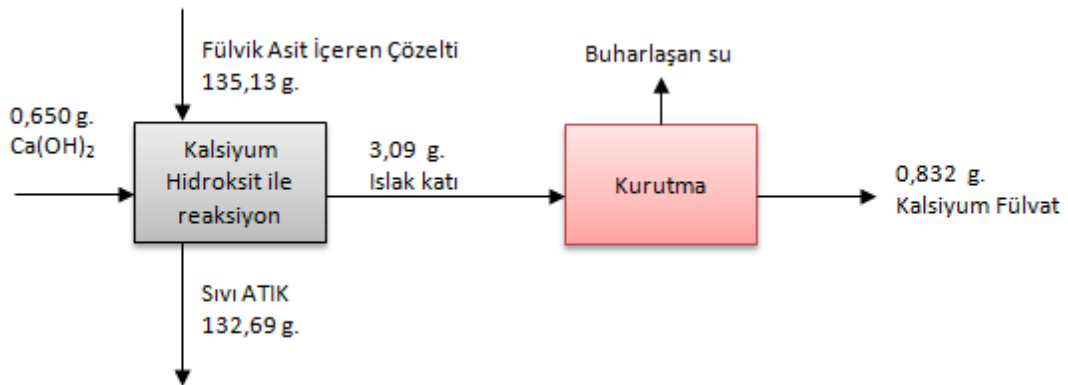


Şekil 4.7. Etil fülvik ester ile saf fülvik asidin FT/IR karşılaştırması

4.2.2. Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi

Kalsiyum fülvat üretimi

Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden elde edilen fülvik asit içeren çözeltiye, kalsiyum hidroksit ilave edilmesi sonucunda kalsiyum fülvat elde edilmiştir. 100 gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden yaklaşık 135 ml fülvik asit içeren çözelti elde edilmiştir ve bu çözeltiye 650 mg kalsiyum hidroksit ilave edilerek çözeltinin pH'ı 10'un üzerine çıkartılmıştır. Bir süre bekletildikten sonra çözelti santrifüj edilip katı kısım etüvde 85 °C'de kurutulmuştur ve 0,832 gram kalsiyum fülvat üretilmiştir. Kuru leonardit bazında hesaplandığında Muğla Milas Hüsamlar leonarditi içerisinde % 1,02 verim ile kalsiyum fülvat üretilebilmektedir. Kalsiyum fülvat üretimi deneyi madde denklığı Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Kalsiyum fülvat üretimi deneyi madde denklığı

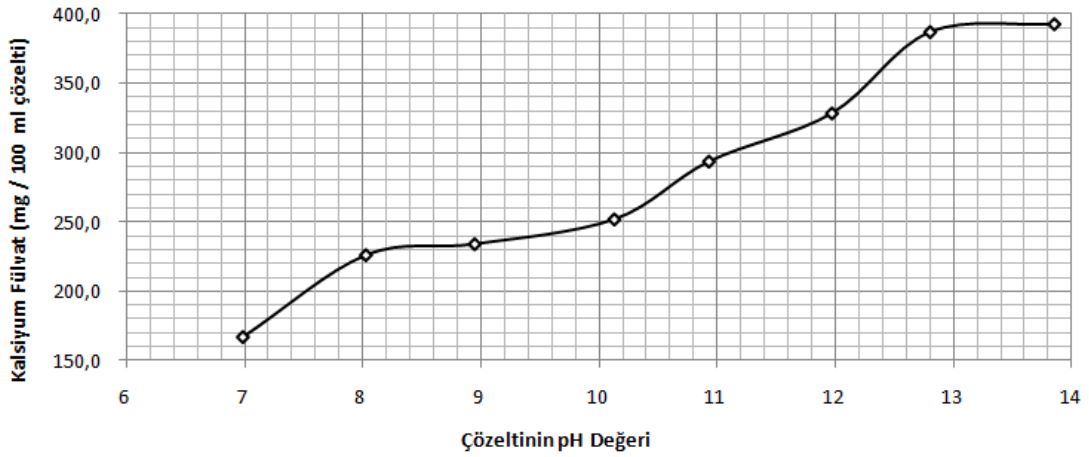
Çöktürme esnasında pH değerinin kalsiyum fülvat üretim verimine etkisinin incelenmesi

Konya Ilgın Gölyaka linyiti kullanılarak 800 ml fülvik asit içeren çözelti elde edilmiştir. Bu stok çözelti sekize ayrılarak farklı pH'larda kalsiyum fülvat üretim verimleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda incelenecek pH değerleri 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ve 14 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmada bu pH değerlerine yakın

çalışılmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları Çizelge 4.4'de ve pH'a göre üretilen kalsiyum fülvat miktarları Şekil 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Çöktürme esnasında farklı pH değerlerinde harcanan kalsiyum hidroksit ve üretilen kalsiyum fülvat miktarları

pH	6,99	8,03	8,95	10,13	10,93	11,97	12,80	13,85
Eklenen Ca(OH) ₂ , mg	236	246	262	266	284	326	492	643
Kalsiyum Fülvat, mg	167	226	234	252	294	328	387	392



Şekil 4.9. Çöktürme esnasında pH değerlerine karşı üretilen kalsiyum fülvat miktarları

Kalsiyum iyonlarının potasyum veya sodyum iyonları ile yer değiştirmesi

Üretilen kalsiyum fülvat katısından 2,00 gram alınmış ve bir litre çözelti içerisinde 14 ml %37'lik HCl yardımı ile çözünmesi sağlanmıştır. Kalsiyum fülvat çözeltisinin içerdiği kalsiyum, sodyum ve potasyum miktarları Alev fotometre cihazı ile belirlenmiş ve Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kalsiyum fülvat çözeltisinin içerdiği iyonlar ve miktarları

Çözeltinin İçerdiği İyonlar	Miktar (ppm)
Potasyum	212
Sodyum	19
Kalsiyum	87

Çözelti içerisinde sodyum miktarının potasyum miktarına göre çok az olması nedeniyle kalsiyum iyonlarının doğrudan potasyum iyonları ile değiştirilmesi uygun olacaktır. Bu nedenle kalsiyum fülvat çözeltisi katyonik su yumuşatma reçinesine beslenmeden önce su yumuşatma reçinesi potasyum iyonları ile yüklenmelidir. 30,00 gram Aqualine katyonik su yumuşatma reçinesi, uç tarafına cam elyaf sıkıştırılmış büret içerisine alınıp, üzerinden 1 litre 0,17 M KCl çözeltisi geçirilmiştir. Reçinenin yüklendiğinden emin olmak amacıyla çözelti reçineden geçmeden önce ve sonra Alev fotometre cihazı ile içerdiği iyonlar belirlenmiş ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Katyonik su yumuşatma reçinesinin potasyum iyonları ile yüklenmesi için beslenen KCl çözeltisinin reçine öncesi ve sonrası içerdiği iyon miktarları

Çözeltinin İçerdiği İyonlar	Reçine Öncesi (ppm)	Reçine Sonrası (ppm)
Potasyum	7400	3000
Sodyum	50	1875
Kalsiyum	30	50

Çizelge 4.6'dan çözeltideki potasyum iyonlarının azaldığı ve sodyum iyonlarının arttığı, dolayısıyla da reçinenin potasyum iyonları ile yüklendiği görülmektedir. Reçinedeki potasyum iyonları ile sodyum iyonları yer değiştirmiştir. Bu aşamada kalsiyum fülvat çözeltisi reçineden geçirilmiştir ve reçine sonrası çözelti için alev fotometre cihazı ile belirlenen iyonlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Su yumuşatma reçinesinden geçirilen kalsiyum fülvat çözeltisinin içerdiği iyonlar

Çözeltinin İçerdiği İyonlar	Miktar (ppm)
Potasyum	6169
Sodyum	55
Kalsiyum	5

Çizelge 4.7'den anlaşıldığı üzere kalsiyum fülvat çözeltisi içerisindeki kalsiyum iyonları potasyum ve az miktarda sodyum iyonları ile yer değiştirmiştir. Bu çözeltinin kurutulması durumunda kalsiyum fülvat ürününden potasyum fülvat ürünü üretilmiş olacaktır.

Potasyum veya sodyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yer değiştirmesi

Kalsiyum fülvat çözeltisi içerisinde kalsiyum iyonlarının potasyum iyonları ile yer değiştirilmesi sonrasında saf fülvik asit üretimi için çözeltide fazlaca bulunan potasyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılacak olan Amberlyst-15 yüksek asidik katyonik reçinesinin orjinal hali hidrojen ile yüklüdür ve deneysel çalışmaya hazır haldedir.

Deneysel çalışmalara başlamadan önce reçinenin katyon tutma kapasitenin belirlenmesi ve deneysel çalışmada gerekli olan reçine miktarının hesaplanması gerekmektedir. Amberlyst-15 reçinesi için belirlenen kapasite değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Amberlyst-15 reçinenin belirlenen özellikleri

Nem Tutma Kapasitesi (%)	53,3
Ağırlıkça Katyon Tutma Kapasitesi (CEC_m)	5 eşdeğer g / kg
Hacimce Katyon Tutma Kapasitesi (CEC_v)	1,85 eşdeğer g / L
Katyon Tutma Kapasitesi (%)	100

Öncelikle bir gram reçinenin kaç gram potasyum iyonunu tutabileceğinin hesaplanması gerekir.

$$\begin{aligned}
 CEC_{m,K^+} &= CEC_m \cdot M_{A,K^+} \\
 &= \frac{0,005 \text{ mol}}{1 \text{ g reçine}} \cdot \frac{39,098 \text{ g } K^+}{1 \text{ mol}} \\
 &= \frac{0,195 \text{ g } K^+}{1 \text{ g reçine}}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Amberlyst-15 reçinesinden geçirilecek çözeltinin içerdiği iyonlar Çizelge 4.7'de verilmişti. Buradan yaklaşık 6,17 gram potasyumu değiştirmek istediğimiz görülmektedir.

$$\begin{aligned}
 Reçine_{req} &= \frac{1 \text{ g reçine}}{0,195 \text{ g } K^+} \cdot 6,17 \text{ g } K^+ \\
 &= 31,63 \text{ g reçine}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Çözeltide bulunan sodyum iyonlarının da değişeceği ve kalsiyum iyonlarının önce potasyum veya sodyum ile ardından da hidrojen ile yer değişeceği düşünülürse gerekli reçine miktarının yaklaşık % 10 fazlasının alınması daha doğru olacaktır. Bu durumda kullanılacak Amberlyst-15 reçine miktarı 35,00 gram olarak alınmıştır.

Hesaplanan miktarda reçine uç tarafına cam elyaf sıkıştırılmış büret içerisine alınıp, üzerinden 1 litre çözelti geçirilmiştir. Reçineden geçtikten sonra fülvik asit içeren çözeltinin Alev fotometre cihazı ile içerdiği iyon miktarları belirlenmiştir ve veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Amberlyst-15 reçineden geçirilen fülvik asit içeren çözeltinin içerdiği iyonlar ve miktarları

Çözeltinin İçerdiği İyonlar	Miktar (ppm)
Potasyum	4
Sodyum	2
Kalsiyum	4

TKİ Ilgın Hümik Asit Pilot Araştırma Tesisi'nde kalsiyum fülvat üretimi

26 - 28 Mart 2011 tarihleri arasında TKİ Konya Ilgın Hümik Asit Pilot Araştırma Tesisi'nde Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ve Gölyaka linyiti ile gerçek ölçekli ham kalsiyum fülvat üretimleri yapılmıştır.

Üretimler esnasında çekilen bazı fotoğraflar Resim 4.1 ile Resim 4.5 arasında verilmiştir.



Resim 4.1. Çöktürülen Fe / Al fosfat safsızlıktan alınan numune



Resim 4.2. Fülvik asit içeren çözeltiye kalsiyum hidroksit ilavesi



Resim 4.3. Kalsiyum fülvatın filtresten geçirilmesi sonucu ayrılan atık sıvı



Resim 4.4. Filtrepreste tutulan kalsiyum fülvat



Resim 4.5. Üretim sonrası çekilen bir fotoğraf

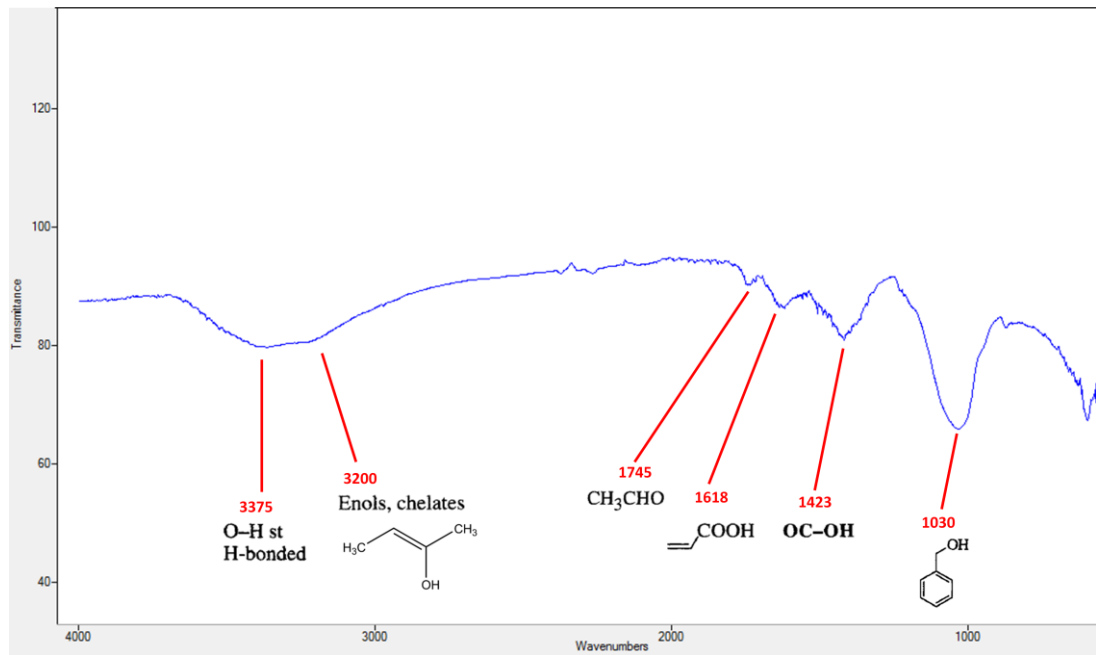
TKİ Konya Ilgın Hümik Asit Pilot Araştırma Tesisi'nde yapılan üretimlerin verileri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. TKİ Konya Ilgın Hümik Asit Araştırma Tesisi'nde yapılan üretimlerin verileri

	Muğla Milas Hüsamlar Leonarditi ile Yapılan Üretim	Konya Ilgın Gölyaka Linyiti ile Yapılan Üretim
Hammadde kömür, kg	1000	1000
Eklenen Fosforik Asit, L	9,5	7
Eklenen Hidroklorik Asit, L	90	80
Eklenen Kalsiyum Hidroksit, kg	8,5	12
Çöktürülen Fe / Al Fosfat, kg	75	20
Üretilen Hümik Asit, kg	180	150
Üretilen Ham Kalsiyum Fülvat, kg	14	16

Kalsiyum fülvatın kalitatif analizi

Üretilen kalsiyum fülvat FT/IR analizi yapılmış ve spektrum incelenmiştir. Analiz sonucunda kalsiyum fülvat içerisinde fülvik asidi karakterize eden karboksil asit, fenolik ve alkolik hidroksil ve enol grupları belirlenmiştir. Kalsiyum fülvatın FT/IR analizi Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Kalsiyum fülvatın FT/IR analizi

5. PROSES TASARIMI

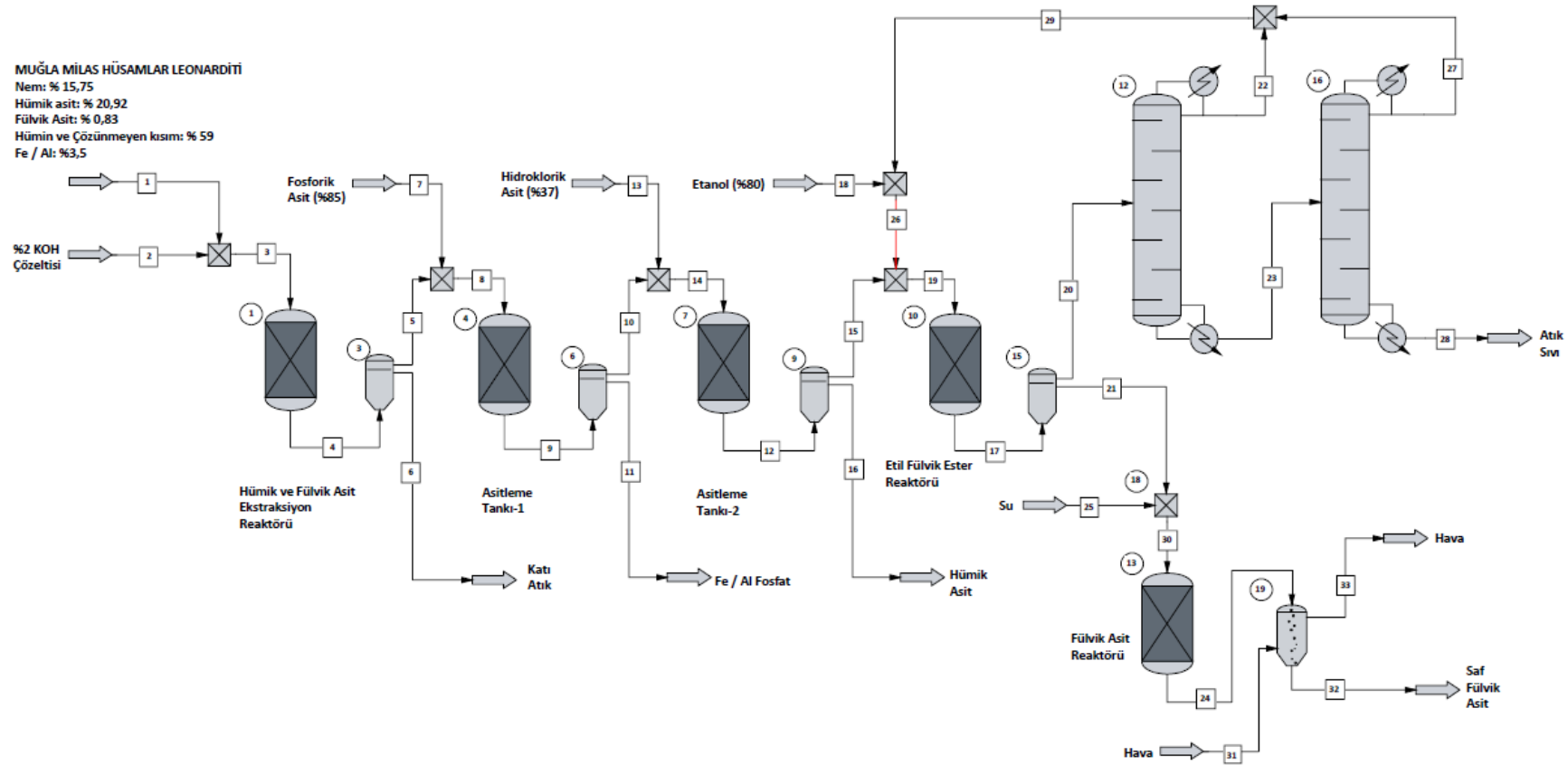
Geliştirilen her iki yöntem için CHEMCAD programı ile yapılan simülasyon çalışmalarının sonuçları ile saatte 1'er ton leonardit işleme kapasiteli üretim proseslerinin ana ekipmanlarının tasarımları yapılmıştır. Kapasitelerin saatte 1'er ton olmasının sebebi boyut büyütme sırasında ekipman boyutlarının orantılı olarak büyütülebilir olmasındandır.

