SÜREKLİ KOLONDA ADSORPSİYONLA ANKARA ŞEKER FABRİKASI'NIN HAM VE SULU ŞERBETLERİNDEN MELAS YAPICI İYONLARIN UZAKLAŞTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI

THE INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF THE MELASSIGENIC IONS IN THE RAW AND THIN JUICES OF ANKARA SUGAR FACTORY WITH ADSORPTION ON THE BEET PULP

ALİYE YILMAZ

Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü YÜKSEK LİSANS TEZİ OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK** LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU
Üye (Danışman)	Prof. Dr. Zümriye Aksu
Üye	Prof. Dr. Tülay Durusoy
Üye	: Prof. Dr. Deniz Tanyolaç
Üye	: Doç. Dr. Hülya Yavuz Ersan
ONAY	

Bu tez/05/2011 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil Denizli

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SÜREKLİ KOLONDA ADSORPSİYONLA ANKARA ŞEKER FABRİKASI'NIN HAM VE SULU ŞERBETLERİNDEN MELAS YAPICI İYONLARIN UZAKLAŞTIRILMASININ ARAŞTIRILMASI

Aliye YILMAZ

ÖΖ

Şeker üretim prosesinin belli basamaklarında elde edilen ham ve sulu şerbet, arıtım işlemlerinden sonra bile pancar bitkisinin bünyesinden gelen şeker dışı maddelerin bir kısmını taşır. Şeker dışı maddeler, türlerine göre şeker kalitesi ve prosese etki ederler. Bu şeker dışı maddelerden olan Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ ve K⁺ katyonları pancar içinde olduğu gibi şerbetler içinde de hayli yüksek oranlarda mevcuttur. Bu katyonların önemli bir özelliği de şeker üretiminde bir yan ürün olan melasın miktarını ve arılığını arttırmalarıdır. Melas miktarının artması melas içinde kalan şekeri arttırmaktadır ki bu şeker fabrikası için bir kayıp sayılmaktadır. Bu tez çalışmasında melas yapıcı özelliği olan Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ ve K⁺ katyonlarının kuru şeker pancarı küspesine adsorpsiyonu sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenmiştir. Dolgulu kolonda çoklu Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ ve K⁺ iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında besleme şerbet akış hızının ve küspe tanecik büyüklüğünün etkileri ham şerbet ve sulu şerbetin prosesteki pH değerleri olan sırasıyla 5.8-6.0 ve 9.0-9.2' de ve ham şerbet için 37^oC ve sulu şerbet için 50^oC sıcaklıkta incelenmiştir.

Ham şerbette tüm katyonlar için çalışılan bütün akış hızlarında tanecik boyutu azaldıkça kolon verimliliğinin arttığı; Ca⁺² iyonları hariç diğer iyonlar için tüm boyut aralıklarında akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla kolon verimliliğinin yine arttığı, Ca⁺² iyonları için ise 1.0 ml/dk akış hızında en yüksek kolon verimliliğinin elde edildiği gözlenmiştir. Sulu şerbette ise yine tüm katyonlar için çalışılan bütün akış hızlarında tanecik boyutu azaldıkça kolon verimliliğinin arttığı; akış hızı arttıkça ise kolon verimliliğinin azaldığı gözlenmiştir. Kurutulmuş

i

küspenin tüm akış hızlarında, hem ham hem de sulu şerbette Ca⁺² iyonlarını en yüksek kapasiteyle adsorpladığı ve ham şerbetteki Ca⁺² adsorpsiyonunun sulu şerbettekinden daha fazla olduğu saptanmıştır. Hem ham hem de sulu şerbette en düşük adsorpsiyon verimine sahip katyonun Na⁺ iyonları olduğu görülmüştür. Sulu şerbette diğer katyonlardan farklı olarak Mg⁺² iyonlarının desorpsiyonu gözlenmiştir.

Sonuçlar dolgulu kolonda Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ ve K⁺ iyonlarının ham şerbetten çoklu gideriminde kuru şeker pancarı küspesinin kullanılabilirliğinin mümkün olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Ham şerbet, sulu şerbet, sürekli dolgulu kolon, şeker pancarı küspesi, melas, adsorpsiyon, Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, K⁺, adsorpsiyon kolon verimi.

Danışman: Prof. Dr. Zümriye AKSU, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

THE INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF THE MELASSIGENIC IONS IN THE RAW AND THIN JUICES OF ANKARA SUGAR FACTORY WITH ADSORPTION ON THE BEET PULP

Aliye YILMAZ

ABSTRACT

Raw and thin juices produced in different steps of sugar production process, even after refinery, still carry some part of nonsugar substances coming from beet plant body. Nonsugar substances, depending on the types of them, affect the sugar production process and sugar quality. Among these nonsugar substances, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ and K^+ exist in large amounts in juices as in beet. One important characteristic of these cations is boosting the amount and purity of the molasses which is a by-product in sugar production process. Increasing of amount and purity of molasses causes the sugar remained in molasses to be increased. Unfortunately, sugar remained in molasses means sugar loss for a sugar factory. In this thesis, adsorption of these melassigenic cations on dried beet pulp was investigated in continuous packed bed column. The effects of inlet flow rate and particle size of beet pulp on the multi-component adsorption of Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ and K^+ ions in raw and thin juices in a continuous packed bed column was investigated at pH values of 5.8-6.2 and 9.0-9.2 and at temperatures of $37^{0}C$ and $50^{0}C$, respectively, which represent the process conditions.

It was observed that, for raw juice, in the adsorption of all cations at all flow rates, column performance increased with decreasing of the particle size; for all particle size ranges column performance increased with the increasing of flow rate from 1 ml/min to 2.3 ml/min except Ca^{+2} . For Ca^{+2} ions, maximum column performance was obtained at 1.0 ml/min inlet flow rate. For thin juice, in the same way, it was observed that at all inlet flow rates studied, column performance enhanced with decreasing particle size and diminished with increasing inlet flow rate. It was found that dried beet pulp for either raw or thin juice had a higher adsorption capacity for Ca^{+2} ions and Ca^{+2} adsorption from raw juice was higher than that of thin juice. It was also found that for both raw and thin juices, beet pulp had the least adsorption capacity for Na^+ ions. The desorption of the Mg⁺² was observed in thin juice as being different from the other cations' adsorption.

Results show that it was possible to use dried beet pulp for the multi-component removal of Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ and K^+ ions from raw juice in a packed column.

Key words: Raw juice, thin juice, continuous packed bed column, sugar beet pulp, molasses, adsorption, Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, K⁺, adsorption column performance

Advisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU, Hacettepe University, Chemical Engineering Department

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım sırasında engin bilgi birikimi ve sabrıyla bana her zaman yol gösteren ve destek olan, bilimsel çalışma konusundaki titizliğine hayran kaldığım tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zümriye Aksu'ya,

Çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ve T.Ş.F.A.Ş. Şeker Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Tez çalışmamda gerekli olan imkanları sağlayan, moral desteğini, anlayış ve hoşgörüsünü hiç esirgemeyen amirim Şeker Enstitüsü Teknolojik Araştırmalar Bölümü Müdürü Sayın Fatma Erdem'e,

Her ihtiyaç duyduğumda engin bilgisi ve hoşgörüsüyle yanımda olup yol gösteren amirim Şeker Enstitüsü Teknolojik Araştırmalar Bölümü Fabrikasyon Tekniği Şubesi Müdürü Sayın M. Yener Akay'a,

Uzun ve yorucu çalışmamın her aşamasında azim ve sabırlarıyla her zaman bana yardımcı ve destek olarak yükümü paylaşan çalışma arkadaşlarım Ramazan Ertan, Erdal Akçakaya ve Mehmet Güneş'e,

Çalışmam sırasında ihtiyaç duyduğumda teknik konularda yardım aldığım sevgili dostlarım T.Ş.F.A.Ş. Elektromekanik Aygıtlar Fabrikası İmalat Müdür Yardımcısı Çağlayan Karabulut , Teknik Şef Mürsel Yurtseven ve Teknik Şef İnanç Koyuncu'ya,

Yardımlarına ihtiyaç duyduğum her konuda hep yanımda olan, güleryüzlü ve sevecen tavırlarıyla laboratuvar ortamına neşe katan sevgili laboratuvar arkadaşlarım Arş. Gör. Hande Günan ve Arş. Gör. Pınar Karzek Kodal'a,

Maddi ve manevi her anlamda yanımda olan, her zaman anlayış ve sabır gösteren aileme,

Sevgili eşim ve canım oğullarım Alperen ve Arda'ya,

Çok teşekkür ederim....

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<u>Sayfa</u>

ÖZ	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	хх
1. GiRiŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1. Türkiye'de Şeker Fabrikalarının Kuruluşu ve Türkiye Şeker	
Fabrikaları Anonim Şirketi	4
2.2. Sektörde Faaliyet Gösteren Şirketler	6
2.3. Şeker Üretim Prosesi	9
2.4. Pancar	14
2.4.1. Pancarın Yapısı ve Bileşimi	17
2.4.1.1. Hücre Duvarının Bileşimi	17
2.4.1.2. Hücre Özsuyunun Bileşimi	20
2.5. Ham Şerbet ve Sulu Şerbet	29
2.6. Melas	31
2.6.1. Melasın Bileşimi	33
2.6.2. Melas Oluşumu	38
2.7. Şeker (Sakkaroz)	40
2.8. Şeker Pancarı Küspesi	43
2.9. Adsorpsiyon	45
2.9.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları	46
2.9.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	47

2.9.3. Adsorbentler
2.10. Tarımsal Atıklar
2.10.1. Tarımsal Atıkların Adsorbent Olarak Kullanılması
3. DENEY SISTEMININ MATEMATIKSEL TANIMLANMASI
3.1. Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi
3.2. Adsorpsiyon Kapasitesinin Bulunması
3.3. Kolon Performansı (Kolon Verimi)'nın Hesaplanması
4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ
4.1. Şeker Pancarı Küspesinin Deneysel Çalışmalar İçin
Hazırlanması
4.2. Ham Şerbet ve Sulu Şerbetin Deneysel Çalışmalar İçin
Hazırlanması
4.3. Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzeneği
4.4. Analiz Yöntemi
5. DENEYSEL SONUÇLAR
5.1. Ham Şerbet Çalışmaları
5.1.1. Na ⁺ Adsorpsiyonu
5.1.1.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi
5.1.1.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi
5.1.2. K ⁺ Adsorpsiyonu
5.1.2.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi
5.1.2.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi
5.1.3. Mg ⁺² Adsorpsiyonu
5.1.3.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi
5.1.3.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi
5.1.4. Ca ⁺² Adsorpsiyonu
5.1.4.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi
5.1.4.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

5.2. Sulu Şerbet Çalışmaları	83
5.2.1. Na⁺ Adsorpsiyonu	83
5.2.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi	83
5.2.1.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi	86
5.2.2. K^{\dagger} Adsorpsiyonu	89
5.2.2.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi	89
5.2.2.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi	92
5.2.3. Ca ⁺² Adsorpsiyonu	95
5.2.3.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi	95
5.2.3.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi	98
5.2.4. Mg ⁺² Adsorpsiyonu	101
5.2.4.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi	101
5.2.4.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi	103
6. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI	107
7. SONUÇLAR	115
KAYNAKLAR DİZİNİ	117