5.1. Etanol ile Fülvik Asit Üretimi Proses Simülasyonu

Etanol ile fülvik asit üretim prosesi CHEMCAD simülasyonu Şekil 5.1'de ve ekipman listesi ve özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Etanol ile fülvik asit üretimi prosesi ekipman listesi ve özellikleri

Ekipman Adı	Özellikleri
Ekstraksiyon Reaktörü	4 m ³
Birinci Asitleme Tankı	3,35 m ³
İkinci Asitleme Tankı	3,35 m ³
Etil Fülvik Ester Reaktörü	6,2 m ³
Fülvik Asit Reaktörü	0,25 m ³
Birinci Filtrepres	885 kg kek kapasiteli (1000mm x 1000mm – 35 plaka)
İkinci Filtrepres	80 kg kek kapasiteli (630mm x 630mm – 9 plaka)
Üçüncü Filtrepres	400 kg kek kapasiteli (1000mm x 1000mm – 16 plaka)
Dördüncü Filtrepres	20 kg kek kapasiteli (400mm x 400mm – 10 plaka)
Birinci Distilasyon Kolonu	(Bakınız Ek-5)
İkinci Distilasyon Kolonu	(Bakınız Ek-5)
Kurutucu	Tepsili kurutucu



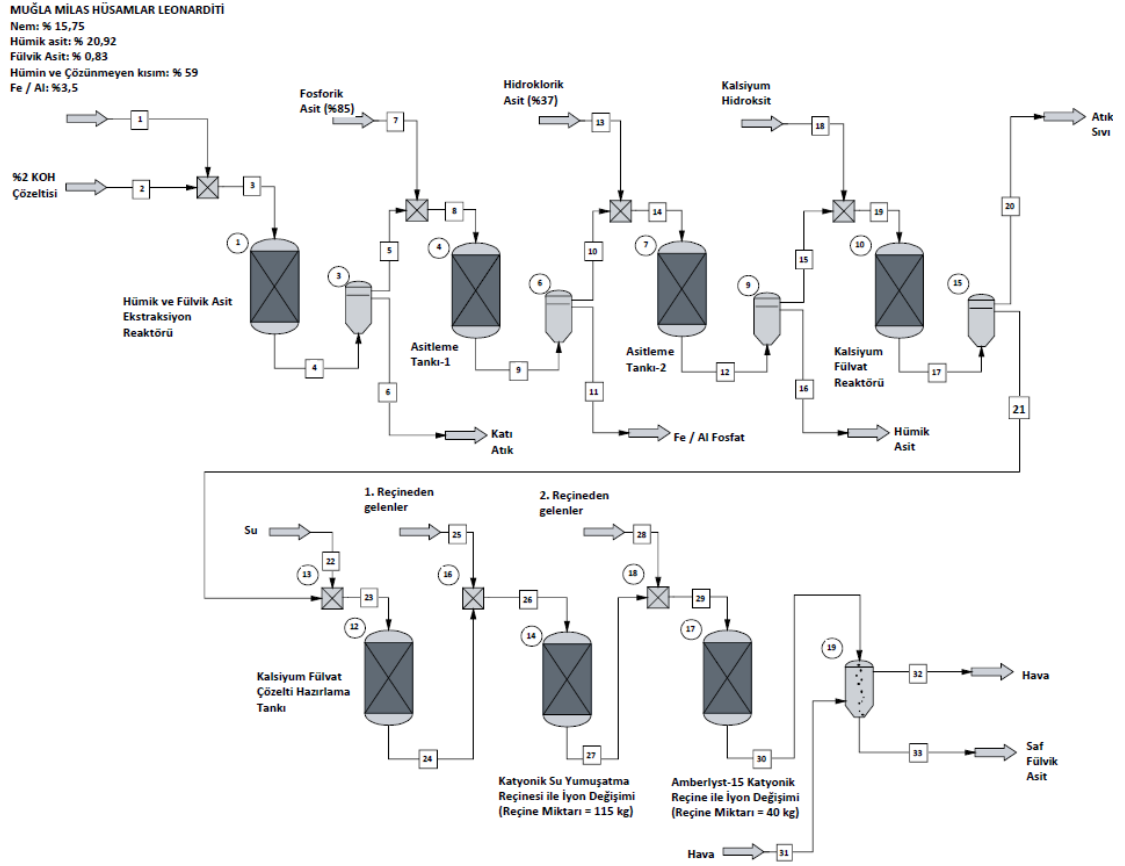
Şekil 5.1. Etanol ile fülvik asit üretimi prosesi CHEMCAD simülasyonu

5.2. Kalsiyum Hidroksit ile Fülvik Asit Üretimi Proses Tasarımı

Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretim prosesi CHEMCAD simülasyonu Şekil 5.2’de ve ekipman listesi ve özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi prosesi ekipman listesi ve özellikleri

Ekipman Adı	Özellikleri
Ekstraksiyon Reaktörü	4 m ³
Birinci Asitleme Tankı	3,35 m ³
İkinci Asitleme Tankı	3,35 m ³
Kalsiyum Fülvat Reaktörü	3,35 m ³
Çözelti Hazırlama Tankı	0,25 m ³
Birinci Reçine Tankı	0,10 m ³
İkinci Reçine Tankı	0,05 m ³
Birinci Filtrepres	885 kg kek kapasiteli (1000mm x 1000mm – 35 plaka)
İkinci Filtrepres	80 kg kek kapasiteli (630mm x 630mm – 9 plaka)
Üçüncü Filtrepres	400 kg kek kapasiteli (1000mm x 1000mm – 16 plaka)
Dördüncü Filtrepres	20 kg kek kapasiteli (400mm x 400mm – 10 plaka)
Kurutucu	Tepsili kurutucu



Şekil 5.2. Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi prosesi CHEMCAD simülasyonu

5.3. Ana Ekipmanların Tasarımları

CHEMCAD simülasyonları sonucunda ana ekipmanların tasarımları yapılmıştır. Yapılan tasarımlar için örnek hesaplamalar Ek-4'te, distilasyon kolonlarının teknik özellikleri Ek-5'de ve tankların teknik çizimleri Ek-6'da verilmiştir.

6. SONUÇLAR

6.1. Fülvik Asit İçeren Çözeltinin Elde Edilmesi Sonuçları

- Ekstraksiyon esnasında leonarditten gelen Fe ve Al safsızlıkların giderilmesi için literatürdeki temel ayırma prosesine ek olarak fosforik asit ile demir ve alüminyum fosfat çöktürme işlemi ilave edilmiştir. Bu ilave ile fülvik asit içeren çözelti elde edilmesinde iki aşamalı asitleme işleminin daha başarılı sonuç verdiği gösterilmiştir.
- İkinci asitleme aşaması olan Fe ve Al safsızlıkların fosforik asit ile giderilmesi işleminde ideal pH değerinin 5 ile 8 arasında olması gerektiği belirlenmiştir.
- Muğla Milas Hüsamlar leonarditi ile yapılan çalışmalarda, orjinal bazda 100 gram leonarditten 3,91 gram Fe / Al fosfat safsızlık çöktürülmüş, 15,39 gram hümik asit çöktürülmüş ve % 0,8'lik 94,39 gram fülvik asit çözeltisi elde edilmiştir.
- Fülvik asit içeren çözelti ile yapılan çok sayıda deneme sonucunda iki yöntem ile saflaştırma geliştirilmiştir. Bunlar, etanol ve kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretimi prosesleridir.

6.2. Etanol ile Fülvik Asit Üretimi Sonuçları

- Geliştirilen proseslerden biri olan etanol ile fülvik asit üretimi prosesinde etil fülvik ester üretim veriminin doğrudan çözeltiye ilave edilen etil alkol miktarı ile ilişkili olduğu gözlenmiş ve yapılan optimizasyon çalışmasında etil fülvik ester üretim verimi bakımından çözültideki optimum etanol yüzdesinin % 76 olduğu belirlenmiştir.

- Belirlenen optimum etil alkol yüzdesi ile yapılan deneysel çalışmalarda orjinal bazda 100 gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden 764 mg etil fülvik ester üretilmiştir.
- Üretilen etil fülvik ester su ile reaksiyona sokulmuş ve sonuç olarak 100 gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden 739 mg saf fülvik asit üretilmiştir. Bu deneysel çalışmadan etil fülvik esterinin % 96,7 sinin saf fülvik asit olduğu görülmüştür.
- Üretilen etil fülvik ester IHSS'den temin edilen saf fülvik asit ile FT/IR analizi ile karşılaştırılmıştır ve aynı dalga boyunda pikler verdiği belirlenmiştir. Yapılan FT/IR analizinde fülvik asidi karakterize eden pikler gözlemlenmiştir.
- Proseste etil fülvik ester çöktürüldükten sonra geriye kalan atık alkol çözeltisinin geri kazanımı için Ankara basıncında 76 °C'de yapılan deneysel çalışmalar ile % 49 'luk etanol çözeltisi % 83 'lüğe zenginleştirilmiştir.
- Deneysel çalışmaların başarılması üzerine atık alkolün geri kazanımı konusunda proses tasarımına yönelik iki ayrı simülasyon yapılmıştır. Bu simülasyonlar arasından iki seri distilasyon kolonu ve hafif fazların birleştirilerek proseste geri kullanımını içeren simülasyon daha ekonomik bulunmuştur.

6.3. Kalsiyum Hidroksit ile Fülvik Asit Üretimi Sonuçları

- Kalsiyum hidroksit ile fülvik asit üretiminde kalsiyum fülvatın çöktürüldüğü aşamada çözeltinin optimum pH değeri yaklaşık 13 olarak belirlenmiştir.
- Optimum şartlarda yapılan deneylerde orjinal bazda 100 gram Muğla Milas Hüsamlar leonarditinden 832 mg kalsiyum fülvat üretilmiştir.

- Su yumuşatma reçinesini 6ncesi 6zelti 87 ppm kalsiyum içerirken reçine sonrası 5 ppm içerdiği belirlenmiştir.
- Saf f6lvik asit 6retimi için kullanılmış olan Amberlyst-15 reçinenin kation tutma kapasitesi 5 eşdeğer gram / kg reçine olarak belirlenmiştir.
- Amberlyst-15 reçinesi 6ncesi 6zelti 6169 ppm potasyum ve 55 ppm sodyum içerirken, reçine sonrası bu değerlerin sırasıyla 4 ve 2 ppm'e d6ŝt6ėu g6r6lm6ŝtir. B6ylece saf f6lvik asit 6zeltisi elde edilmiştir.
- Optimum şartlarda 6retilen kalsiyum f6lvatın % 96,1 f6lvik asit içerdiği belirlenmiştir.
- 6retilen kalsiyum f6lvatın FT/IR analizi yapılmış ve f6lvik asidi karakterize eden pikler g6zlemlenmiŝtir.
- TKİ Konya Ilgın H6mik Asit Pilot Araştırma Tesisi'nde kalsiyum f6lvat 6retimi yapılmış ve 14 kg Muğla Milas H6samlar leonarditi kaynaklı ve 16 kg Konya Ilgın G6lyaka leonarditi kaynaklı kalsiyum f6lvat 6retimi başarılmıştır.

6.4. Proses Tasarımı Sonuçları

Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen her iki 6retim metodu ile de Muğla Milas H6samlar leonarditi kaynaklı f6lvik asit 6retim prosesi tasarımı yapılmıştır. Her iki proses de 1 ton/saat orjinal bazda leonardit işleme kapasitesindedir.

7. ÖNERİLER

Etil fülvik ester üretiminde gerçekleşen Fischer esterleşme reaksiyonunun hızı yavaştır. Endüstriyel üretim için katalizör kullanımı uygun olacaktır. Esterleşme reaksiyonu ile üretimi yapılan petrokimya ürünlerinde verimin yükselmesi için katalizörler kullanılmaktadır. Bu çalışmanın devamında farklı katalizörler ile etil fülvik ester üretim verimleri karşılaştırılabilir.

Kalsiyum fülvat üretiminde iki değerlikli çöktürücü atom olarak kalsiyum seçilmiştir. Teorik olarak benzer üretim yöntemi ile magnezyum fülvat ürünü de üretilebilir ve kalsiyum-magnezyum fülvat karışımı üretilebilir.

Saflaştırılan fülvik asitin değişik alanlarda kullanımı ile ilgili uygulama projeleri geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

Aiken, G., R., McKnight, D., M., Wershaw, R., L., MacCarthy, P., "Humic Substances in Soil, Sediment, and Water", *A John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1-240 (1985).

Almendros, G., Gonzalez-Vile, F., J., "Degradative Studies on a Soil Humic Fraction – Sequential Degradation of Inherited Humin", *Soil Biol. Biochem.*, 19:513-520 (1987).

Andrews, J., E., Brimblecombe, P., Jickells, T., D., Liss, P., S., Reid, B., "An Introduction to Environmental Chemistry", *Blackwell Publishing*, İngiltere, 114-119 (2004).

Arnolds, O., Hallmark, C., T., Wilding, L., P., "Andisols from Four Different Regions of Iceland", *Soil Science Society American Journal*, 59, 161-169 (1995).

Baker, W.E., "Geochimica et Cosmochimica Acta", In Humic Matter in Soil and the Environment, ed. K. Tan, 37, 264-269 (1973).

Beck, K., C., Reuter, J., H., Purdue, E., M., "Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States", *Geochim. Cosmochim. Acta* 38:341- 364 (1974).

Bellar, T., A., Lichtenberg, J., J., Kroner, R., C., "The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water", *Journal of American Waterworks Association*, 66, 703-706 (1974).

Black, A., P., Christmas, R., F., "Characteristics of colored surface waters", *J. Am. Water Works Assoc.* 55, 753-770 (1963).

Bloom, P.R., Leenheer, J.A. "Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances" Humic Substances II. In Search of Structure, ed. M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm & R.S. Swift, *Wiley*, Chichester, 409-446 (1989).

Brady, N., C., "The Nature and Properties of Soils", Onuncu Baskı, *Macmillan Publ. Co.*, New York, 11-17 (1990).

Buddrus "Quantitation of Partial Structures of Aquatic Humic Substances by One- and Two-Dimensional Solution ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *Anal. Chem.* 61, *American Chemical Society*, 628-631 (1989).

Buffle, J., "Environment Science and Technology 32", *AICHE*, 2887 (1998).

Buffle, J., Sigel, H.(ed.), "Metal Ions in Biological Systems", **Dekker**, New York, 165 (1984).

Burdick, E., M., "Commercial humates for agriculture and the fertilizer industry", **Econ. Bot.**, 19, 152-156 (1965).

Carrager, C., E., "Giant Molecules, Essential Materials for Everyday Living", 2nd Edition, **Wiley**, New Jersey, 321 (2003).

Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M., "Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios", **Soil Science Society American Journey**, 41, 352-358 (1977).

Chesworth, W. (ed.), "Encyclopedia of Soil Science", **Springer**, New York, 210-245 (2004).

Chiou, C.T., Lee, J.-F., Boyd, S.A. "The surface area of soil organic matter", **Environ. Sci. Technol.** 24, 1164-1166 (1990).