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sayfa</u>

Şekil 2.1.	İlk Şeker Fabrikasının Kurucusu Uşakı'lı Molla Ömeroğlu	
	Nuri Şeker	4
Şekil 2.2.	Uşak Şeker Fabrikası	5
Şekil 2.3.	Türkşeker'in Türkiye'deki pazar payı	8
Şekil 2.4.	Pancarın tartılması ve boşaltılması	9
Şekil 2.5.	Ot tutucu ve taş tutucu	10
Şekil:2.6.	Ekstraksiyon ünitesi ve ham şerbetin üretilmesi	10
Şekil 2.7.	Kireç ocağı ve kireç sütü üretimi	11
Şekil 2.8.	Kireçleme-Karbonatlama üniteleri	12
Şekil 2.9.	Buharlaştırma ünitesi	12
Şekil 2.10.	Rafineri pişirim şeması	13
Şekil 2.11.	Şeker kurutma, eleme ve ambalajlama üniteleri	14
Şekil 2.12.	Pektinin alkali ortamlarda verdiği temel reaksiyonlar	18
Şekil 2.13.	Şeker pancarındaki azot dağılımı	26
Şekil 2.14.	Sakkaroz molekülünün konformasyon formülü	40
Şekil 2.15	Sakkaroz kristali	41
Şekil 3.1.	Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu	54
Şekil 3.2.	Dolgulu kolonda adsorpsiyon bölgesinin değişimi	54
Şekil 5.1.a.	Na⁺ adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında, farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	60

Şekil 5.1.b.	Na⁺ adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında, farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	60
Şekil 5.1.c.	Na⁺ adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında, farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	61
Şekil 5.2.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik boyut aralıklarında farklı akış	
	hızlarında Na [⁺] için elde edilen kırılma eğrileri	62
Şekil 5.2.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik boyut aralıklarında farklı akış	
	hızlarında Na [⁺] için elde edilen kırılma eğrileri	63
Şekil 5.2.c.	d _{P3} =1.000-0.800 tanecik boyut aralıklarında farklı akış	
	hızlarında Na * için elde edilen kırılma eğrileri	63
Şekil 5.2.d.	d _{P4} =0.800-0.710 tanecik boyut aralıklarında farklı akış	
	hızlarında Na * için elde edilen kırılma eğrileri	64
Şekil 5.2.e.	d _{P5} =0.710-0.500 mm tanecik boyut aralıklarında farklı akış	
	hızlarında Na * için elde edilen kırılma eğrileri	64
Şekil 5.3.a.	K^{+} adsorpsiyonunda Q= 1.0 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	66
Şekil 5.3.b.	K^{+} adsorpsiyonunda Q= 2.3 ml/ akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	66
Şekil 5.3.c.	$K^{\scriptscriptstyle +}$ adsorpsiyonunda Q= 4.6 (c) ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	67
Şekil 5.4.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	68
Şekil 5.4.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri	69

Şekil 5.4.c.	d _{P3} =1.000-0.800 tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	69
Şekil 5.4.d.	d _{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	70
Şekil 5.4.e.	d _{P5} =0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	70
Şekil 5.5.a.	Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	72
Şekil 5.5.b.	Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	72
Şekil 5.5.c.	Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	73
Şekil 5.6.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Mg ⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	74
Şekil 5.6.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Mg ⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	75
Şekil 5.6.c.	d _{P3} =1.000-0.800 mm (tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Mg^{+2} için elde edilen kırılma eğrileri	75
Şekil 5.6.d.	d _{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Mg ⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	76
Şekil 5.6.e.	d _{P5} =0.710-0.500 (e) mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	76

Şekil 5.7.a.	Ca ⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	78
Şekil 5.7.b.	Ca ⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	78
Şekil 5.7.c.	Ca ⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	79
Şekil 5.8.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	80
Şekil 5.8.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüklerinde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	81
Şekil 5.8.c.	d _{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	81
Şekil 5.8.d.	d _{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	82
Şekil 5.8.e.	d _{P5} =0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	82
Şekil 5.9.a.	Na⁺ adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	84
Şekil 5.9.b.	Na⁺ adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	84
Şekil 5.9.c.	Na⁺ adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	85
Şekil 5.10.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri	86

Şekil 5.10.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri	87
Şekil 5.10.c.	d _{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Na $^{\scriptscriptstyle +}$ için elde edilen kırılma eğrileri	87
Şekil 5.10.d.	d _{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Na $^{\scriptscriptstyle +}$ için elde edilen kırılma eğrileri	88
Şekil 5.10.e.	d _{₽5} =0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Na $^{\scriptscriptstyle +}$ için elde edilen kırılma eğrileri	88
Şekil 5.11.a.	K⁺ adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	90
Şekil 5.11.b.	K⁺ adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	90
Şekil 5.11.c.	K⁺ adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	91
Şekil 5.12.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	92
Şekil 5.12.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	93
Şekil 5.12.c.	d _{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüklerinde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	93
Şekil 5.12.d.	d _{₽4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K * için elde edilen kırılma eğrileri	94
Şekil 5.12.e.	d _{₽5} =0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında K^{+} için elde edilen kırılma eğrileri	94

Şekil 5.13.a.	Ca ⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	96
Şekil 5.13.b.	Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	96
Şekil 5.13.c.	Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	97
Şekil 5.14.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	98
Şekil 5.14.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	99
Şekil 5.14.c.	d _{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	99
Şekil 5.14.d.	d _{₽4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	100
Şekil 5.14.e.	d _{P5} =0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış	
	hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	100
Şekil 5.15.a.	Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında, farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	102
Şekil 5.15.b.	Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında, farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	102
Şekil 5.15.c.	Mg ⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında, farklı tanecik	
	boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri	103
Şekil 5.16.a.	d _{P1} =1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış	
	hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	104

Şekil 5.16.b.	d _{P2} =1.250-1.000 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış	
	hızlarında Mg ⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	104
Şekil 5.16.c.	d _{P3} =1.000-0.800 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış	
	hızlarında Mg ⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	105
Şekil 5.16.d.	d_{P4} =0.800-0.710 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış	
	hızlarında Mg ⁺² için elde edilen kırılma eğrileri	105
Şekil 5.16.e.	d_{P5} =0.710-0.500 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış	
	hızlarında Mg *2 için elde edilen kırılma eğrileri	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Sayfa</u>

Çizelge 2.1.	Pancardan şeker üreten şirketler ,fabrikaları ve	
	üretim kapasiteleri	7
Çizelge 2.2.	NBŞ üreten şirketler ve toplam üretim kapasitesi	7
Çizelge 2.3.	Pancarın kimyasal bileşimi, g/100 g pancar	16
Çizelge 2.4	Farklı metodlarla elde edilen şeker pancarı pektin	
	fraksiyonlarının bileşimi	19
Çizelge 2.5.	Şeker pancarının anyon içeriği, meq/kg pancar	22
Çizelge 2.6.	Şeker pancarı, ham şerbet ve sulu şerbetin organik ve	
	inorganik asit içeriği, 1958-1961, meq/100 g kuru	
	madde (A) ve meq/kg pancar (B) olarak, (Wallenstein ve	
	Bohn 1963), n= analiz edilen numune sayısı	22
Çizelge 2.7.	Ham şerbetin ve sulu şerbetin anyon içerikleri, meq/l	30
Çizelge 2.8.	Ham şerbetin ve sulu şerbetin katyon içerikleri, meq/l	31
Çizelge 2.9.	Türkşeker'e bağlı fabrikaların 2007-2008 kampanyasına	
	ait üretilen melas ve melas şekeri miktarları	32
Çizelge 2.10.	Pancar melasının ortalama bileşimi	34
Çizelge 2.11	Kamış ve pancar melasının %75 kuru madde bazında	
	ortalama karbonhidrat (şeker) kapsamı	34
Çizelge 2.12.	Pancar melasının amino asit kapsamı	35
Çizelge 2.13.	% 75 kuru maddeye sahip kamış ve pancar melasının	
	azotsuz organik asit kapsamı, %	36
Çizelge 2.14.	Pancar ve kamış melasında % 75 kuru madde bazında	
	belli başlı katyonlar ve eser elementler, mg/kg	37

Çizelge 2.15	% 75 kuru maddede pancar ve kamış melasının inorganik	
	anyon kapsamı, %	37
Çizelge 2.16	% 75 kuru maddedeki pancar ve kamış melasının	
	vitamin kapsamı, mg/kg	38
Çizelge 2.17.	Kristal şekerin özellikleri	42
Çizelge 2.18.	Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi, ağırlık yüzdesi	44
Çizelge 2.19.	Küspe pektinine bağlanan iyonlar (Laboratuvar	
	ekstraksiyonu: 700C, 90 dak, %400 ham şerbet çekişi,	
	HCI ile asitlendirme)	45
Çizelge 5.1.	Ham şerbetteki Na ⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda, 1, 2.3, 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı	
	tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Na⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri	61
Çizelge 5.2.	Ham şerbetteki Na ⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı	
	akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Na+ miktarları ve kolonun % verim değerleri	65
Çizelge 5.3.	Ham şerbetteki K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda, 1, 2.3, 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı	
	tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan K * miktarları ve kolonun % verim değerleri	67
Çizelge 5.4.	Ham şerbetteki K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı	
	akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan K * miktarları ve kolonun % verim değerleri	71
Çizelge 5.5.	Ham şerbetteki Mg ⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda, 1, 2.3, 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı	
	tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede	

	adsorplanan Mg ⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri	73
Çizelge 5.6.	Ham şerbetteki Mg ⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı	
	akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Mg ⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri	77
Çizelge 5.7.	Ham şerbetteki Ca ⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı	
	tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Ca ⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri	79
Çizelge 5.8.	Ham şerbetteki Ca ⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı	
	akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Ca ⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri	83
Çizelge 5.9.	Sulu şerbetteki Na ⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı	
	tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Na ⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri	85
Çizelge 5.10.	Sulu şerbetteki Na⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı	
	akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Na $^{\scriptscriptstyle +}$ miktarları ve kolonun % verim değerleri \ldots	89
Çizelge 5.11.	Sulu şerbetteki K ⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı	
	tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan K * miktarları ve kolonun % verim değerleri	91
Çizelge 5.12.	Sulu şerbetteki K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye	

adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı

akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede

	adsorplanan K * miktarları ve kolonun % verim değerleri	95
Çizelge 5.13.	Sulu şerbetteki Ca ⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı	
	tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Ca ⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri	97
Çizelge 5.14.	Sulu şerbetteki Ca ⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye	
	adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı	
	akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede	
	adsorplanan Ca ⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri	101
Çizelge 6.1.	Ham şerbette çalışılan bütün akış hızlarında ve tanecik	
	boyut aralıklarında tüm katyonlar için elde edilen kolon	
	verimlilik değerlerinin karşılaştırılması	108
Çizelge 6.2.	Sulu şerbette çalışılan bütün akış hızlarında ve tanecik	
	boyut aralıklarında tüm katyonlar için elde edilen kolon	
	verimlilik değerlerinin karşılaştırılması	109
Çizelge 6.3.	d_{P5} =0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 1.0 ml/dk	
	akış hızında yapılan çalışmada kuru şeker pancarı	
	küspesinin ham ve sulu şerbetten adsorpladığı toplam	
	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺² ve Mg ⁺² iyonlarının meq cinsinden	
	karşılaştırılması	113