Chiou, C.T., Lee, J.-F., Boyd, S.A. "Reply to the Comment on "The Surface Area of Soil Organic Matter" (Pennell & Rao, 1992)", **Environ. Sci. Technol.** 26, 404-406 (1992).

Christman, R., F., Gjessing, E., T. (ed.), "Aquatic and Terrestrial Humic Materials", **The Butterworth Group**, Ann Arbor, Miami, 12-15 (1983).

Christman, R. F., Gjessing, E. T., "Modify damage by toxic compounds", **The Butterworth Group**, Kent, İngiltere, 42 (1983).

Ciéslewicz, J., Niedzwiecki, E., Protasowicki, M., Gonet, S., S., "Humus properties of bottom sediments from the Szczecin lagoon", **The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection**, 8. **Meeting International Humic Substances Society**, Wrocław, Polonya, 553-558 (1997).

Clark, F., E., Tan, K., H., "Identification of a polysaccharide ester linkage in humic acid", **Soil Biol. Biochem.**, 1, 75-81 (1969).

Cornelis, R., "Handbook of Elemental Speciation II, Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health", **Wiley**, West Sussex, 62-64 (2005).

Cranwell, P., A., Hayworth, R., D., "The chemical nature of humic acids", **Humic Substances. Their Structure and Function in the Biosphere**, **Centre for Agric. Publishing and Documentation**, Wageningen, Hollanda, 126 (1975).

Debska, B., "The effect of green manure on the properties of soil humic acids", **The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection**, **Proc. 8th Meeting Intern. Humic Subst. Soc.**, Wrocław, Polonya, 467-475 (1996).

- Döbereiner, J., W., "Zuer Pneumatischen Chemie, III Phytochemie", 64-74 (1822).
- Filella, M., Buffle, J., Parthasarathy, N., Worsfold, P.(ed.), "Encyclopedia of Analytical Science", Second Edition, *Elsevier*, Volume G, 288-298 (2005).
- Forsyth, W., G., C., "Studies on the more soluble complexes of soil organic matter, I. A method of fractionation", *Biochemistry Journal*, 41, 176-181 (1974).
- Galeska et al, "Characterization and biocompatibility studies of novel humic acid based films as membrane materials for an implantable glucose sensor", *Biomacromolecules*, 1249-55, (2001).
- Harvey, G., R., Boran, D., A., "Geochemistry of Humic Substances in Seawater", Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, *A John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 233-247 (1985).
- Hatcher, P., G., Schnitzer, M., Dennis, L., W., Maciel, G., E., "Aromaticity of Humic Substances in Soils", *Soil Science Society American Journal*, 45, 1089-1094 (1981).
- Hatcher, P., G., Breger, I., A., Maciel, G., E., Szeverenyi, N., M., MacCarthy, P.(ed.), "Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization - Geochemistry of Humin", *Wiley-Interscience*, New York, 78-90 (1985).
- Hayes, M., H., B., MacCarthy, P., Malcolm, R., L., Smith, R., S., "Humic Substances II, In Research of Structure", *Wiley*, Chichester, 10-130 (1989).
- Hiradate, S., Yonezawa, T., Takesako, H., "Fine fractionation and purification of the fulvic acid fraction using adsorption and precipitation procedures", *Soil Science and Plant Nutrition* 53, 413-419 (2007).
- Hoffman, I., Schnitzer, M., "A Thermogravimetric Investigation of the Effect of Soil Oxidizing Agents on the Ignition of Carbonaceous Materials", *Fuel* 47, No:3 (1968).
- Ishiwatari, R., "Chemical nature of sedimentary humic acid", Humic Substances, Their Structure and Function in the Biosphere, *Centre for Agricultural Publications and Documentation*, Wageningen, 87-107 (1975).
- Ishiwatari, R., "Geochemistry of Humic Substances in Lake Sediments", Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, *A John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 147-180 (1985).
- Ivins, M., "Home, home on the latrine", *Time Magazine*, August 6, 158, 26 (2001).
- Jackson, T., A., "Humic matter in natural waters and sediments", *Soil Sci.* 119, 56-64 (1975).

Jackson, W., R., "Humic, Fulvic and Microbial Balance: Organic Soil Conditioning", *Jackson Research Center*, Evergreen, Colorado, 22-68 (1993).

Jones, R., I., "The Influence of Humic Substances on Lacustrine Planktonic Food Chains", *Hydrobiologia*, 229, 73-91 (1992).

Kalle, K., "Zum Problem der Meereswasserfarbe", *Ann. Hydrogr. Mar. Meteorol.* **66**, 1-33 (1938).

Kalle, K., "The problem of the gelbstoff in the sea", *Oceanography and Marine Annal. Review*, 4, 91-104 (1966).

Kaya, D., Eyidoğan, M., Çoban, V., Çağman, S., Aydoner, C., Tırıs, M., "Türkiye'nin hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyeli ve ekonomisi", *ICCI 2009 Bildiriler Kitabı*, 59-62 (2009).

Kemp, A. L. W., A. Mudrochova, "Nitrogen in sedimented organic matter from lake Ontario", *Proc. Intern. Meeting, Centre for Agric. Publishing and Documentation*, Wageningen, Hollanda, 137-157 (1975).

Khan, S., U., Schnitzer, M., "Sephadex Jel Filtration of Fulvic Acid: The Identification of Major Components in Two Low Molecular Weight Fractions", *Soil Science*, 112, 231-238 (1971).

Khristeva, L. A., Luk'Yanonko, M.V. , "Role of physiologically active substances in soil-humic acids, bitumens and vitamins B, C, P-P A and D in the life of plants and their replenishment", *Soviet Soil Science*, 10 (1962).

Kılıç, K., Sayar, S., "Organic Soils in the Arid Small Catchments in the Middle Anatolia Region of Turkey", *Journal of Agronomy*, 5, 23-27 (2006).

Killops, S., Killops V., "Introduction to Organic Geochemistry", *Blackwell Publishing*, 86 (2005).

Klocking, R., Helbig, B., "Medical Aspects and Applications of Humic Substances", *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*, Jena, Almanya, 3-16 (2005).

Kononova, M., M., "Soil Organic Matter", *Pergamon Press*, Oxford, 37 (1966).

Kumada, K., "Chemistry of Soil Organic Matter", *Japan Science Society Press*, Tokyo, 59 (1987).

Kuwatsuka, S. Watanabe, A., Itoh, K., Arai, S., "Comparison of two methods of Preparation of Humic and fulvic acids, IHSS method and Nagoya method", *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition*, 38, 23-30 (1990).

Lamar, W., L., "Evaluation of organic color and iron in natural surface waters", *US Geol. survey Prof. Paper 600D*, D24-D29 (1968).

Leenheer, J.A. "Origin and nature of humic substances in the water of the Amazon River basin", *Acta Amazonica* 10, 513–526 (1980).

Lewis, G., R., "1001 Chemicals in Everyday Products", 2nd Edition, *Wiley*, 164 (1999).

Lobartini, J., C., Orioli, G., A., Tan, K., H., "Characteristics of soil humic acid fractions separated by ultrafiltration", *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 28, 787-796 (1997).

Lobartini, J., C., Tan, K., H., Rema, J., A., Gingle, A., R., Pape, C., Himmelsbach, D., S., "Chemical and spectral differences in humic matter from swamps, streams and soils in the southeastern United States", *Geoderma.*, 49, 241-254 (1991).

Lobartini, J., C., Tan, K., H., Rema, J., A., Gingle, A., R., Pape, C., Himmelsbach, D., S., "The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter", *Science Total Environment* 113, 1-15 (1992).

MacCarthy, P., Rice, J.A., "Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances", *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, ed. G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw & P. MacCarthy, *Wiley*, New York, 527-559 (1985).

MacCarthy, P., Rice, J., A., "An Ecological Rationale for the Heterogeneity of Humic Substances: A Holistic Perspective on Humus", *Scientists on Gaia*, *MIT Press*, Cambridge, 339-345 (1991).

Malcolm, R., L., Wershaw, R., L., Thurman, E., M., Aiken, G., R., Pickney, D., J., Kaakinen, J., "Reconnaissance sampling and characterization of aquatic humic substances at the Yuma Desalting Test Facility, Arizona.", *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest.* 81-42 (1981).

Malcolm, R., L., "Geochemistry of stream fulvic and humic substances", *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*, *Wiley-Interscience*, New York, 240 (1985).

Malcolm, R., L., "Application of solid-state ¹³C NMR spectroscopy to geochemical studies of humic substances", *Humic Substances II. In Search of Structure*, *Wiley*, Chichester, 166 (1989).

Malcolm, R., L., "The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments.", *Anal. Chim. Acta* 232, 19-30. (1990).

Marin, G., B., “Advances in Chemical Engineering, Volume 36, Photocatalytic Technologies”, *Elsevier*, Amsterdam, 45, 59 (2009).

Mathur, S., P., Farnham, S., R., “Geochemistry of Humic Substances in Natural and Cultivated Peatlands”, Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization, *A John Wiley & Sons, Ltd.*, New York, 53-85 (1985).

Mayer, L., M., “Geochemistry of humic substances in estuarine environments”, Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization, *Wiley-Interscience*, New York, 230 (1985).

McKeague, J., A., Cheshire, M., V., Andreux, F., Berthelin, J., “Organo-mineral complexes in relation to pedogenesis”, Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes, *Soil Science Society of America*, Madison, 549-592 (1986).

Mills, M., S., Thurman, E., M., Ertel, J., Thorn, K., A., “Organic geochemistry and sources of natural aquatic foams”, Humic and Fulvic Acids. Isolation, Structure, and Environmental Role, ACS Symposium Series 651. *American Chemical Society*, Washington, 151-192 (1996).

Miller, R., W., Gardiner, D., T., “Soils in Our Environment”, Eight edition. *Prentice Hall*, Upper Saddle River, New Jersey, 14-69 (1998).

Nag, A., “Biosystems Engineering”, *McGraw Hill Companies*, New York, 495-496 (2010).

Nollet, M., L., Rathore, H., S., “Handbook of Pesticides”, *CRC Press*, 590 (2010).

Ong, H.L., Swanson, V.D., Bisque, R.E., “Natural organic acids as agents of chemical weathering”, U.S. Geological Survey Professional Paper 700 c, Washington, DC, *U.S. Geological Survey*, 89 (1970).

Orlov, D., S., “Humus Asids of Soils”, *Moscow University Press*, Rotherdam, 140 (1985).

Pena-Mendez, E., M., Havel, J., Patocka, J., “Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine”, *Journal of Applied Biomedicine*, 13-24, 13-25 (2005).

Pennell, K.D., Rao, P.S.C. “Comment on “The Surface Area of Soil Organic Matter” ”, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 402-404 (1992).

Povoledo, D., Golterman, H., L., “Humic Substances, their Structure and Function in the Biosphere”, *Proceedings of an International Meeting 1972*, 368 (1975).

Prakish, A., "Enhance and transport nutrients", *Fertility of the sea*, 2, 351-435 (1971).

Preston, C., M., Mathur, S., P., Rauthan, B., S., "The distribution of copper, amino compounds, and humic fractions in organic soils of differing copper contents", *Soil Science*, 131, 344-352 (1981).

Prieur, H., Nissen, H., P., "Examination of the product CHD-FA Expertise Report", *CHD-FA Reports*, Almanya (2008).

Rice, J., A., MacCarthy, P., "Isolation of Humic by Liquid-Liquid Partitioning", *Science Total Environment*, (81-82): 61-69 (1989).

Rice, J., A., Senesi, N. (ed.), Wilkinson, K., J. (ed.), "Biophysical Chemistry of Fractal Structures and Processes in Environmental Systems", *A John Wiley & Sons, Ltd.*, West Sussex, 221-236 (2008).

Rohm & Haas, "Özel görüşme" (2009).

Russell, J., E., Russell, E., W., "Soil Conditions & Plant Growth", Eighth Edition, Longmans, *Green and Co.*, London, 10-230 (1950).

Samanidou V., I. Papadoyannis, G. Vasilikiotis, "Mobilization of heavy-metals from river sediments of Northern Greece, by humic substances", *J. Environm. Sci. Health A26*, 1055-1068 (1991).

Scharpenseel, W., H., "Aufbau und Bindungsform der Ton-Huminsäure-Organomineralische Komplexen Untersuchungen am Roentgenrat, I.R. Spectrometer und Elektronen-mikroskop", *Zeitschr*, Pflanzenern, 3-8 (1966).

Schnitzer, M., "Humic-fulvic acid relationships in organic soils and humification of the organic matter in these soils.", *Canadian Journal of Soil Science*, 47, 245-250 (1967).

Schnitzer, M., Khan, S., U., "Humic Substances in the Environment", *Marcel Dekker Inc.*, New York, 13-143 (1972).

Schnitzer, M. "Chemical, spectroscopic, and thermal methods for the classification and characterization of humic substances", Proc. Intern. Meeting Humic Substances, Nieuwersluis, The Netherlands, May 29-31, 1972. *Centre for Agric. Publishing and Documentation*, Wageningen, Hollanda, 293-310 (1975).

Schnitzer, M., "The chemistry of humic substances", Environmental Biogeochemistry. Vol.1. Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, and Selenium Cycles, *2nd Int. Symp. Environ. Biogeochem*, Ontario, Kanada, 56-98 (1976).

Schnitzer, M., Khan, S., U., "Soil Organic Matter", *Elsevier*, New York, 33-67 (1978).

Schnitzer, M., "Nature of nitrogen in humic substances", *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, *A John Wiley & Sons*, New York, 303-325 (1985).

Schnitzer, M., Kodama, H., Ripmeester, J.,A., "Determination of aromaticity of humic substances by x-ray diffraction analysis", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 745-750 (1991).

Scott, A., J., Snyman, J.,R., Smit, Rensburg, "Topical Management of Acne Vulgaris using CHD-FA", *CHD-FA reports*, Pretorya Üniversitesi, Güney Afrika (2010).

Senesi, N., Chen, Y., Schnitzer, M., "The role of humic acids in extracellular electron transport and chemical determination of pH in natural waters", *Soil Biology and Biochemistry*, 9 (1977).

Senesi, N., Sposito, G., "Residual copper (II) complexes in purified soil and sewage sludge fulvic acids: Electron spin resonance study.", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 1247-1253 (1984).

Senesi, N., "Free Radical", *Analytica Chmica Acta*, 232, 51-75, *Elsevier*, Hollanda, 66 (1990).

Shapiro, J., "Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water", *Limnol. Oceanogr.* 2, 161-179 (1975).

Smith, M., B., March, J. ,"March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure", *Wiley*, 484 (2001).

Soil Survey Staff, "Keys to Soil Taxonomy.", *SMSS Technical Monograph No. 19*, Virginia (1990).

Somani, L., L., Saxena, S., N., "Distribution of Humus Fractions in Some Soil Groups of Rajasthan", *Agrochimica*, 26: 93-103 (1982).

Sparks, D., L., "Environmental Soil Chemistry", *Academic Press*, California, 101-111 (2003).

Sposito, G., "The Chemistry of Soils", *Oxford University Press*, New York, 70 (2008).

Sposito, G., Holtzclaw, K., M., Levesque-Madore, C., S., "Calcium ion complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge-soil water mixtures", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 600-606 (1978).

Sposito, G., Holtzclaw, K., M., Levesque-Madore, C., S., "Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: I. Determination of stability constants and linear correlation analysis", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 465-468 (1981).

Stach, E., "Coal Petrology", *Gebruder Borntraeger*, Stuttgart, Almany, 312 (1975).

Steelink, C., "Implications of elemental characteristics of humic substances", *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*, *Wiley-Interscience*, New York, 124 (1985).

Steelink, C., Wershaw, R., L., Thorn, K., A., Wilson, M., A., "Application of liquid-state NMR spectroscopy to humic substances", *Humic Substances II. In Search of Structure*, *John Wiley & Sons*, New York, 92 (1989).

Steinberg, C., Muenster, U., "Geochemistry and ecological role of humic substances", *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*, *Wiley-Interscience*, New York, 55 (1985).

Stevenson, F., J., "Cycles of Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients", *John Wiley & Sons*, New York, 48 (1986).

Stevenson, F., J., "Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions", Second Edition, *Wiley*, New York, 33-80 (1994).

Swain, F., M., "Biogeochemistry of humic compounds, Humic Substances. Their Structure and Function in the Biosphere", *International Meeting Humic Substances*, Nieuwersluis, Hollanda, 337-360 (1975).

Swift, R.S., "Organic matter characterization" (chap 35), D.L. Sparks et al. (eds) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. *Soil Sci. Soc. Am.* Madison, Wisconsin, 1018-1020 (1996).

Syltic, P.W., "Effects of very small amounts of highly active biological substances on plant growth", *Biological Agriculture and Horticulture*, *Appropriate Technology Ltd.*, Dallas, 38-77 (1985).

Tan, K., H., "The Andosol in Indonesia", Meeting on the Classification and Correlation of Soils from Volcanic Ash, Tokyo, Japonya, *Report no:15*, 30-35 (1964).

Tan, K., H., "The Andosol in Indonesia", *Soil Science*, 99, 375-378 (1965).

Tan, K., H., "Polysaccharide constituents in fulvic and humic acids extracted from soil", *Geoderma*, 2, 245-255 (1968).

Tan, K., H., "High and Low Molecular Weight Fractions of Humic and Fulvic Acides", *Plant Soil*, 48, 89-101 (1977).