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A _{dk}	: Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan (mg.dk/L)
С	: Bileşenin kolon çıkışındaki derişimi (mg/L)
C _b	: Kolon içindeki yığın madde derişimi (mg/L)
C_{ad}	: Adsorplanan madde derişimi (mg/L)
Со	: Besleme bileşen derişimi (mg/L)
d _P	: Kurutulmuş küspe tanecik çapı (mm)
3	: Kolon gözenekliliği
E	: Dağılım katsayısı (cm²/ dk)
FAO	: Food and Agriculture Organisation (Gıda ve Tarım Tekilatı)
H.F.C.S	: Yüksek fruktozlu mısır şurubu
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
K _m	: Melas yapıcılık katsayısı (g/g)
K.M.	: Kuru madde (% veya kg)
M _{top}	: Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan madde miktarı (mg)
N.B.Ş.	: Nişasta bazlı şeker
Р	: Kolon verimi (%)
q	: Kolonda adsorbentin adsorpladığı madde derişimi (mg/L)
q _{den}	: Dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q _{top}	: Toplam adsorplanan madde miktarı (mg)
Q	: Besleme akış hızı (mL/dk)
r	: Adsorpsiyon hızı (mg/Ldk)
t	: Adsorpsiyon süresi (dk)

t∞	: Toplam akış süresi (dk)
Т	: Sıcaklık (ºC)
T.Ş.F.A.Ş.	: Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi.
Uo	: Boş kule hızı (cm/dk)
W	: Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g)
WHO	: World Health Organisation (Dünya Sağlık Teşkilatı)
V	: Kolona yollanan toplam çözelti hacmi (ml)
Z	: Kolon yüksekliği (cm)
% p.g.	: 100 birim pancar miktarına göre

1. GİRİŞ

Günümüzde, dünya şeker sanayiinde pancardan daha yüksek verimle şeker üretme çalışmalarının yanısıra üretim kayıplarını ve işletme malzemelerinin kullanımını en aza indirme, dolayısıyla üretim maliyetini düşürme çalışmaları da oldukça hız kazanmıştır. Şeker üretim prosesindeki gelişmenin kısıtlı karakteri ve enerji ve hammaddenin pahalı olması bu çalışmalar için sürücü kuvvet olmuştur.

Bir şeker fabrikasında, pancarın içinden alındığı halde ambara gönderilemeyerek fabrikayı terk eden şeker üretim kaybı (zayiat) olarak nitelendirilir. Fabrikalarda üretim kayıplarını teşkil eden birimler bellidir. Bunlar:

1-Küspe zayiatı: Difüzyon prosesinden çıkan küspenin preslerde sıkılarak suyu alındıktan sonra bile içinde bir miktar şeker kalır. Bu miktar % 0.18-0.30 arasında değişebilmektedir. Örneğin ortalama % 0.20 küspe zayiatına sahip ve günde 10,000 ton pancar işleyen bir fabrikada küspe ile atılan şeker miktarı günlük 20 tondur. 100 gün kampanya yapan bir fabrika için küspe zayiatı toplamda ortalama 2000 ton şekerin küspe ile atılması demektir.

2-Çamur zayiatı: Arıtım kademesinde ayrılan karbonatlama çamuru preslerde sıkılarak şerbeti alınır ve dışarı atılır. Bu çamur içinde kalabilecek olan şeker miktarı % 0.01-0.02 arasında değişir.

3-Melas şekeri: Fabrikanın çalışma koşullarına da bağlı olmakla birlikte, üretilen melasın ortalama şeker oranı % 50 'dir. Şeker fabrikasında toplam melas miktarı ortalama p.g.% 4 oranında gerçekleşir. P.g terimi şeker sanayii terminolojisinde "pancar miktarına göre" anlamında kullanılır. Buradan da anlaşılacağı gibi melasla giden şeker miktarı da p.g.% 2 olmaktadır. 10,000 ton pancar işleyen bir fabrikada melas yoluyla kaybolan şeker miktarı

1

günlük 200 tondur. 100 günlük kampanya düşünüldüğünde ise karşımıza 20,000 tonluk bir şeker kaybı çıkmaktadır.

Şeker fabrikasyonunda şekerin kristal halde elde edilmesi için yapılan birbirini takip eden pişirim kademelerinin en sonuncusundan geriye kalan şuruba şeker teknolojisinde melas denilmektedir. Bu şuruptan kristalizasyon yöntemiyle daha fazla sakkaroz elde etmek mümkün değildir. Melas koyu kahverengi, viskoz ve ortalama % 50 sakkaroz ihtiva eden bir şuruptur. Bir beyaz şeker fabrikasında işlenen pancardaki şeker oranı ortalama % 17-19 olduğu takdirde, fabrikasyon sonunda pratik olarak elde edilen melas miktarı p.g. % 3.5-4' dür ki bu, p.g % 1.75- 2 şeker demektir. Bu miktar şeker fabrikası için ekonomik bakımdan büyük anlam taşımaktadır. Bu yüzden şekerin fabrikasyon yolu ile pancardan elde edilmesine başlandığı tarihten beri melasta kalan şekeri ekonomik şartlar dahilinde mümkün olduğu kadar azaltmak ve dolayısıyla randımanı arttırmak amacıyla melasın oluşum sebepleri üzerinde pek çok araştırmalar yapılmış ve halen de yapılmaktadır.

Bütün şeker dışı maddelerin bir melas yapıcılık katsayısı (m) vardır ve bu katsayı 1 g şeker dışı maddenin tuttuğu sakkaroz miktarı (g) olarak tanımlanır.

Şekerdışı maddeler melas yapıcılıkları açısından 3 grupta toplanır:

-Yüksek derecede melas yapıcılar (m>2.4): alkali karbonatlar, K⁺ ve Na⁺ asetatlar ve klorürler -Orta derecede melas yapıcılar (m=1.1-1.8): betain, diğer K⁺ ve Na⁺ tuzları, aminoasitler ve laktik asit

-Düşük derecede melas yapıcılar (m<0,8): invert şeker, invert şeker parçalanma ürünlerinin alkali tuzları, bütün Ca tuzları ve NaNO₃

Melas yapıcı özelliği olan bütün bu maddeler şeker üretim prosesinde elde edilen ham ve sulu şerbetlerde belli oranlarda mevcuttur.

2

Bu tez çalışmasında amaç, şeker endüstrisinin proses basamaklarından çıkan ham ve sulu şerbetler içindeki varlıkları nedeniyle sakkarozu melasa sürükleyerek üretim kaybına yol açan Ca⁺², Mg⁺². Na⁺ ve K⁺ katyonlarının kurutulmuş şeker pancarı küspesine adsorpsiyonuyla gideriminin sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenmesidir.

Çalışmada Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ ve K⁺' iyonlarının küspe üzerindeki adsorpsiyonu farklı küspe tanecik boyutlarında ham ve sulu şerbet akış hızları değiştirilerek incelenmiştir. Her bir parametre için kolon kapasitesi ve performansı tayin edilmiş, kolon kırılma eğrileri elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Türkiye'de Şeker Fabrikalarının Kuruluşu ve Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi

Şeker Fabrikaları, Türkiye Cumhuriyeti'nin ilk sanayi işletmelerindendir. Şeker fabrikası kurma çalışmaları ilk defa, Uşak'lı Molla Ömeroğlu Nuri (Şeker) adında bir çiftçi tarafından başlatılmıştır. Şekil 2.1'de Nuri Şeker görülmektedir. 6 Kasım 1925 tarihinde Uşak'ta ilk şeker fabrikasının temeli atılmıştır. Uşak'ta şeker fabrikası kurma çalışmaları devam ederken 22 Aralık 1925 tarihinde Alpullu Şeker Fabrikasının temeli atılarak onbir ayda fabrikanın montajı bitirilmiş ve 26 Kasım 1926 tarihinde fabrika işletmeye açılarak ilk Türk şekerini üretmiştir. Uşak Şeker Fabrikası ise 17 Aralık 1926 tarihinde işletmeye açılmıştır. Şekil 2.2'de Uşak Şeker Fabrikası görülmektedir.



Şekil 2.1. İlk Şeker Fabrikasının Kurucusu Uşakl'lı Molla Ömeroğlu Nuri (Şeker)

1933 yılına kadar ülkemizin şeker ihtiyacı bu iki fabrikanın üretimi ile kısmen karşılanmıştır. Bu iki fabrika ile pancar tarımında ve şeker fabrikası işletmesinde elde edilen tecrübelerin de yardımıyla 5 Aralık 1933 tarihinde Eskişehir Şeker Fabrikası, 19 Ekim 1934 tarihinde Turhal Şeker Fabrikası işletmeye açılmıştır. Ayrı şirketler halinde kurulan Alpullu, Uşak, Eskişehir ve Turhal Şeker Fabrikaları; tarımsal teknik ve idari çalışmaların koordine edilmesi, sermaye kaynaklarının birleştirilmesi, şeker politikasının tek elden yürütülmesi amacıyla 6 Temmuz 1935 tarihinde, üç milli bankamızın eşit paylarla ortak oldukları tek bir şirket çatısı altında toplanarak, 22 milyon TL sermayeli Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş kurulmuştur.



Şekil 2.2.Uşak Şeker Fabrikası

Şeker üretim faaliyetleri 1950 yılına kadar zaman zaman tevsi edilen dört şeker fabrikası ile yürütülmüştür. Her yıl artan şeker ihtiyacının tamamen yerli üretimle karşılanabilmesi için 1951 yılında hazırlanan "Şeker Sanayii'nin Tevsi Programı" ile yeni şeker fabrikaları kurulması dönemine girilmiştir. Diğer taraftan da pancar ekicilerinin teşkilatlandırılması amacıyla tarım kesiminde toplumsal dayanışmanın bir örneği olan kooperatifleşme hareketi başlatılmıştır.

1951-1956 yıllarını kapsayan dönemde toplam onbir yeni şeker fabrikası inşa edilerek, 1956 yılında fabrika sayısı onbeşe ulaşmıştır. 1962 yılında Ankara Şeker Fabrikası ve 1963 yılında

da Kastamonu Şeker Fabrikası, sanayimizin geliştirilen bir makine fabrikası ile iki atölyede %65'i imal edilerek devreye alınmışlardır.

Ülkemizin nüfus artışına paralel olarak artan şeker ihtiyacını temin etmek amacıyla yeni şeker fabrikaları kurulması öngörülerek 1977'de Afyon, 1982'de Muş ve Ilgın, 1983'de Bor, 1984'de Ağrı ve 1985 yılında da Elbistan Şeker Fabrikalarının %95'e varan makine ve tesisleri mevcut beş makine fabrikasında imal edilerek işletmeye alınmışlardır.

Daha sonra sırasıyla 1989 yılında Erciş, Ereğli ve Çarşamba Şeker Fabrikaları, 1991 yılında Çorum, 1993 yılında Kars, 1998 yılında Yozgat ve 2001 yılında ise Kırşehir Şeker Fabrikaları işletmeye açılmıştır. Son olarak da özel statülü Çumra, Boğazlıyan ve Aksaray Şeker Fabrikalarının işletmeye alınmasıyla halihazırda pancardan şeker üreten fabrika sayısı toplam 33'e ulaşmıştır.

Sınırlı Sorumlu Pancar Ekicileri Kooperatifleri Birliği (Pankobirlik)'ne bağlı bulunan özel statülü Amasya, Kayseri ve Konya Şeker Fabrikalarının, kuruluş tarihlerinden itibaren 1990'lı yılların başına kadar kendi Yönetim Kurullarında alınan kararlarla, sevk ve idareleri ile finansman işleri Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş tarafından yürütülmüştür. T.Ş.F.A.Ş.'ye verdikleri tedvir yetkilerini Amasya Şeker Fabrikası 1991'de, Kayseri ve Konya Şeker Fabrikaları fabrikaları ise 1992 yılında Yönetim Kurulları'nın kararı ile kaldırmışlardır.

2.2. Sektörde Faaliyet Gösteren Şirketler

Türkiye'de şeker, 1990'lı yılların ikinci yarısına kadar sadece şeker pancarından üretilmekte iken mısırdan nişasta bazlı şeker (NBŞ) üreten şirketlerin faaliyete geçmesiyle şeker pancarı ve mısırdan üretilmeye başlanmıştır. Yurtiçi şeker tüketiminin %90'ı şeker pancarından, %10'u ise mısırdan karşılanmaktadır. Çizelge 2.1.'de pancar şekeri üreten şirketler , fabrikaları ve üretim kapasiteleri verilmiştir. Çizelge 2.2.'de ise NBŞ üreten şirketler ve toplam üretim kapasitesi sunulmuştur.