Tan, K., H., "Variations in Soil Humic Compounds as Related to Regional and Analytical Differences", *Soil Science*, 125, 351-358 (1978).

Tan, K. H., D. S. Himmelsbach, J. C. Lobartini. "The significance of solid-state ¹³C NMR spectroscopy of whole soil in the characterization of humic matter", *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 23, 1513-1532 (1992).

Tan, K., H., "Environmental Soil Science", Second Edition. *Marcel Dekker*, New York, 37-60 (2000).

Tan, K., H., "Andosol", A Hutchinson Ross Benchmark book, New York (1984).

Tan, K., H., "Humic Matter in Soil and the Environment", *Marcel Dekker Inc.*, Georgia, 60 (2003).

Tan, K., H., King, L., D., Morris, H., D., "Complex reactions of zinc with organic matter extracted from sewage sludge", *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 748-751 (1971).

Tan, K., H., Mudgal, V., G., Leonard, R., A., "Adsorption of poultry litter extracts by soil and clay", *Environ. Sci. Technol.*, 9, 132-135 (1975).

Tan, K., H., Giddens, J., E., "Molecular weights and spectral characteristics of humic and fulvic acids", *Geoderma*, 8, 221-229 (1972).

Tan, K., H., Van Schuylenborgh, J., "On the classification and genesis of soils derived from andesitic volcanic material under a monsoon climate", *Neth. J. Agric. Sci.* 7, 1-22 (1959).

Tan, K., H., Rema, J., A., Lobartini, J., C., "The Biochemical and Spectral Characteristics of Unicam and Its Humic Fraction. *Report to the Unicamp Company*", University of Georgia, Atina, 1-45 (1988).

Tan, K., H., Leonard, R., A., Asmussen, L., E., Lobartini, J., C., Gingle, A., R., "The geochemistry of black water in selected coastal streams of the Southeastern United States", *Comm. Soil Sci. Plant Nutr.*, 21, 1999-2016 (1990).

Tan, K., H., Lobartini, J., C., Himmelsbach, D., S., Asmussen, J., E., "Composition of humic acids extracted under air and nitrogen atmosphere", *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22, 861-877 (1991).

Tate, R., L., "Soil Organic Matter. Biological and Ecological Effects", *A John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 101-180 (1987).

Theng, B., K., G., "Soils with Variable Charge", Soil Bureau, Dept. Scientific and Industrial Research, *New Zealand Soil Science Society*, Lower Hutt, Yeni Zelanda (1980).

Thorn, K. A., D. W. Folan, P. MacCarthy, "Characterization of the International Humic Substances Society standard and reference fulvic and humic acids by solution state carbon-13 (^{13}C) and hydrogen-1 (^1H) nuclear magnetic resonance spectrometry", *Water-Resources Investigations Report 89-4196*. U.S. Geol. Survey, Denver (1989).

Thurman, E., M., "Organic Geochemistry of Natural Waters", *Dr. W. Junk Publishers*, Dordrecht, Martinus Nijhoff, 57 (1985).

Thurman E., M., Malcolm, R., L., "Preparative isolation of aquatic humic substances", *Environmental Science Technology*, 15, 463-466 (1981).

Tinsley, I., J., "Chemical Concepts in Pollutant Behaviour", *A John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, 77 (2004).

Tipping, E., "Cation Binding by Humic Substances", *Cambridge University Press*, Cambridge, 4-6 (2004).

Uysal, B., Z., "Akışkanlar Mekaniği", *Alp Yayınevi*, Ankara, 363-380 (2003).

Uysal, B., Z., "Kütle Transferi", *Gazi Yayınevi*, Ankara, 267-359 (2003).

Van Krevelen, D., W., "Geochemistry of coal", *Organic Geochemistry*, *Pergamon Press*, Oxford, İngiltere, 170 (1963).

Waksman, S., A., "Humus", *Williams and Wilkins*, Baltimore, 231 (1936).

Wang, C., "Interaction between fulvic acids of different origins and active oxygen radicals". *Science in China* (Series C), 39(3), 267-275 (1996).

Wang, Z., Y. Xu, Peng, "Influences of fulvic acid on bioavailability and toxicity of selenite for wheat seedling and growth", *Biological Trace Element Research*, 55, 147 (1996).

Weiner, E., R., "Applications of Environmental Chemistry", *CRC Press Lewis Publishers*, Florida, 85-87 (2000).

Wilson, M., A., "NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry", *Pergamon Press*, Oxford, 145 (1987).

Yamada E., T. Ozaki, M. Kimura, "Determination and behavior of humic substances as precursors of trihalomethane in environmental water", *Anal. Sci.* 14, 327-332 (1998).

Yuan, S., "Application of Fulvic acid and its derivatives in the fields of agriculture and medicine", First Edition, China, 166 (1993).

Zafer, U. G., Öztan, D. , Anaç, S., Özdingiş, M., Olgun, Z. , Uysal, B. Z., “Spectrophotometric Analysis of Fulvic Acid Solutions”, **6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries**, March 7-12, Antalya (2010).

Zelazny, L., W., Carlisle, V., W., “Physical, Chemical, Elemental and Oxygen Containin Functional Group Analysis of Selected Florida Histosols”, SSSA, Pub. No.6, **Inc. Publisher**, Madison, Amerika, 63-78 (1974).

EKLER

EK-1. MTM-0100 ve MTM-0265 reçine analiz metodları

MASTER TEST METHODS

MTM 0100: MOISTURE HOLDING CAPACITY

Objective

To determine the equilibrium water content of ion exchange resins.

Area of Application

This procedure is applicable to all ion exchange resins, *except* for anion exchange resin in the OH or HCO₃ ionic form.

Principle

The ion exchange resin is equilibrated with water under specified conditions, then the resin is dried in an oven to determine the moisture content.

Equipment

Dewatering apparatus, see equipment section.
Source of vacuum, 40 ± 2 torr below atmospheric pressure.
Analytical balance, ± 0.001 g precision or better.
Ventilated oven, 105 ± 2 °C.
Desiccator.
Tared weighing dish.

Reagents

Deionized water.

Master Test Method

1. Transfer 50 ml of well mixed sample to a clean container.
2. Hydrate the resin with 50 ml of deionized water for 30 min.
3. If the solution is hazy from suspended material, decant off the solution and add clean deionized water. Repeat as necessary. Record in comment field that solution was hazy.
4. Place a sheet of 5.5 cm medium porosity filter paper inside a 6 cm (inside diameter) Buchner funnel. Wet paper to ensure a good seal.
5. Transfer the hydrated resin to the Buchner funnel. Place the funnel on the vacuum flask.
6. Drain the sample to the top of the sample. Cover the funnel with a rubber stopper which is connected to a humidifying tower.
7. Apply vacuum at 40 ± 2 torr below atmospheric pressure for 5 min.
8. Remove stopper and wipe away any water adhering to the inside of the funnel.
9. Transfer the dewatered resin to a dry jar. Carefully mix sample and cap.
10. Weigh out a 4.0 to 5.0 g sample of prepared resin into a tared weighing dish. Record the resin weight as W_{moist} (to nearest 0.001 g).
11. Dry at 105 ± 2 °C for a minimum of 12 hr.

EK-1. (Devam) MTM-0100 ve MTM-0265 reçine analiz metodları

12. Remove sample from oven. Cool in a desiccator for 15 min.
13. Weigh the dry resin. Record the resin weight as W_{dry} (to nearest 0.001 g).
14. Calculate

$$\text{MHC (\%)} = 100 \times (1 - W_{\text{dry}} (\text{g}) / W_{\text{moist}} (\text{g})).$$

15. Report result to 1 decimal place, *i.e.*, 45.0%.

Notes

1. This test is run on new ion exchange resins “as received.” New resins receive no pretreatment. The exception occurs when the resin is shipped with a preservative. In this case it is permissible to rinse out the preservative with deionized water. Used resins should be treated with the appropriate 1 N reagent, typically NaOH or HCl, to ensure the correct ionic form.
2. A humidifying tower should be used to ensure that the air passing through the resin is at 100% relative humidity.
3. The size of the Buchner funnel is chosen such that the nominal resin bed depth is 2.00 ± 0.5 cm.
4. The filter paper should be “medium” porosity. Examples include Whatman #1, VWR #413.
5. A fixed vacuum of 40 ± 2 torr is used.
6. A fixed time of 5 min for draining is used. This time starts from the time the water level reaches the top of the resin.
7. A fixed oven temperature of 105 ± 2 °C is used.
8. A minimum drying time of 12 hr is used. The preferred drying time is 18 ± 2 hr, based on ASTM D2187.
9. The oven should not be opened during the drying time. Repeated opening of the oven door has been shown to have a measurable impact on the final results.

The information herein is presented in good faith, but no warranty, expressed or implied, is given, nor is freedom from any patent owned by Rohm and Haas Company or by others to be inferred. This method does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this method to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. In the hands of a qualified analyst, the analytical procedures are expected to yield results of a sufficient accuracy for their intended purposes; but recipients are cautioned to confirm the reliability of their methods, equipment, and standards by appropriate tests. Anyone wishing to reproduce or publish the material in whole or in part should request written permission from Rohm and Haas Company.

EK-1. (Devam) MTM-0100 ve MTM-0265 reçine analiz metodları

MASTER TEST METHODS

MTM 0265: CATION SALT SPLITTING CAPACITY AND PERCENT REGENERATION : H form resins

Objective

To determine the total exchange capacity of cation exchange resins on a weight (eq/kg) and volume (eq/L) basis. Also determine the percent regeneration.

Area of Application

This procedure is applicable to strong acid cation resins with sulfonic acid functional groups in the hydrogen form.

Principle

A sample of resin is pretreated as for the Moisture Holding Capacity. A known weight and volume of resin is eluted with NaNO_3 and the quantity of H determined by titration with NaOH. This provides the initial quantity of H present. The resin is then fully converted to the H form, the H is eluted with NaNO_3 , and the quantity of H is determined by titration with NaOH. This provides the strong acid, or salt splitting, capacity. This capacity is assumed equivalent to the total capacity for cation resins with sulphonic acid functional groups.

Equipment

Dewatering apparatus.
Source of vacuum, 40 ± 2 torr below atmospheric pressure.
Analytical balance, ± 0.001 g precision or better.
Ventilated oven, 105 ± 2 °C.
Desiccator.
Tared weighing dishes.
25 ml graduated cylinder, Kimble 20022-25 or equivalent.
Fritted glass filter tube.
1 L volumetric flask.
100 ml pipet.
Equipment for NaOH titration.

Reagents

1.0 N HCl.
0.5 N NaNO_3 .
0.1000 N NaOH, standardized.
Deionized water.
Phenolphthalein indicator solution (5 g/L), used only for manual titrations.

EK-1. (Devam) MTM-0100 ve MTM-0265 reçine analiz metodları

Master Test Method

1. Prepare resin by the Master Test Method procedure for MHC.
2. Measure and record the **MHC** (to nearest 0.1%).
3. Weigh out a 15.0 ± 0.5 g sample of the prepared resin. Record the resin weight as **W_{moist}** (to nearest 0.01 g).
4. Quantitatively transfer the sample to a 25 ml graduated cylinder.
5. Cover the resin with deionized water to the 25 ml mark.
6. Shake the sample gently for 30 sec.
7. Allow the resin to settle, then tap the base of the graduated cylinder until no further settling is observed. Record the resin volume as **V_{moist}** (to nearest 0.25 ml).
8. Quantitatively transfer the sample to a fritted glass filter tube.
9. Pass 1 L of 0.5 N NaNO_3 through the sample at a rate of 25 ml/min. Collect exactly 1 L of effluent in a clean 1 L volumetric flask.
10. Stopper the flask and mix the contents thoroughly by inverting at least 5 times.
11. Pipet a 100 ml sample of the NaNO_3 effluent into a titration beaker.
12. Titrate the sample for H using 0.1000 N NaOH. Record the titration volume as **$V_{\text{As received, NaOH}}$** (to nearest 0.01 ml) and the NaOH normality as **N_{NaOH}** (to nearest 0.0001 eq/L).
13. Rinse the same resin sample with 200 ml of deionized water. Discard the rinsate.
14. Pass 1 L of 1.0 N HCl through the sample at a rate of 25 ml/min.
15. Rinse with 1 L of deionized water at a flow rate of 25 ml/min. At the end of the rinse, verify that the effluent is near neutral using indicator paper.
16. Pass 1 L of 0.5 N NaNO_3 through the sample at a rate of 25 ml/min. Collect exactly 1 L of effluent in a clean 1 L volumetric flask.
17. Stopper the flask and mix the contents thoroughly by inverting at least 5 times.
18. Pipet a 100 ml sample of the NaNO_3 effluent into a titration beaker.
19. Titrate the sample for H using 0.1000 N NaOH. Record the titration volume as **$V_{\text{Regen, NaOH}}$** (to nearest 0.01 ml).
20. Pipet a 100 ml sample of the NaNO_3 influent blank into a titration beaker.
21. Titrate the blank for H using 0.1000 N NaOH. Record the titration volume as **$V_{\text{Blank, NaOH}}$** (to nearest 0.01 ml).
22. Report results to 1 decimal place, i.e., 95.0 %.
23. Calculate

$$\text{Wt. Cap. (eq/kg)} = \frac{10 \times (V_{\text{Regen, NaOH}} (\text{ml}) - V_{\text{Blank, NaOH}} (\text{ml})) \times N_{\text{NaOH}} (\text{eq/L})}{W_{\text{moist}} (\text{g}) \times (1 - \text{MHC} (\%) / 100)}$$

$$\text{Vol Cap. (eq/L)} = \frac{10 \times (V_{\text{Regen, NaOH}} (\text{ml}) - V_{\text{Blank, NaOH}} (\text{ml})) \times N_{\text{NaOH}} (\text{eq/L})}{W_{\text{moist}} (\text{ml})}$$

$$\text{PERCENT}_H (\%) = \frac{100 \times (V_{\text{As received, NaOH}} (\text{ml}) - V_{\text{Blank, NaOH}} (\text{ml}))}{V_{\text{Regenerated, NaOH}} (\text{ml}) - V_{\text{Blank, NaOH}} (\text{ml})}$$

24. Report capacity results to 2 decimal places, i.e., 5.00 eq/kg or 2.00 eq/L. Report regeneration to 1 decimal place, i.e., 95.0%.

EK-1. (Devam) MTM-0100 ve MTM-0265 reçine analiz metodları

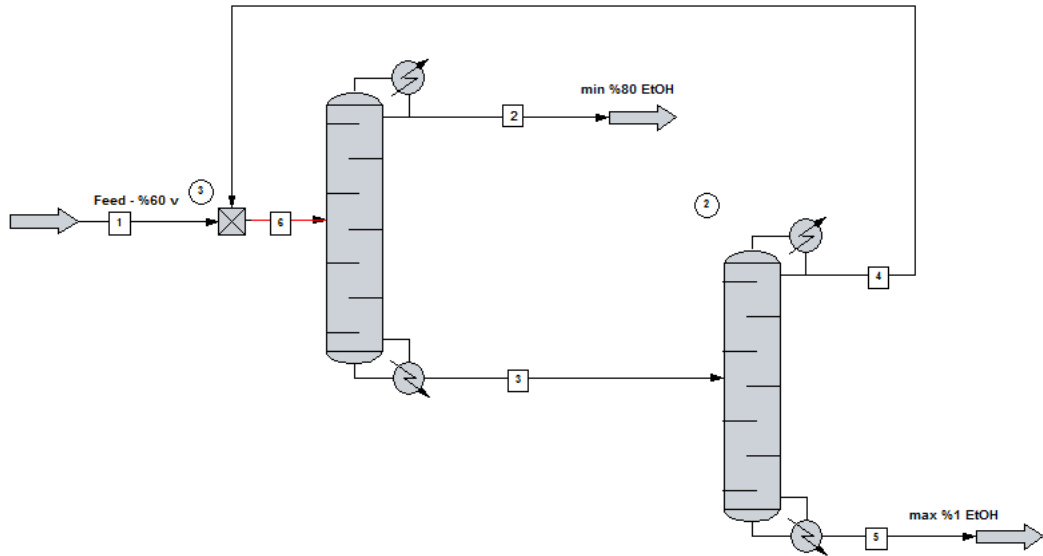
Notes

1. This test is run on new ion exchange resins “as received.” New resins receive no pretreatment.
2. This procedure measures the salt splitting capacity of the cation resin. It is generally assumed that this is the total capacity for cation exchange resins with sulphonic acid groups.
3. This procedure is a combination of MTM 0230 and MTM 0260.
4. The titration can be done manually or with an automatic titrator. For a manual titration, use 2 drops of phenolphthalein indicator solution, and the endpoint occurs when the color changes from clear to pink and persists for 15 s.
5. A blank determination is not required for every sample if it can be shown by good laboratory practice that the blank is negligible. For example, this can be accomplished by routine monitoring: once per shift, once per day, once per week, once per batch of reagents, *etc.*

The information herein is presented in good faith, but no warranty, expressed or implied, is given, nor is freedom from any patent owned by Rohm and Haas Company or by others to be inferred. This method does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this method to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. In the hands of a qualified analyst, the analytical procedures are expected to yield results of a sufficient accuracy for their intended purposes; but recipients are cautioned to confirm the reliability of their methods, equipment, and standards by appropriate tests. Anyone wishing to reproduce or publish the material in whole or in part should request written permission from Rohm and Haas Company.

EK-2. Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan CHEMCAD simülasyonları

Tez kapsamında yapılan deneyler sonucunda atık olarak ortalama % 60'lık etanol çözeltisi elde edilmektedir. Bu çözeltinin tekrar kullanımı için en az % 80'liğe zenginleştirilmesi gerekmektedir. İkinci bir hedef ise distilasyon sonucu ağır fraksiyon olan su çıkış akımında en fazla % 1 etanol bulunmasıdır. Bunun sebebi, atık olacak bu çözeltide ne kadar fazla etanol olursa, taze etanol beslemesi o miktarda olacak olması ve etanol sarfiyatının artacak olmasıdır. CHEMCAD programında iki adet seri bağlı distilasyon kolonu kullanılmış ve ikinci distilasyon kolonundan ayrılan hafif fraksiyon atık çözeltiyi içeren akıma geri beslenmiştir. İlk kolonda % 96,8'lik etanol çözeltisi hafif fraksiyon olarak ayrılabilir, fakat ağır fraksiyon içerisinde % 7,7 etanol bulunmaktadır. Ağır fraksiyon ikinci kolona beslenmektedir ve burada ikinci kez distile edilerek % 80,3 etanol içeren hafif fraksiyon ve % 0,17 etanol içeren ağır fraksiyona ayrılmaktadır. % 0,17 etanol içeren atık sıvı içerisinde atılan etanol miktarı 0,95 kg/h 'tir. Böylece taze beslenecek olan etanol miktarı çok düşük tutulabilmiştir. CHEMCAD simülasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.1'de ve akımların kompozisyonları Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. CHEMCAD simülasyonunda oluşturulan akım şeması

EK-2. (Devam) Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan CHEMCAD simülasyonları

Çizelge 2.1. Simülasyon sonrası akımların kompozisyonları

Akım No		1	2	3	4	5	6
Etanol	(kg/h)	907.5275	906.5737	47.7144	46.7601	0.9543	954.2880
	%	60,5	96,8	7,7	80,3	0,17	61,2
Su	(kg/h)	592.4720	30.1974	573.7498	11.4750	562.2747	603.9469
	%	39,5	3,2	92,3	19,7	99,83	38,8

Simülasyon sonucunda hesaplanan 1. distilasyon kolonlarının özellikleri Şekil 2.2’de ve ikinci distilasyon kolonunun özellikleri ise Şekil 2.3’de verilmiştir.

The screenshot shows the 'Shortcut Column (SHOR)' dialog box with the following settings:

- Select mode:** 3 Design; FUG with Kirkbride feed tray location
- ID:** 1
- Select condenser type:** 1 Partial
- Column pressure:** 685 mmHg
- Column pressure drop:** mmHg
- Number of stages:** 14.9242
- Reflux ratio:**
- R/Rmin:** 1.1
- Case Study:**
 - Number of points:
 - Lower bound R/Rmin:
 - Upper bound R/Rmin:
- Key Component Specifications:**
 - Light key component: 1 Ethanol
 - Heavy key component: 2 Water
 - Light key split: 0.95
 - Heavy key split: 0.05
- Calculated Results:**
 - Condenser duty: -7.88153e+008 J/h
 - Reboiler duty: 1.84278e+009 J/h
 - Minimum stages: 5.11702
 - Feed stage: 7.42385
 - Reflux ratio, minimum: 0.858268
 - Reflux ratio, calculated: 0.944095

Şekil 2.2. Birinci distilasyon kolonunun özellikleri

EK-2. (Devam) Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan CHEMCAD simülasyonları

Select mode: ID: 2
3 Design; FUG with Kirkbride feed tray location

Select condenser type: 1 Partial

Column pressure: 685 mmHg

Column pressure drop: mmHg

Number of stages: 12.4665

Reflux ratio:

R/Rmin: 1.1

Case Study

Number of points:

Lower bound R/Rmin:

Upper bound R/Rmin:

Key Component Specifications

Light key component: 1 Ethanol

Light key split: 0.98

Heavy key component: 2 Water

Heavy key split: 0.02

Calculated Results

Condenser duty: -2.97762e+008 J/h

Reboiler duty: 3.77093e+008 J/h

Minimum stages: 4.64534

Feed stage: 5.92122

Reflux ratio, minimum: 4.00313

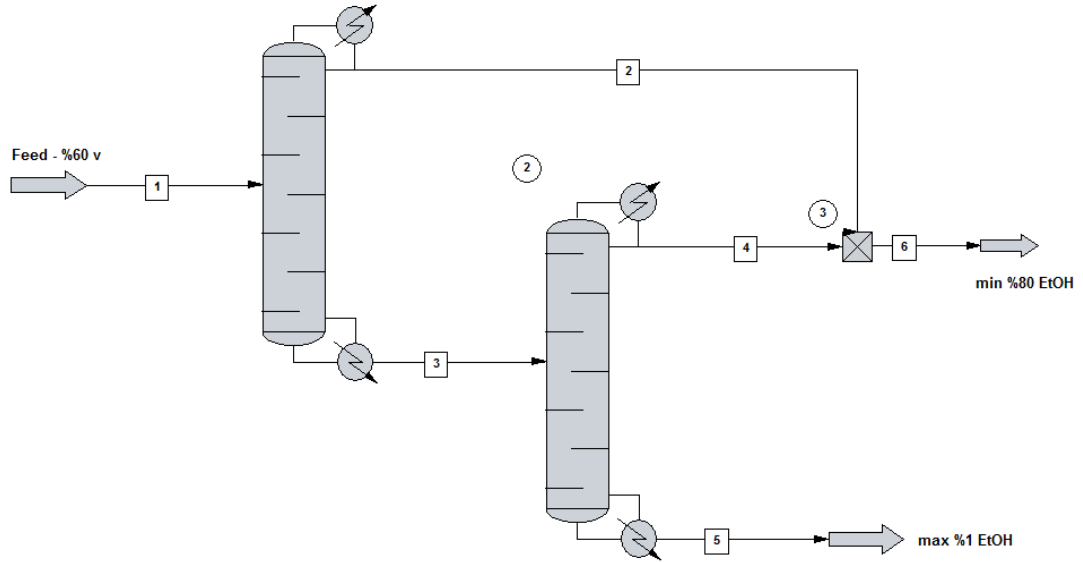
Reflux ratio, calculated: 4.40344

Help Cancel OK

Şekil 2.3. İkinci distilasyon kolonunun özellikleri

İkinci kolondan hafif fraksiyon olarak % 80,3'lük etanol çözeltisi elde edilmektedir. Proseste % 80'lik etanol çözeltisi kullanıldığından dolayı bu akım birinci kolona geri beslemek yerine doğrudan proseste de kullanılabilir. Bu çalışma ile ilgili CHEMCAD simülasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.4'te ve akımların kompozisyonları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

EK-2. (Devam) Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan CHEMCAD simülasyonları



Şekil 2.4. CHEMCAD simülasyonunda oluşturulan alternatif akım şeması

Çizelge 2.2. Alternatif akım şemasının simülasyonu sonrası akımların kompozisyonları

Akım No		1	2	3	4	5	6
Etanol	(kg/h)	907.5275	862.1511	45.3764	44.4689	0.9075	906.6199
	%	60,5	96,7	7,5	79,8	0,16	95,7
Su	(kg/h)	592.4720	29.6236	562.8483	11.2570	551.5913	40.8806
	%	39,5	3,3	92,5	20,2	99,84	4,3

EK-2. (Devam) Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan CHEMCAD simülasyonları

Alternatif akım şemasının simülasyonu sonucunda hesaplanan 1. distilasyon kolonlarının özellikleri Şekil 2.5'te ve ikinci distilasyon kolonunun özellikleri ise Şekil 2.6'da verilmiştir.

The screenshot shows the 'Shortcut Column (SHOR)' dialog box with the following parameters:

Parameter	Value	Unit
Select mode	3 Design; FUG with Kirkbride feed tray location	
Select condenser type	1 Partial	
Column pressure	685	mmHg
Column pressure drop		mmHg
Number of stages	14.9106	
Reflux ratio		
R/Rmin	1.1	
Case Study		
Number of points		
Lower bound R/Rmin		
Upper bound R/Rmin		
Key Component Specifications		
Light key component	1 Ethanol	
Heavy key component	2 Water	
Light key split	0.95	
Heavy key split	0.05	
Calculated Results		
Condenser duty	-7.35584e+008	J/h
Reboiler duty	1.81733e+009	J/h
Minimum stages	5.10144	
Feed stage	7.41446	
Reflux ratio, minimum	0.840058	
Reflux ratio, calculated	0.924064	

Şekil 2.5. Alternatif akım şemasında birinci distilasyon kolonunun özellikleri

EK-2. (Devam) Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan CHEMCAD simülasyonları

Shortcut Column (SHOR) - ID: 2

Select mode: 3 Design; FUG with Kirkbride feed tray location

Select condenser type: 1 Partial

Column pressure: 685 mmHg

Column pressure drop: mmHg

Number of stages: 12.2858

Reflux ratio:

R/Rmin: 1.1

Case Study

Number of points:

Lower bound R/Rmin:

Upper bound R/Rmin:

Key Component Specifications

Light key component: 1 Ethanol

Heavy key component: 2 Water

Light key split: 0.98

Heavy key split: 0.02

Calculated Results

Condenser duty: -2.80959e+008 J/h

Reboiler duty: 3.5731e+008 J/h

Minimum stages: 4.5653

Feed stage: 5.82777

Reflux ratio, minimum: 3.91729

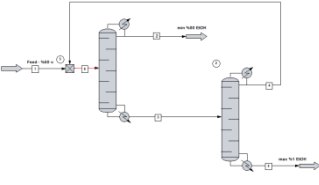
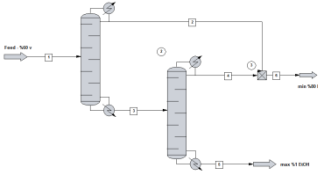
Reflux ratio, calculated: 4.30902

Help Cancel OK


Şekil 2.6. Alternatif akım şemasında ikinci distilasyon kolonunun özellikleri

EK-2. (Devam) Atık alkolün geri kazanımı prosesi için yapılan CHEMCAD simülasyonları

Çizelge 2.3. Simülasyonu yapılan iki akım şemasının ekipmanların özellikleri bakımından karşılaştırılması

	İlk Akım Şeması		İkinci Akım Şeması	
				
	İlk kolon	İkinci kolon	İlk kolon	İkinci kolon
Raf Sayısı	15	13	15	8
Besleme rafı	6	6	13	6
R / R_{min}	1,1	1,1	1,1	1,1
Kondenser Yüğü (kWh)	218,93	82,71	204,33	78,05
Reboiler Yüğü (kWh)	511,88	104,75	504,81	99,25
Reflux oranı	0,94	4,4	0,92	4,31

EK-3. TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hüyük asitlerin tayini

	TÜRK STANDARDI TURKISH STANDARD
	TS 5869 ISO 5073 Ocak 2003
	ICS 73.040
<hr/>	
KAHVERENGİ KÖMÜRLER VE LİNYİTLER - HÜYİK ASİTLERİN TAYİNİ	
Brown coals and lignites - Determination of humic acids	
<hr/>	
TÜRK STANDARDLARI ENSTİTÜSÜ Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/ANKARA	

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hüyük asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

Ön söz

- Bu standard, ISO tarafından kabul edilen ISO 5073 (1999) standardı esas alınarak, TSE Maden Hazırlık Grubu'nca TS 5869 (1988) 'un revizyonu olarak hazırlanmış ve TSE Teknik Kurulunun 29 Ocak 2003 tarihli toplantısında Türk Standardı olarak kabul edilerek yayımına karar verilmiştir.
- Bu standardın daha önce yayımlanmış bulunan baskıları geçersizdir.

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

İçindekiler

0	Giriş	1
1	Kapsam	1
2	Atıf yapılan standard ve/veya dokümanlar	1
3	Terimler ve tarifler	2
3.1	Hümik asitler.....	2
3.2	Toplam hümik asitler.....	2
3.3	Serbest hümik asit.....	2
4	Prensip	2
4.1	Toplam hümik asitler.....	2
4.2	Serbest hümik asit.....	2
5	Reaktifler	2
5.1	Sodyum pirofosfat alkali ekstraksiyon çözeltisi.....	2
5.2	Sodyum hidroksit çözeltisi.....	2
5.3	Potasyum dikromat standard çözeltisi.....	2
5.4	Potasyum dikromat yükseltgeme çözeltisi.....	2
5.5	Amonyum demir (II) sülfat, titrasyon çözeltisi.....	2
5.6	1,10 - Fenantrolin indikatör çözeltisi.....	3
5.7	Sülfürik asit.....	3
6	Cihazlar	3
6.1	Su banyosu.....	3
6.2	Terazi.....	3
7	Numune	3
8	İşlem	3
8.1	Toplam hümik asitlerin ekstraksiyonu.....	3
8.2	Serbest hümik asitin ekstraksiyonu.....	3
8.3	Estraktlardaki hümik asitlerin tayini.....	4
9	Sonuçların gösterilmesi	4
10	Metodun kesinliği	4
10.1	Tekrarlanabilirlik sınırı.....	4
11	Deney raporu	5
Ek A Kahverengi kömür ve linyitler veya hümik asitlerin karbon muhtevası oranlarının tayini		6

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

Kahverengi kömürler ve linyitler - Hümik asitlerin tayini

0 Giriş

Bu standardda hümik asitler, ekstraktların titrasyonu ile volumetrik olarak tayin edilir.

Bu deney, uygulamalı bir deney olup tekrarlanabilir sonuçların sağlanabilmesi için ekstraksiyon çözeltisinin bileşimi, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı dikkatle kontrol edilmelidir. Pek çok kahverengi kömür ve linyitlerdeki hümik asitlerin ortalama karbon muhtevası oranının 0,59 değerinde olduğu, değişik tecrübelerle dayanarak belirlenmiştir. Ek A da belirtildiği gibi önceden tayin edilmiş başka bir değer, farklı yerler veya ülkeler için kullanılabilir.

1 Kapsam

Bu standard, kahverengi kömür ve linyitlerde volumetrik metotlarla

- Toplam hümik asitlerin ve
- Serbest hümik asit

tayinini kapsar.

2 Atıf yapılan standard ve/veya dokümanlar

Aşağıda verilen, atıf yapılan standard ve/veya dokümanların hükümleri, bu standardın hükümleri sayılır. Tarih belirtilen atıflarda, daha sonra yapılan tadil veya revizyonlar uygulanmaz. Bununla birlikte, bu standarda dayalı anlaşmalarda taraflara, aşağıda verilen standard ve/veya dokümanların en yeni baskılarını uygulama imkânını araştırmaları önerilir. Tarih belirtilmeyen atıflarda, ilgili standard ve/veya dokümanın en son baskısı kullanılır. Bütün standard ve/veya dokümanların yürürlükte bulunan baskıları, TSE'den temin edilebilir.

EN, ISO, IEC vb. No	Adı (İngilizce)	TS No ¹⁾	Adı (Türkçe)
ISO 1015	Brown coals and lignites - Determination of moisture contents - Direct volumetric method.	TS 1051 ISO 1015	Kahverengi Kömürler ve Linyitler- Rutubet Muhtevası Tayini- Doğrudan Volumetrik Metot
ISO 1171	Solid mineral fuels – Determination of ash.		
ISO 1213 - 2	Solid mineral fuels - Vocabulary - Part 2 : Terms relating to sampling, testing and analysis.	TS 1372 ISO 1213-2	Katı Mineral Yakıtlarla İlgili Terimler Sözlüğü Kısım-II: Kömürden Numune Alma ve Kömür Analizi İle İlgili Terimler
ISO 5068	Brown coals and lignites - Determination of moisture content - Indirect gravimetric method.	TS 4745	Kahverengi Kömürler ve Linyitler- Rutubet Miktarının Tayini- Dolaylı Gravimetrik Metot
ISO 5069 - 2	Brown coals and lignites - Principles of sampling - Part 2: Sample preparation for determination of moisture content and for general analysis.	TS 4744	Kahverengi Kömürler ve Linyitler- Numune Alma Prensipleri- Rutubet Miktarı Tayini ve Genel Analizler İçin Numune Hazırlama

1) TSE Notu - Atıf yapılan standartların TS numarası ve Türkçe adı 3. ve 4. kolonda verilmiştir.

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

3 Terimler ve tarifler

Bu standardın amaçları bakımından ISO 1213-2'de verilenlerle birlikte aşağıdaki terim ve tarifler uygulanır.

3.1 Hümik asitler

Serbest asit ve metal tuzları (hümatlar) halinde bulunan, bağıl olarak yüksek molekül kütleli, amorf bileşiklerin oluşturduğu kompleks organik maddeler grubu.

3.2 Toplam hümik asitler

Alkali sodyum pirofosfat çözeltisi ile ekstrakte edilen hümik asit.

3.3 Serbest hümik asit

Sodyum hidroksit çözeltisi ile ekstrakte edilen hümik asitler.

4 Prensipl

4.1 Toplam hümik asitler

Kömür analiz numunesi, alkali sodyum pirofosfat çözeltisi ile ekstrakte edilir. Hümik asit ekstraktlarındaki karbon, potasyum dikromat ile yükseltgenir ve takiben ayarlı amonyum demir (II) sülfat çözeltisi ile dikromatın fazlası titre edilir.