6

Pancardan Şeker Üreten şirketler	Statüsü	Nominal şeker üretim
		kapasitesi (bin ton/yıl)
Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş (25 fab.)	Kamu	2036
Konya Şeker Fabrikası A.Ş (2 fab.)	Pankobirlik	432
Konya Şeker Fabrikası		275
Çumra Şeker Fabrikası		157
Kayseri Şeker Fabrikası A.Ş. (2 fab.)	Pankobirlik	329
Kayseri Şeker Fabrikası		228
Boğazlıyan Şeker Fabrikası		101
Amasya Şeker Fabrikası	Pankobirlik	99
Adapazarı Şeker Fabrikası A.Ş	Pankobirlik	99
Kütahya Şeker Fabrikası	Özel	45
TOPLAM		3040

Çizelge 2.1. Pancardan şeker üreten şirketler, fabrikaları ve üretim kapasiteleri

Çizelge 2.2. NBŞ üreten şirketler ve toplam üretim kapasitesİ

Nişasta Bazlı şeker Üreten Şirketler	Nominal şeker üretim
(Tamamı özel)	kapasitesi,(bin ton/yıl)
Amylum Nişasta San. ve Tic. A.Ş.	
Cargill Tarım ve Gıda San. Tic. A.Ş.	
PNS Pendik Nişasta Sanayi A.Ş.	
Sunar Mısır Entegre Tesis. San. ve Tic. A.Ş.	
Tat Nişasta San. ve Tic. A.Ş.	
M.B. Şeker Nişasta San. ve Tic. A.Ş.	
TOPLAM	990

Sektörde kamu statüsünde faaliyet gösteren Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. 25 şeker fabrikasının yanı sıra 4 alkol, 5 makine, 1 elektromekanik aygıtlar, 1 tohum işleme fabrikası ve 1 Şeker Enstitüsü ile 83 yıldır ülkemizin önde gelen kuruluşlarındandır. Şekil 2.3.'de Türkşeker'in Türkiye'deki pazar payı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Türkşeker'in Türkiye'deki pazar payı

Türkiye şeker sektöründe; toplam tatlandırıcı kurulu kapasitesi; 990 bin tonu NBŞ'ye ait olmak üzere toplam 4 milyon 30 bin tondur. Ülkemizde tümü özel sektöre ait olmak üzere 5 şirkete ait 6 nişasta bazlı şeker fabrikası faaliyet göstermektedir. Türkiye'nin Dünya Yüksek Fruktozlu Mısır şurubu (HFCS) üretimindeki payı %2,6 civarındadır. Hammadde olarak mısır kullanan nişasta bazlı tatlandırıcılar doğrudan tüketilmemekte, daha çok şekerli ürünler sanayinde girdi olarak kullanılmaktadır. Bu tatlandırıcıların başlıca kullanım alanları şekerlemeler, şekerli ve unlu ürünler, geleneksel tatlılar, dondurma, helva, reçel ve marmelat, alkollü ve alkolsüz içeceklerdir.

2.3. Şeker Üretim Prosesi

Şeker fabrikasına doğrudan çiftçi tarafından getirilen veya tesellüm merkezlerinde çiftçiden alınarak fabrikaya sevk edilen pancar, fabrika meydanındaki kantarlarda tartılır. Toprak firesi tespit edilir ve meydandaki pancar silolarına boşaltılır. Şekil 2.4.'de pancarın meydan

tesislerinde tartılması ve boşaltılması görülmektedir.



Şekil: 2.4. Pancarın tartılması ve boşaltılması

Silolarda bulunan pancar, yüzdürme kanallarından fabrikaya su ile sevk edilir. Pancar yüzdürme kanalları vasıtasıyla fabrikaya sevk edilen pancar içindeki otlar, kanallar üzerinde bulunan ot tutucuda, taşlar ise taş tutucuda ayrıştırılır. Şekil 2.5.'de pancar yüzdürme kanalı üzerinde bulunan üniteler görülmektedir.



Şekil 2.5. Ot tutucu ve taş tutucu

Taşından, kumundan ve toprağından kısmen ayrılan pancar yıkanır, kıyım makinelerinde kıyılır. Pancar kıyımları nakil bandında sürekli otomatik kantarda tartılarak haşlama teknesine verilir. Haşlama teknesinde pancar kıyımları şerbetle karıştırılarak difüzyon kulesinin alt süzgecinin hemen üzerine basılır. Şekerin ters akım prensibine göre su ile ekstraksiyonu burada gerçekleşir. Şeker üretiminde kullanılan ham şerbet haşlama teknesinden çekilerek arıtıma verilir. Şekil 2.6.'da ham şerbetin üretildiği yer olan ekstraksiyon ünitesi görülmektedir.



Şekil 2.6. Ekstraksiyon ünitesi ve ham şerbetin üretilmesi

Ham şerbet üretildikten sonra, içindeki şeker dışı maddelerin uzaklaştırılması için bir dizi arıtım işlemi uygulanır. Arıtımın ilk kademesi Birinci Kireçlemedir. Birinci Kireçlemede amaç, ham şerbetteki şeker dışı maddeleri, kademeli olarak pH 11'e getirerek çöktürmektir. Arıtımda kullanılan kireç fabrikadaki kireç ocağında elde edilir. Şekil 2.7.'de kireç ocağı ve kireç sütü elde edilişi görülmektedir.