4.2 Serbest hümik asit

Kömür analiz numunesi, sodyum hidroksit çözeltisi ile ekstrakte edilir. Hümik asit ekstraktlarındaki karbon, potasyum dikromat ile yükseltgenir ve takiben ayarlı amonyum demir (II) sülfat çözeltisi ile dikromatın fazlası titre edilir.

5 Reaktifler²⁾

5.1 Sodyum pirofosfat alkali ekstraksiyon çözeltisi

15 g kristal sodyum pirofosfat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve 7 g sodyum hidroksit, 1000 ml suda çözülür.

5.2 Sodyum hidroksit çözeltisi

10 g sodyum hidroksit, 1 litre suda çözülür.

5.3 Potasyum dikromat standard çözeltisi, $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Önceden 130°C 'da kurutulmuş 4,9036 g potasyum dikromat bir miktar suda çözülür, 1 litrelik ölçülü balona aktarılır ve işaret çizgisine kadar su ile seyreltilir.

5.4 Potasyum dikromat yükseltgeme çözeltisi, $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,4 \text{ mol/l}$.

20 g potasyum dikromat 1 litre suda çözülür.

5.5 Amonyum demir (II) sülfat, titrasyon çözeltisi, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 0,1 \text{ mol/l}$.

40 g amonyum demir (II) sülfat, 1 l suda çözülür. 20 ml derişik sülfürik asit ilâve edilir. Koyu renkli bir şişede muhafaza edilir.

Deneye tabi tutulacak numune gruplarının her biri için ayarlı amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisi, $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ mol/l}$ lik standard potasyum dikromat çözeltisine karşı (Madde 5.3) ayarlanır.

Potasyum dikromat standard çözeltisinden (Madde 5.3) 25 ml, pipetle 300 ml'lik erlene alınır. 70 - 80 ml su ilâve edilir. Dikkatlice 10 ml derişik sülfürik asit ve 3 damla 1,10 fenantrolin indikatörü ilâve edilir. Soğutulduktan sonra, ayarlı amonyum demir (II) sülfat çözeltisi ile kırmızı renge dönünceye kadar titre edilir.

2) TSE Notu : Analizlerde kullanılan reaktifler analitik saflıkta olmalı ve saf su veya eşdeğer saflıkta su kullanılmalıdır.

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

Amonyum demir (II) sülfat çözeltisinin derişimi, (mol / l) olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$c = 0,1 \times 25 / V$$

Burada;

c: Amonyum demir (II) sülfat çözeltisinin derişimi, mol/l,
V: Titrasyon için kullanılan amonyum demir (II) sülfat çözeltisinin hacmi dir.

5.6 1,10 - Fenantrolin indikatör çözeltisi

1,5 g 1,10 fenantrolin ve 1 g amonyum demir (II) sülfat, 100 ml suda çözülür. Koyu renkli bir şişede saklanır.

5.7 Sülfürik asit, derişik, $\rho_{20}=1,84$ g/ml.

6 Cihazlar

6.1 Su banyosu, sıcaklığı (100 ± 1) °C'da termostatla kontrol edilebilen, en az dört delikli.

6.2 Terazi, 0,1 mg doğrulukla tartabilen.

7 Numune

Hümik asitlerin tayini için numuneler, ISO 5069-2 Madde 8' e göre hazırlanır.

Kuru esasa göre hesaplama yapmak için analiz numunelerindeki rutubet, ISO 5068 veya ISO 1015'e göre tayin edilir.

8 İşlem

8.1 Toplam hümik asitlerin ekstraksiyonu

Analiz numunesinden (0,2 ± 0,0002) g tartılarak ölçülü balon konulur. 150 ml ekstrakte edilmiş alkali sodyum pirofosfat ekstraksiyon çözeltisi (Madde 5.1) ilâve edilir ve numune tamamen ıslanincaya kadar karıştırılır. Ölçülü balonun üzerine küçük bir huni yerleştirilir ve kaynar su banyosunda (Madde 6.1), çözünmeyen maddeleri çöktürmek için sık sık çalkalanarak 2 saat ısıtılır.

Ölçülü balon su banyosundan alınır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılır, ekstrakt ve kalıntı 200 ml'lik ölçülü balona alınır. İşaret çizgisine kadar su ile seyreltilir ve tamamen karışincaya kadar çalkalanır.

Alkali sodyum pirofosfat ile ekstrakte edilen toplam hümik asitler ($W_{HA,t}$) Madde 8.3' te belirtildiği gibi tayin edilir.

8.2 Serbest hümik asitin ekstraksiyonu

Analiz numunesinden (0,2 ± 0,0002) g tartılarak ölçülü balona konulur. Ekstraksiyon için 150 ml sodyum hidroksit çözeltisi (Madde 5.2) ilâve edilir ve numune tamamen ıslanincaya kadar karıştırılır. Ölçülü balon üzerine küçük bir huni yerleştirilir ve kaynar su banyosunda (Madde 6.1), tamamen karışmasını sağlamak için sık sık çalkalanarak 2 saat ısıtılır.

Ölçülü balon su banyosundan çıkarılır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılır, ekstrakt ve kalıntı suyla 200 ml'lik ölçülü balona aktarılır. İşaretleli yere kadar su ile seyreltilir ve tamamen karışincaya kadar çalkalanır.

Sodyum hidroksit ile ekstrakte edilen serbest hümik asit ($W_{HA,f}$), Madde 8.3'te belirtildiği gibi tayin edilir.

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

8.3 Ekstraktlardaki hümik asitlerin tayini

8.3.1 Ekstraktın yükseltgenmesi

Süzülmüş veya berrak haldeki ekstraktan pipetle 5 ml alınıp 250 - 300 ml'lik bir ölçülü balon konulur. Potasyum dikromat yükseltgeme çözeltisinden (Madde 5.4) pipetle 5 ml alınarak erlene aktarılır. Dikkatlice 15 ml derişik sülfürik asit (Madde 5.7) ilâve edilir. Kaynar su banyosuna (Madde 6.1) yerleştirilerek 30 dakika ısıtılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur. Yaklaşık 100 ml'ye seyreltilir.

8.3.2 Ekstraktların titrasyonu

Madde 8.3.1'de elde edilen çözeltiliye, 3 damla 1,10 fenantrolin indikatörü damlatılır ve amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisi (Madde 5.5) ile kiremit kırmızısı renge dönüncüye kadar titre edilir.

8.3.3 Tanık deney

8.3.3.1 Toplam hümik asitler için tanık deney

Sodyum pirofosfattan (Madde 5.1) pipetle 5 ml alınarak 250 - 300 ml'lik balona aktarılır, potasyum dikromat yükseltgeme çözeltisi (Madde 5.4) ve Madde 8.3.1'de belirtildiği gibi derişik sülfürik asit ilâve edilir. Madde 8.3.2'de belirtildiği gibi titre edilir.

8.3.3.2 Serbest hümik asitler için tanık deney

Sodyum hidroksitten (Madde 5.2) pipetle 5 ml alınarak 250 - 300 ml'lik balona aktarılır, potasyum dikromat yükseltgeme çözeltisi (Madde 5.4) ve Madde 8.3.1'de belirtildiği gibi derişik sülfürik asit ilâve edilir. Madde 8.3.2'de belirtildiği gibi titre edilir.

9 Sonuçların gösterilmesi

Analize tâbi tutulan numunelerin toplam hümik asit muhtevası ($W_{HA,t}$) veya serbest hümik asit muhtevâsı ($W_{HA,t}$), kütlece yüzde olarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır:

$$w_{HA} = \frac{(V_0 - V_1) \times 0,003 \times c}{0,59 \times m} \times \frac{V_e}{V_a} \times 100$$

Burada;

0,003 : Karbonun milimol kütlesi, g/milimol

V_0 : Tanık titrasyonda kullanılan amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin hacmi, ml,

V_1 : Ekstraktların titrasyonunda kullanılan amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin hacmi, ml,

c : Madde 5.5'e göre tayin edilen amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin konsantrasyonu, mol/l

V_e : Ekstraktın hacmi, ml,

V_a : Titrasyon için alınan numune çözeltinin hacmi, ml,

0,59 : Kahverengi kömür ve linyitlerdeki hümik asitlerin ortalama karbon muhtevâsı oranı (bakınız, Not)

m : Deney için alınmış numunenin kütlesi, g

dir.

Not : Farklı bölgeler veya ülkeler için hümik asitlerin ve linyitlerin ortalama karbon muhtevâsı oranı, Ek A'da belirtildiği gibi kontrol edilebilir veya yeniden tayin edilebilir.

10 Metodun kesinliği

10.1 Tekrarlanabilirlik sınırı

Aynı gün içinde, aynı lâboratuvarda, aynı kişi tarafından, aynı cihazlar kullanılarak aynı numunenin iki farklı deney numunesi kısmında yapılan paralel tayinlerin sonuçları, Çizelge 1'de gösterilen değerlerden daha farklı olmamalıdır.

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümkik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

Çizelge 1 - Kesinlik

Hümkik asit muhtevası	Tekrarlanabilirlik sınırı
%20'ye kadar %20'nin üzeri	%1 (mutlak) %2 (mutlak)

11 Deney raporu³⁾

Deney raporu aşağıdaki bilgileri ihtiva etmelidir:

- Bu standardın işaret ve numarası (TS 5869 ISO 5073 şeklinde),
- Deney numunesinin tanıtılması,
- Deney esnasında uygulanan metot ,
- Deney tarihi,
- Tayin sonucu ve analiz esası,
- Tayin esnasında karşılaşılan olağan dışı özellikler,
- Bu standardın içermediği veya isteğe bağlı olarak belirtilen herhangi bir işlem.

3) TSE Notu : Deney raporu, burada istenilen bilgilere ilâveten, TS EN ISO/IEC 17025'te verilen bilgileri de ihtiva edecek şekilde düzenlenebilir.

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

Ek A

Kahverengi kömür ve linyitler veya hümik asitlerin karbon muhtevası oranlarının tayini

A.1 Kahverengi kömür ve linyitlerin analiz numunelerinden, numunenin hümik asit muhtevasına bağlı olarak yaklaşık 10 g tartılarak üç veya dört balona ayrı ayrı konulur (3 veya 4 g hümik asit verebilecek numune yeterlidir). Alkali sodyum pirofosfat ekstraksiyon çözeltisinden (Madde 5.1), analiz numunesinin gramı başına 150 ml'ye eş değer miktarda pipetle balonlara alınarak numune tamamen ıslanına kadar karıştırılır. Balonun üzerine küçük bir huni yerleştirilir ve çözünmeyen maddelerin çökmesini sağlamak için sık sık çalkalanarak 2 saat sıcak su banyosunda ısıtılır.

A.2 Balon su banyosundan alınır, oda sıcaklığına kadar soğutulur, balonların içindekiler 5 dakika süreyle santrifüj edilir. Çözelti, beherlere aktarılır. Hümik asit tamamen çökünceye kadar (çözelti pH'sı 1 - 3) çözeltiye, HCl çözeltisi (1+1) ilâve edilir.

A.3 Süspansiyon santrifüj edilir. Çözelti, dekante edilerek atılır. Kalıntı, orta gözenekli süzgeç kâğıdı ile ayrılır, (süzülmüş çözelti için pH 6-7) hümik asitler peptitleşmesi başlayınca kadar suyla yıkanır.

A.4 Kalıntı temiz bir beher veya kaba aktarılır ve (105–110) °C'da kurutulur. Kurumuş kalıntı, hümik asit numunesidir.

A.5 Hümik asit numunesinden (Madde A.4), 0,2 mg yaklaşımla, 1 g tartılır, temiz kuru bir kaba alınır ve ISO 1171'e göre kül tayini yapılır.

Hümik asit numunesinin hümik asit muhtevası (w_{HA}), aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$w_{HA} = 100 - w_A$$

Burada w_A ; % olarak hümik asit numunesinin kül muhtevası.

A.6 Hümik asit numunesinden (bakınız Madde A.4) 0,2 mg yaklaşımla, 0,1 g tartılarak ölçülü balona alınır. 150 ml sodyum pirofosfat ekstraksiyon çözeltisi (Madde 5.1) ilâve edilir. Tamamen çözününceye kadar çalkalanır. Muhteva, 200 ml'lik ölçülü balona aktarılır ve işaret çizgisine kadar su ile seyreltilir. Tamamen karışınca kadar çalkalanır, daha sonra orta sıklıktaki süzgeç kâğıdı kullanılarak bir balon içine süzülür. Süzülmüş çözeltiden hassas bir şekilde 5 ml alınarak 250 ml'lik balona konulur. Hümik asitteki karbon muhtevası, Madde 8.3'te belirtildiği şekilde tayin edilir.

Hümik asit numunesindeki karbon muhtevası (w_C), aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$w_C = \frac{(V_0 - V_1) \times 0,003 \times c}{m} \times \frac{V_e}{V_a} \times 100$$

Burada;

0,003 : Karbonun kütlesi, g/milimol

V_0 : Tanık titrasyonda kullanılan amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin (Madde 5.5) hacmi, ml,

V_1 : Ekstraktların titrasyonunda kullanılan amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin hacmi, ml,

c : Madde 5.5'e göre tayin edilen amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin derişimi, mol/l,

V_e : Ekstraktın hacmi, ml,

V_a : Titrasyon için alınmış çözelti kısmının hacmi, ml,

m : Deney için alınmış hümik asit numunesinin kütlesi, g

dir.

EK-3. (Devam) TS 5869 ISO 5073 – Kahverengi kömürler ve linyitler – Hümik asitlerin tayini

ICS 73.040

TÜRK STANDARDI

TS 5869
ISO 5073/Ocak 2003

A.7 Hümik asitteki karbon muhtevası oranı, R_C , aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$R_C = \frac{w_C}{w_{HA}}$$

Burada;

w_C : Hümik asit numunesindeki karbon muhtevası, % (Madde A.6)

w_{HA} : Hümik asit numunesindeki hümik asit muhtevası, % (Madde A.5)

dir.

EK-4. Ana ekipmanların tasarımında örnek hesaplamalar

Tank ve Karıştırıcı Tasarımı için Örnek Hesaplama

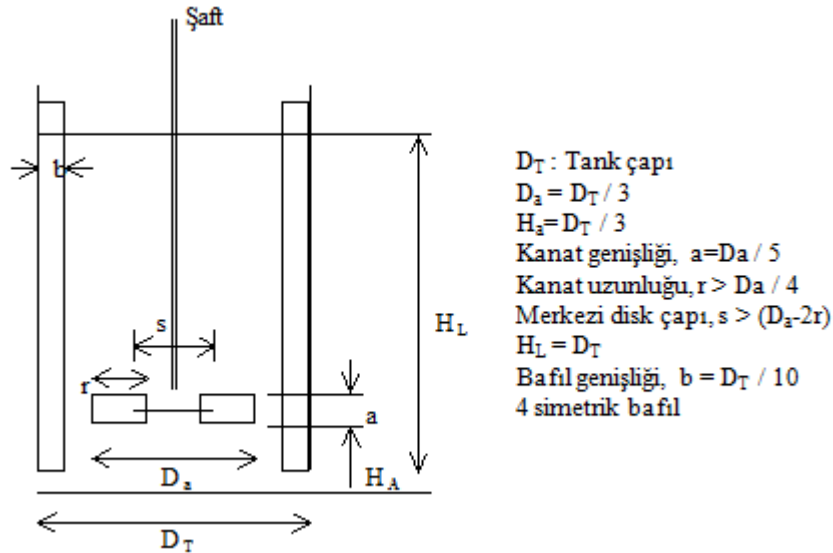
Bu örnek hesaplamada her iki simülasyonda da bulunan hümik ve fülvik asit ekstraksiyon reaktörü tasarlanmıştır. Tank tasarımı yapılırken öncelikle tankın kapasitesi belirlenmiştir. Ardından tankın h / D oranı 1,2 seçilmiş ve güvenlik amacı ile % 20 fazla hacime göre tankın boyutları aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$V_{svr} = 4m^3$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V_{svr}}{\pi}} = 1,72m$$

$$h = 1,2 \cdot D = 2,06m$$

Karıştırıcı tasarımı Bekir Zühtü Uysal tarafından kaleme alınan Akışkanlar Mekaniği kitabında verilen standart tank boyutlandırılmasına göre yapılmıştır. Boyutlandırma denklemleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Karıştırıcı boyut hesabı denklemleri [Uysal, 2003]

EK-4. (Devam) Ana ekipmanların tasarımında örnek hesaplamalar

$$D_T = 1,72 \text{ m}$$

$$D_a = 0,573 \text{ m}$$

$$H_a = 0,573 \text{ m}$$

$$\text{Kanat genişliği, } a = 0,115 \text{ m}$$

$$\text{Kanat uzunluğu, } r > 0,143 \text{ m}$$

$$\text{Merkezi disk çapı, } s > 0,387 \text{ m}$$

$$\text{Sıvı yüksekliği, } H_L = 1,72 \text{ m}$$

$$\text{Bafıl genişliği, } b = 0,172 \text{ m}$$

4 simetrik bafıl

Distilasyon Kolonu Tasarımı için Örnek Hesaplama

Bu örnek hesaplamada etanol ile fülvik asit üretimi prosesinde atık alkolün geri kazanılması için kullanılan birinci distilasyon kolonunun tasarımı yapılmıştır. Tasarım, Bekir Zühtü Uysal tarafından kaleme alınan Kütle Transferi kitabında verilen raflı kolon tasarımı denklemleri esas alınarak yapılmıştır. Sıvı ve buhar akımlara ait veriler CHEMCAD programı tarafından hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

Buhar :

$$Q = 0,598 \text{ m}^3 / \text{s}$$

$$\rho_v = 1,356 \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$V = 0,811 \text{ kg} / \text{s}$$

Sıvı :

$$Q = 0,00095 \text{ m}^3 / \text{s}$$

$$\rho_L = 952 \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$L = 0,904 \text{ kg} / \text{s}$$

$$\sigma = 0,0561 \text{ J} / \text{m}^2$$

EK-4. (Devam) Ana ekipmanların tasarımında örnek hesaplamalar

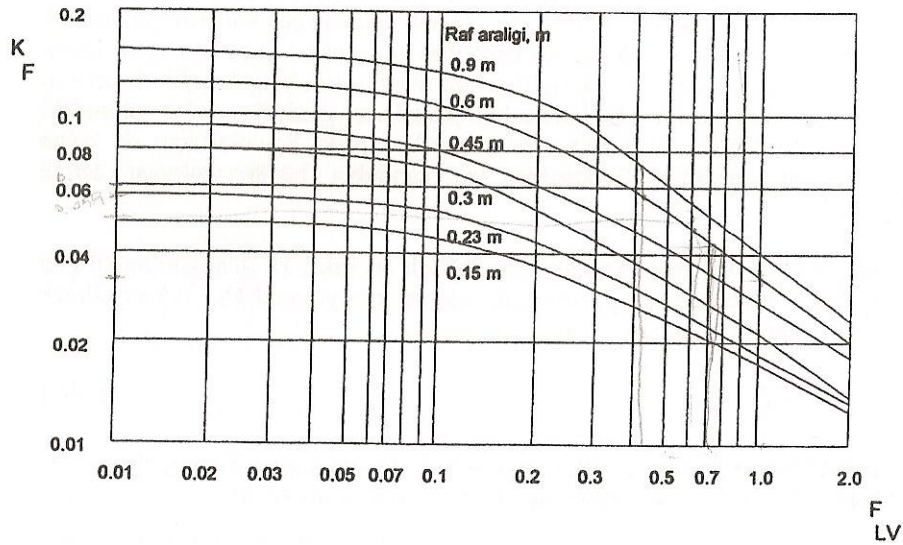
Akış parametresinin belirlenmesi

$$F_{LV} = \frac{L}{V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}}$$

$$F_{LV} = 0,042$$

Kapasite parametresinin belirlenmesi

Belirlenen akış parametresi değeri ile Şekil 4.2’de verilen delikli raf taşıma kapasitesi grafiğinden kapasite parametresi belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Delikli raf taşıma kapasitesi diyagramı [Uysal, 2003]

Şekil 4.2’den belirlenen kapasite parametresi yüzey geriliminin $0,02 \text{ J/m}^2$ olduğu durum içindir. Kapasite faktörü yüzey gerilimine göre düzeltilirse:

EK-4. (Devam) Ana ekipmanların tasarımında örnek hesaplamalar

$$K_F = (K_F)_{\sigma=0,02} \left(\frac{\sigma}{0,02} \right)^{0,2}$$

$$K_F = 0,13 \cdot \left(\frac{0,0561}{0,02} \right)^{0,2}$$

$$K_F = 0,16$$

Net alan bazlı buhar taşma hızının belirlenmesi

$$u_F = K_F \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}$$

$$u_F = 4,23 \text{ m / s}$$

Net alan bazlı buhar hızının belirlenmesi

$$u = F \cdot u_F$$

$$F = 0,8 \text{ (taşma yüzdesi tasarım değeri)}$$

$$u = 3,385 \text{ m / s}$$

Zenginleştirme bölgesi kolon kesit alanının belirlenmesi

$$A_t = \frac{Q}{0,88 \cdot u}$$

$$A_t = 0,2 \text{ m}^2$$

Zenginleştirme bölgesi kolon çapının belirlenmesi

$$d_c = \sqrt{\frac{4 \cdot A_t}{\pi}}$$

$$d_c = 0,50 \text{ m}$$

EK-4. (Devam) Ana ekipmanların tasarımında örnek hesaplamalar

Kolon yüksekliğinin belirlenmesi

CHEMCAD programı tarafından hesaplanan raf sayısı = 11

Belirlenen raf aralığı = 0,6 m

$$h_c = N_{raf} \cdot h_{raf}$$

$$h_c = 6,6 \text{ m}$$

Filtrepres Plaka Sayısının Belirlenmesi için Örnek Hesaplama

Bu örnek hesaplamada her iki simülasyonda da bulunan ekstraksiyon reaktörü sonrasındaki birinci filtrepresin plaka sayısı hesaplanmıştır. 590 kg katı atığın filtrepres tarafından tutulması gerekmektedir. Bu atık yaklaşık olarak kendi ağırlığının yarısı kadar çözeltiyi tutmaktadır. Plaka boyutları piyasa kolaylıkla bulunabilen 1000mm x 1000mm boyutlarında belirlenmiştir. Bu boyutlarda iki plaka arası kek hacmi 25,6 litredir. Diğer standart plaka boyları ve özellikleri Ek-7'de verilmiştir.

$$V_{kek} = V_{kek,min} \cdot 1,5$$

$$V_{kek} = 590 \cdot 1,5 = 885 \text{ L}$$

$$V_{plaka} = 25,6 \text{ L}$$

$$N_{plaka} = \frac{V_{kek}}{V_{plaka}}$$

$$N_{plaka} = \frac{885}{25,6} = 35 \text{ plaka}$$

EK-5. Distilasyon kolonlarının teknik özellikleri

Çizelge 5.1. Etanol ile fülvik asit üretim prosesi birinci distilasyon kolonu teknik özellik tablosu

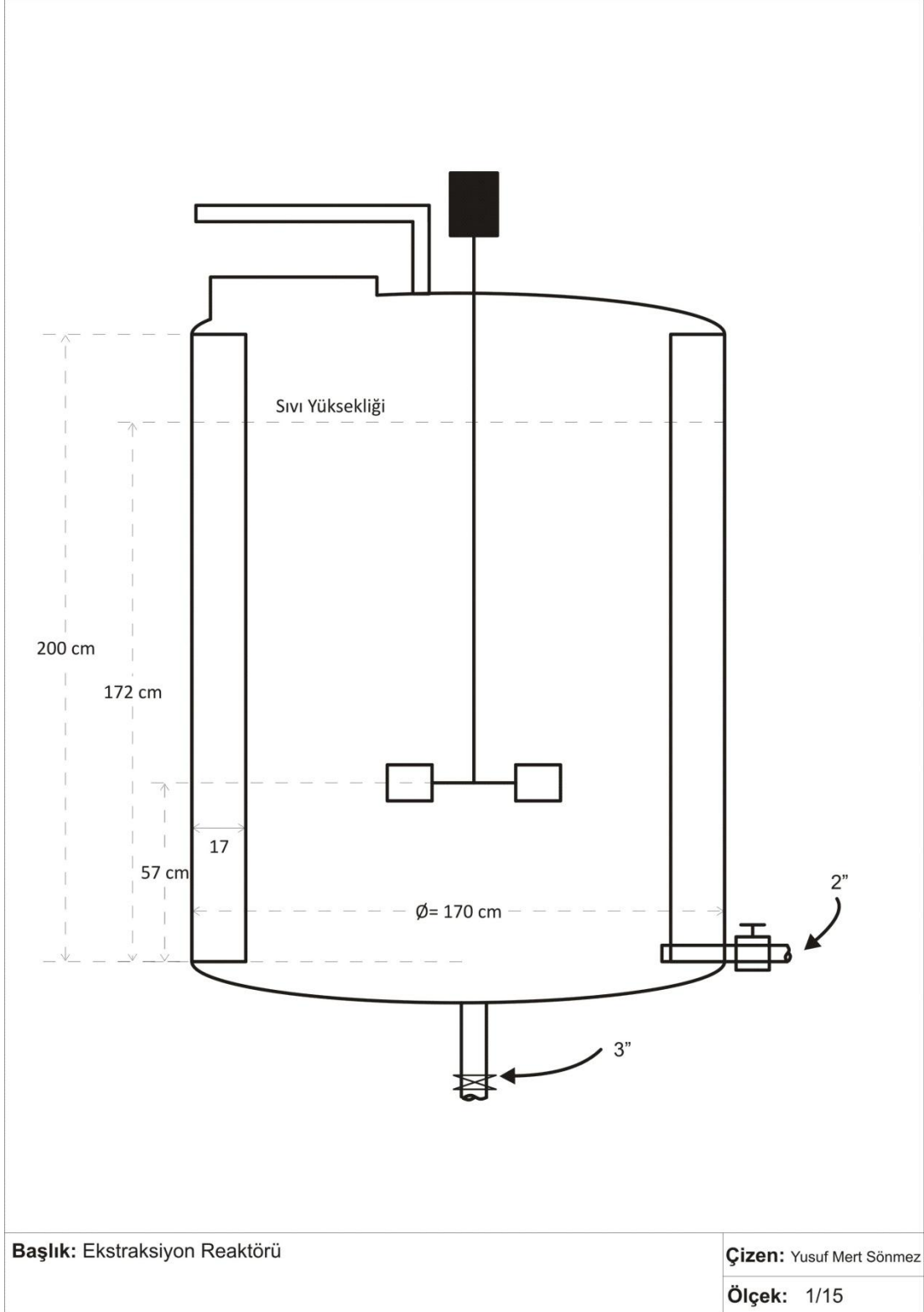
	Sıyırma Bölgesi	Zenginleştirme Bölgesi
Kolon iç çapı (m)	1,15	0,52
Raflar arası mesafe (m)	0,6	0,6
Toplam raf sayısı	6	6
Sıvı akış hızı (kg/s)	2,634	0,904
Sıvı yoğunluğu (kg/m³)	952	952
Sıvı viskozitesi (kg/ms)	0,00031	0,00031
Sıvı yüzey gerilimi (J/m²)	0,0561	0,0561
Buhar akış hızı (kg/s)	0,827	0,795
Buhar yoğunluğu (kg/m³)	1,354	1,354
Minimum geri akım oranı		1,0
R / R_{min}		1,2
Geri akım oranı		1,2

EK-5. (Devam) Distilasyon kolonlarının teknik özellikleri

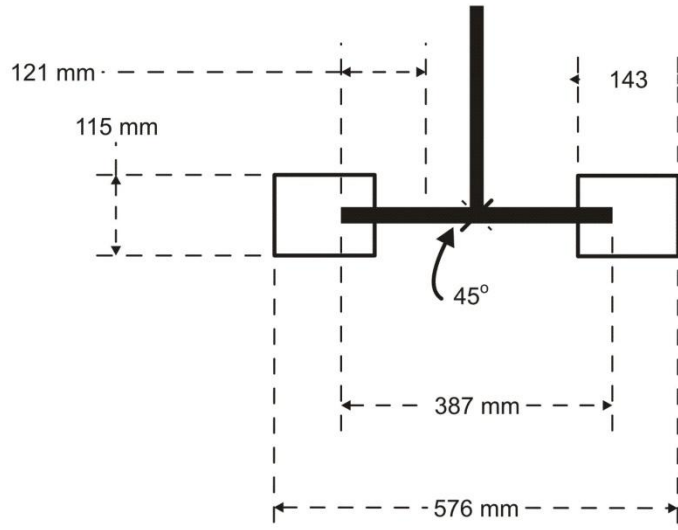
Çizelge 5.2. Etanol ile fülvik asit üretim prosesi ikinci distilasyon kolonu teknik özellik tablosu

	Sıyırma Bölgesi	Zenginleştirme Bölgesi
Kolon iç çapı (m)	1,29	0,22
Raflar arası mesafe (m)	0,6	0,6
Toplam raf sayısı	5	5
Sıvı akış hızı (kg/s)	1,791	0,847
Sıvı yoğunluğu (kg/m³)	962	962
Sıvı viskozitesi (kg/ms)	0,00029	0,00029
Sıvı yüzey gerilimi (J/m²)	0,0588	0,0588
Buhar akış hızı (kg/s)	0,095	0,055
Buhar yoğunluğu (kg/m³)	0,969	0,969
Minimum geri dönüş oranı		2,28
R / R_{min}		1,5
Geri dönüş oranı		3,42

EK-6. Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri



EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri

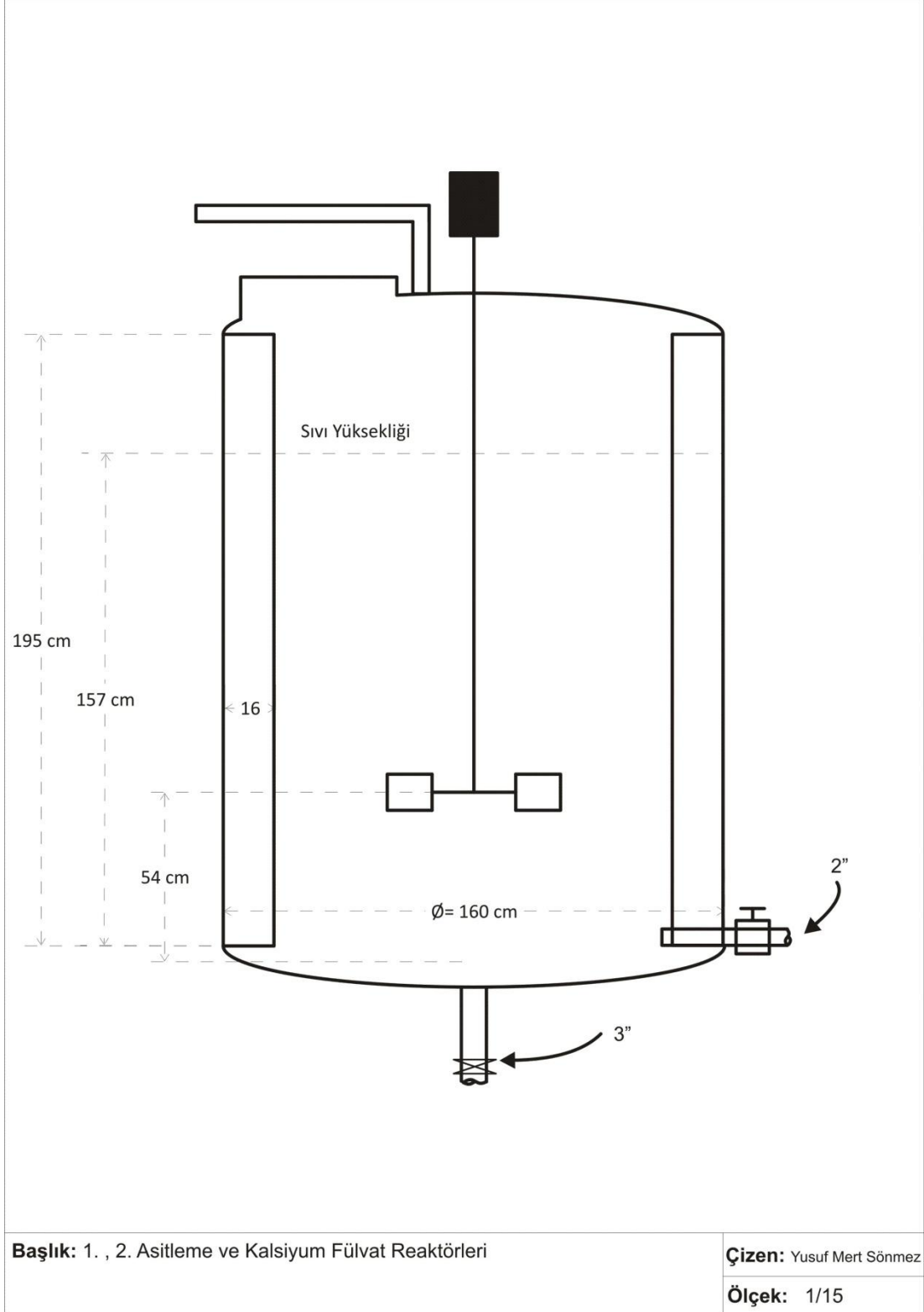


Başlık: Ekstraksiyon reaktörü karıştırıcısı tasarımı

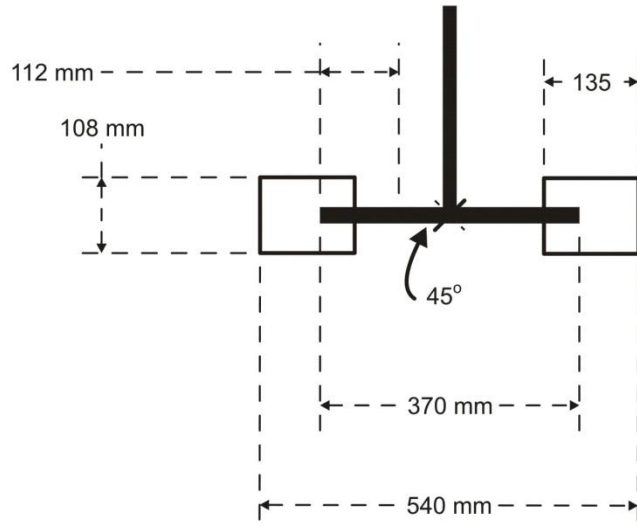
Çizen: Yusuf Mert Sönmez

Ölçek: 1/8

EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri



EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri

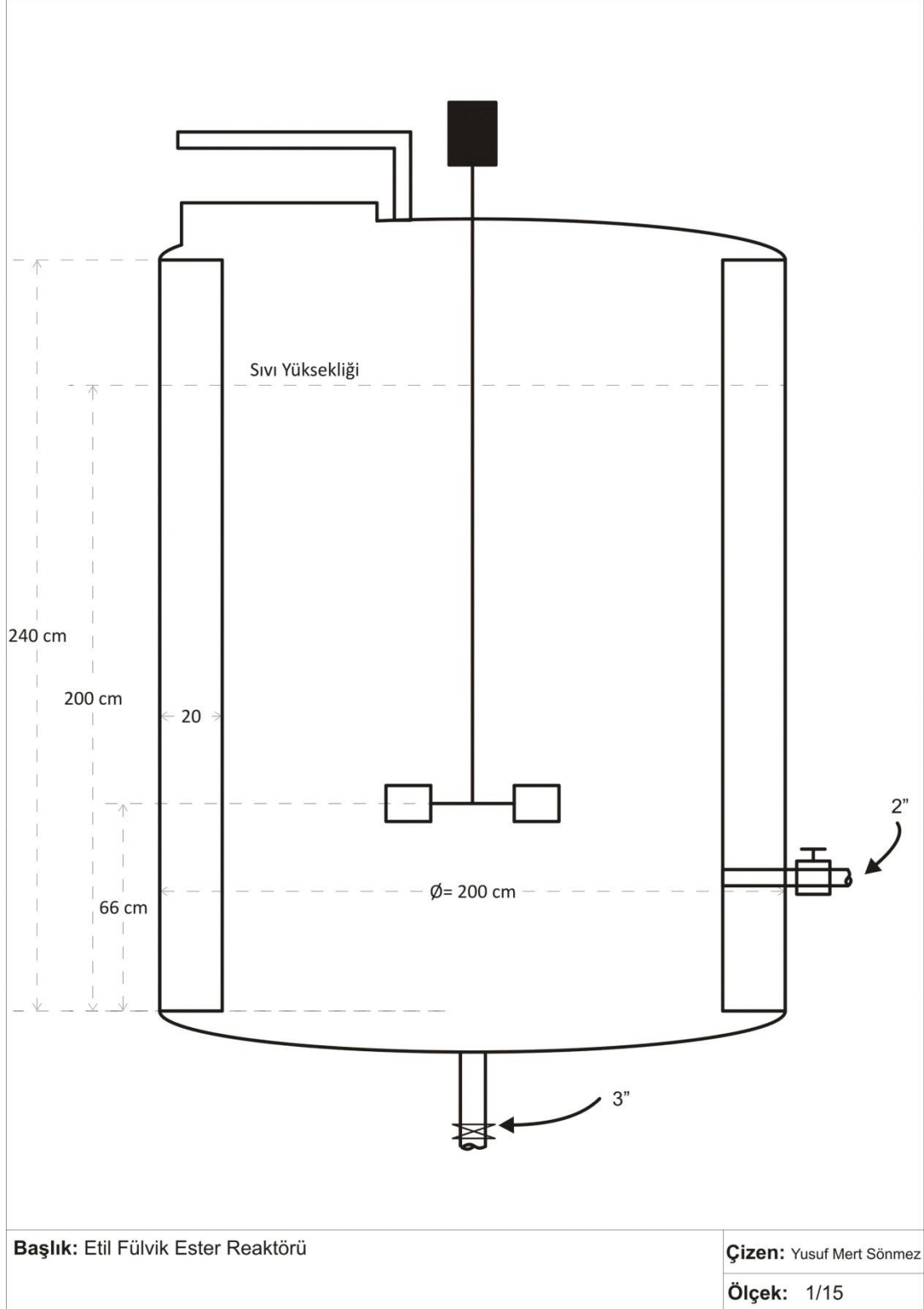


Başlık: 1. , 2. Asitleme ve Kalsiyum Fülvat Reaktörleri karıştırıcısı tasarımı

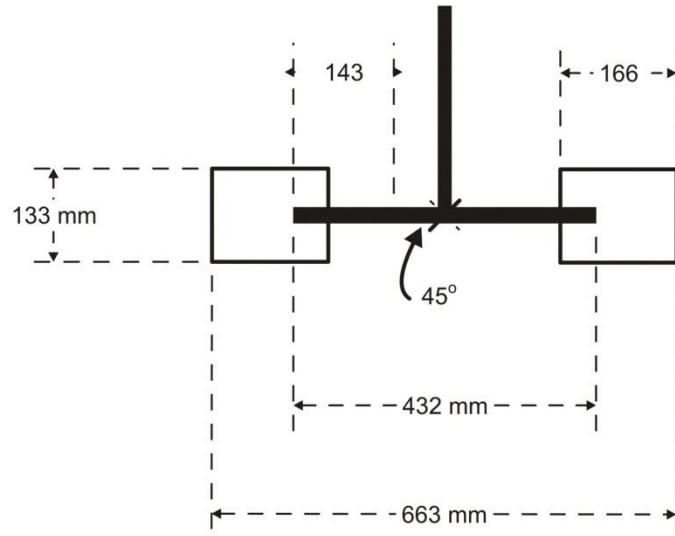
Çizen: Yusuf Mert Sönmez

Ölçek: 1/8

EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri



EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri

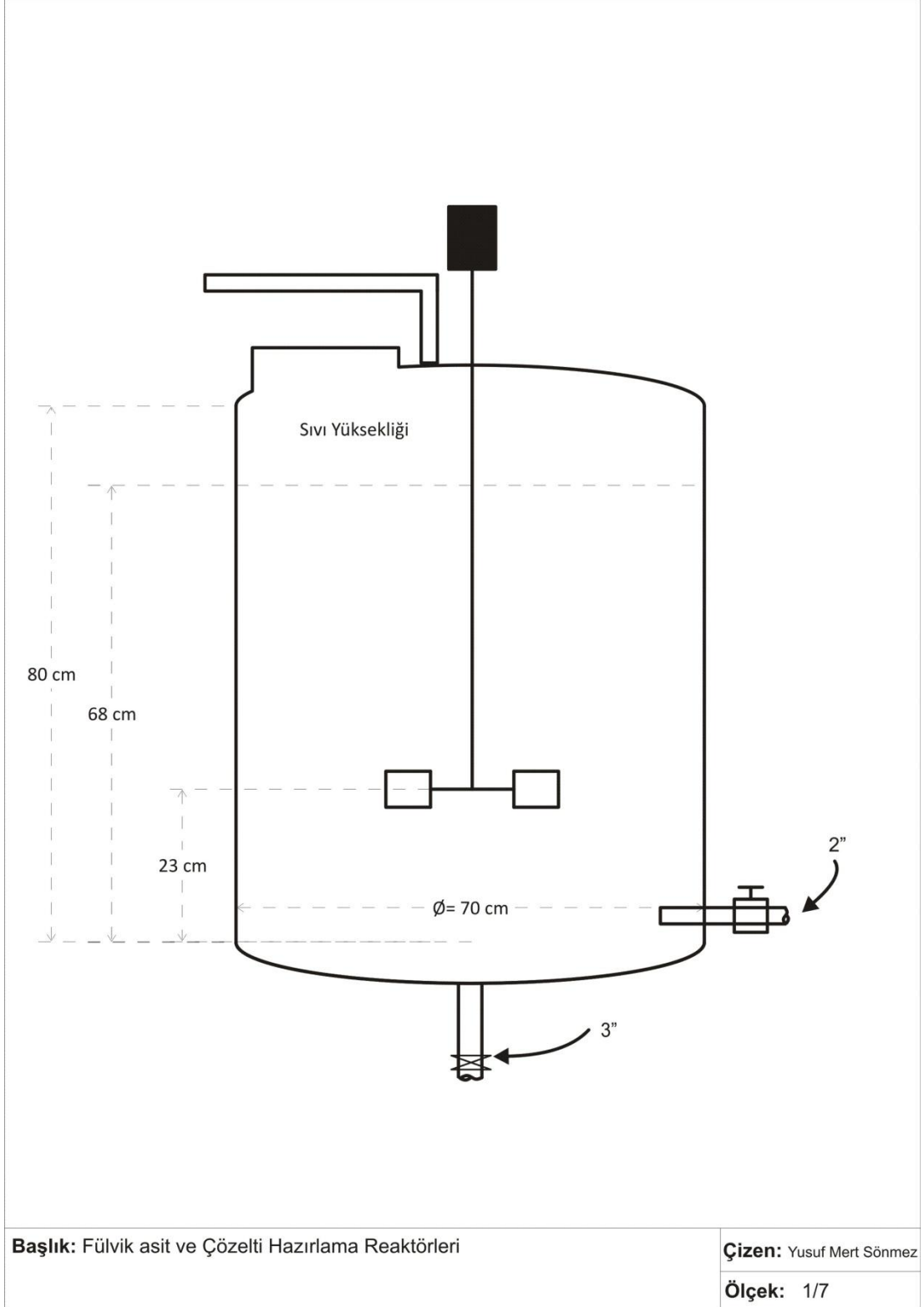


Başlık: Etil Fülvik Ester Reaktörü karıştırıcısı tasarımı

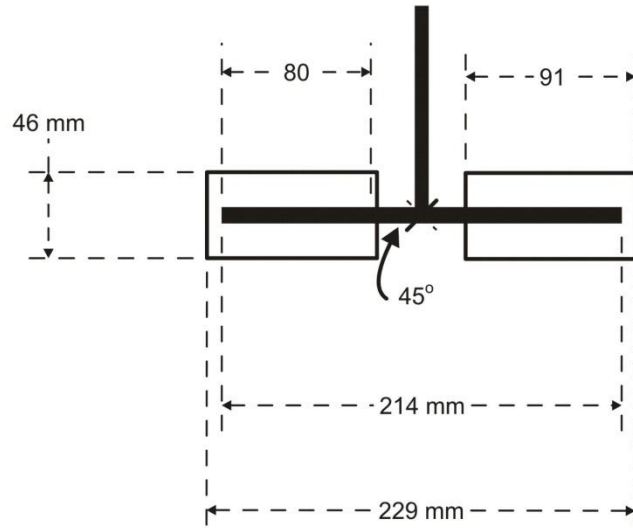
Çizen: Yusuf Mert Sönmez

Ölçek: 1/8

EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri



EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri

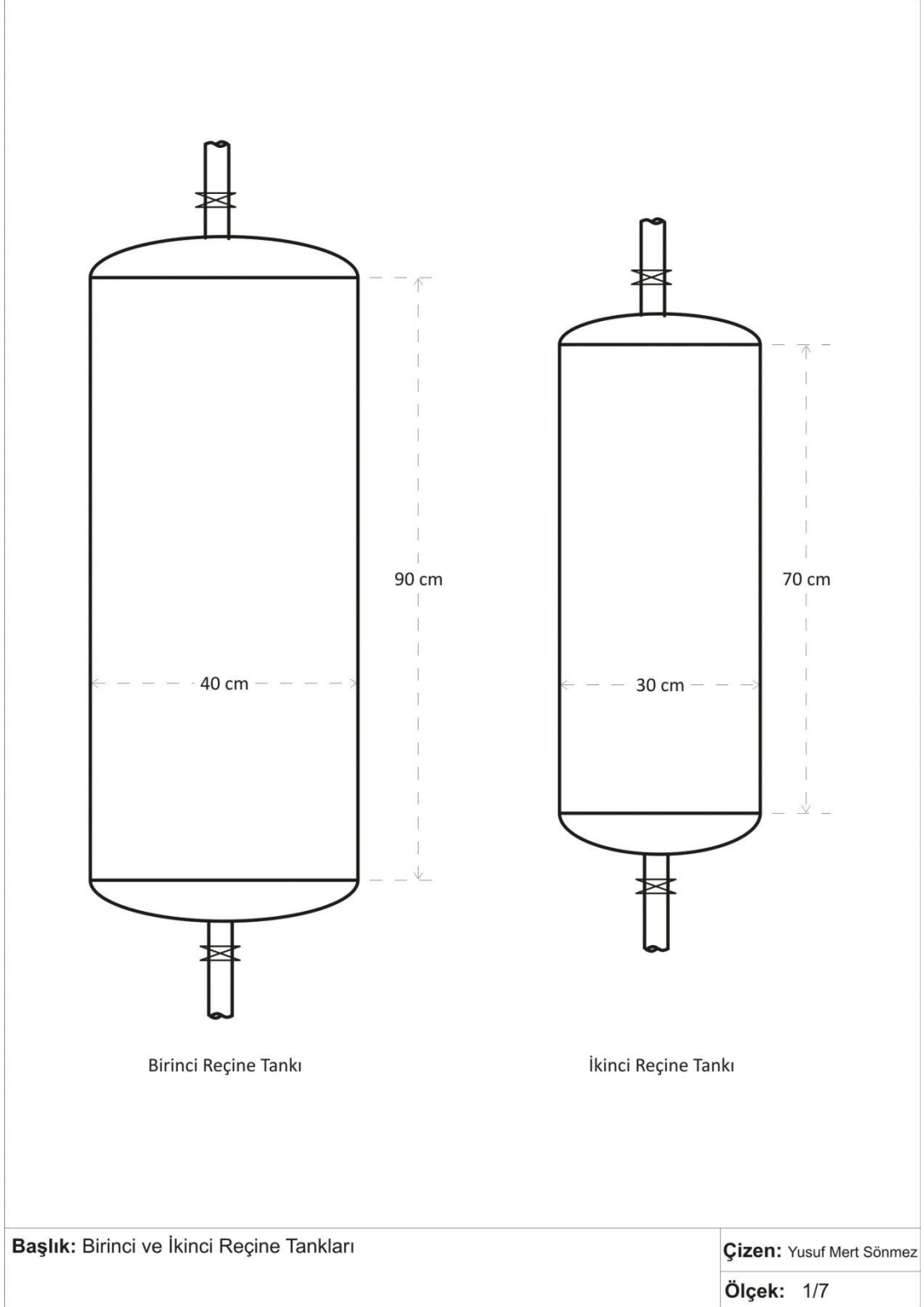


Başlık: Fülvik asit ve Çözelti Hazırlama Reaktörleri karıştırıcısı tasarımı

Çizen: Yusuf Mert Sönmez

Ölçek: 1/8

EK-6.(Devam) Tankların ve karıştırıcıların teknik çizimleri



EK-7. Standart filtrepres plakaları boyutları ve özellikleri

Çizelge 7.1. Standart filtrepres plakaları boyutları ve özellikleri

Boyutları (mm)	Tipi	Kek Kalınlığı (mm)	Kek Hacmi (L)	Faydalı Alan (m²)
1000 x 1000	Chamber, kare	26 - 32	20,6 - 25,6	1,7 - 1,74
800 x 800	Chamber, kare	26 - 32	11,88 - 14,8	1 - 1,03
800 x 800	Boş, kare	30 - 90	15,53 - 32,92	1,1 - 1,22
Ø 800	Chamber, yuvarlak	26 - 32	9,4 - 11,73	0,8 - 0,82
630 x 630	Chamber, kare	26 - 32	7,4 - 9,25	0,64 - 0,66
600 x 600	Chamber, kare	26 - 32	6,45 - 8,06	0,56 - 0,58
500 x 500	Chamber, kare	26 - 30	4,31 - 5,03	0,38 - 0,39
400 x 400	Chamber, kare	26 - 30	2,36 - 2,77	0,22 - 0,23
250 x 250	Chamber, kare	12 - 16	0,43 - 0,59	0,08 - 0,09

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : SÖNMEZ, Yusuf Mert
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.03.1986 Ankara
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 495 71 85
e-mail : ymertsonmez@gmail.com
Web sitesi : www.mertsonmez.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	Gölbaşı Anadolu Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
Temmuz 2009-devam	TEKNOPROM	AR-GE Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

- Öztan, D., **Y.M. Sönmez**, D. Uysal, Ö.M. Doğan, U. Gündüz, M. Özdingiş, S. Anaç, B.Z. Uysal, “Çanakkale-Çan Linyitinin Kuruma Davranışı”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi, Ankara, 22-25 Haziran 2010.

2. **Sönmez, Y.M.**, B.Z. Uysal, U.G. Zafer, S. Anaç, D. Uysal, D. Öztan, “Leonarditlerden Fülvik Asit Üretimi”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 22-25 Haziran 2010.
3. Uysal B.Z., **Y.M. Sönmez**, D. Uysal, S. Anaç, D. Öztan, U.G. Zafer, Ö.M. Doğan, M. Özdingiş, Z. Olgun, “Fulvic Acid Production from Turkish Leonardites”, 15th Meeting of the International Humic Substances Society, Canary Islands, Spain, 27 June-2 July 2010.
4. **Sönmez, Y.M.**, D. Uysal, D. Öztan, I. Ölmez, Ö.M. Doğan, U.G. Zafer, B.Z. Uysal, “Production of humic acid from Turkish leonardites and absorption of copper from waste water”, CHISA-2010, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic, 28 August-1 September 2010.
5. **Sönmez, Y.M.**, Uysal, B.Z., “Fülvik Asit: Anti Oksidan, Anti Mikrobiyal, Leke Giderici, Egzama ve Akne gibi Cilt Problemlerinin İyileştirilmesini Hızlandırıcı Doğal Kozmetik Ajan”, 1. Kozmetik Kimyası, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, Antalya, 18-20 Şubat 2011.

Hobiler

Kitap ve dergi okumak, tenis oynamak, sinema ve tiyatroya gitmek, websitesi hazırlamak, grafik tasarım ile ilgilenmek ve bilimsel sohbetlere katılmak.