Şekil 2.7. Kireç ocağı ve kireç sütü üretimi

Birinci kireçleme sonunda şeker dışı maddeler pıhtılaşmış ve süzülmeye hazır hale gelmiştir. Kireçlenmiş ham şerbet buradan İkinci Kireçlemeye gönderilir. İkinci Kireçlemede amaç şerbet içindeki invert şekeri parçalamak ve bakteri faaliyetini durdurmaktır. Birinci ve İkinci Kireçlemeden geçen ham şerbet 80-82 ^oC da Birinci Karbonatlamaya gelir. Birinci Karbonatlama çamurlu şerbeti dekantörde çöktürülür. Filtre edilen Birinci Karbonatlama şerbeti, içindeki kalan kireci de alabilmek için İkinci Karbonatlamaya tabi tutulur. Bu şerbet filtrelerden süzülerek sulu şerbet elde edilir . Şekil 2.8.'de kireçleme ve karbonatlama basamakları sunulmuştur.



Şekil 2.8. Kireçleme-Karbonatlama üniteleri

Arıtımdan sonra gelen buharlaştırıcı istasyonu sulu şerbetin koyulaştırıldığı kısımdır. Beş kademeli buharlaştırıcıların beşinci buharlaştırıcısı üstten yoğuşturucuya bağlıdır. Böylece tüm buharlaştırıcılarda kademeli olarak basınç düşürülmüş ve şerbetin kaynaması kolaylaştırılmıştır. Son buharlaştırıcıdan alınan şerbete koyu şerbet denir. Koyu şerbet pişirime elverişli hale geldiği için artık rafineriye gönderilir. Şekil 2.9.'da buharlaştırma ünitesinin akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.9. Buharlaştırma ünitesi

Koyu şerbet rafineride ilk önce standart şurup haline getirilir ve kristal pişirime alınır. Standart şurup vakumlu pişiricilerde koyulaştırılarak kristal şeker lapası elde edilir ve bu lapa santrifüjlendiğinde kristal şeker ve kristal şurupları olmak üzere iki kısıma ayrılır. Kristal şeker satışa sunulmak üzere kurutma ünitesine gönderilirken şuruplar ikinci kademe pişirim olan orta şeker pişirimine alınır. Orta şeker pişiriminden elde edilen lapa santrifüjlenerek şeker ve şurubu birbirinden ayrılır. Orta şurup üçüncü kademe pişirim olan son şeker pişirimine verilir. Orta şeker ise koyu şerbetin standart şurup haline gelmesini sağlamak üzere standart eritme teknesinde koyu şerbet ile karıştırılır. Son şeker pişiriminden elde edilen son şeker lapası santrifüjlendiğinde ayrılan şeker mayşelenerek orta şeker pişirimine tekrar verilir. Son şeker lapası santrifüjlendiğinde ayrılan şurup ise safiyetinin düşük olması sebebiyle bir kademe daha pişirime uygun olmayan bir şuruptur ve fabrikayı terk ederek depolanır. Bu şuruba melas denir. Şekil 2.10.'da rafineri pişirim şeması sunulmuştur.



Şekil 2.10. Rafineri pişirim şeması

Santrifüjlerden çıkan şeker kurutma ünitesine nakledilir. Karıştırılarak sıcak hava ile kurutulan şeker soğutularak kristal şeker bunkerine gider. Kristal şeker depoya girmeden önce elenir. Artık kristal şeker elde edilmiş olup, ambalajlama işlemine hazırdır. Bunkerin alt kısmında
hassas kantarda tartılır, 50 kg lık polipropilen torbalara konarak ambara sevk edilir ve ambardan satışa sunulur. Şekil 2.11.'de şekerin kurutulması, elenmesi ve ambalajlanması işlemleri görülmektedir.



Şekil 2.11. Şeker kurutma, eleme ve ambalajlama üniteleri.

2.4.Pancar

2.4.1. Pancarın Yapısı ve Bileşimi

Şeker pancarı (*Beta vulgaris*) normal olarak yetiştiği iklim koşullarında iki yıllık bir bitkidir. İlk yıl kök ve yapraklar, ikinci yıl ise tohum oluşur. Şeker üretiminde birinci yıl sonunda olgunluğa erişen şeker pancarı kökü kullanılır.

Diğer bitkiler gibi şeker pancarı da hücrelerden oluşur. Olgun bir pancardan enine bir kesit alınırsa en başat karakter iletici doku ve depo dokusu halkalardır. Bu halkaların sayısı 8-12 arasında değişir. Halkalar kökün gelişmesi sırasında hücre bölünmesi ile gerçekleşir. Böylece depo dokusu (parankima) ile ayrılmış ksilem ve phloem dokuları meydana gelir. Tüm halkalar daha kök 1 cm çapındayken oluşur ve kökün genişlemesi parankima hücrelerinin genişlemesi ile paralel gider. İletim dokusu organik maddeleri taşıyan phloem veya su ve inorganik maddeleri taşıyan ksilem dokularıdır. Phloem hücreleri şeker de kapsar. Fakat bunlar parankima hücrelerinden daha yüksek sıcaklıklarda denature olurlar.

Hücrenin ana bölümleri sitoplazma, çekirdek ve hücre zarıdır. Şeker pancarı olgunlaşırken şeker çözeltisi kapsayan boşluklar (vakol) oluşur ve sitoplazma vakol ve hücre duvarı arasında ince bir tabaka halinde kalır.

Hücre zarı aslında bir çok zardan meydana gelir. En dış zar, yani iki hücreyi ayıran zar orta lamella diye anılır ve çözünebilen pektik maddelerden oluşmuştur. Daha iç kısımdaki zar selüloz ve bazen ligninden yapılmıştır. Olgunlaşma döneminde orta lamella ayrılır ve hücre arası boşluklar meydana gelir. Bu boşluklar çok önemlidir. Çünkü ekstraksiyon işleminde şeker kapsayan hücre özsuyunu hücreden dışarı taşıyan kanal sistemini oluştururlar.

Şeker pancarının bileşimi, genetik yapısına, toprak ve gübrelemeye, yetiştiği zamandaki hava koşullarına, hastalıklara, olgunlaşma derecesine ve hasat edilmesiyle kıyılması arasındaki şartlara bağlı olarak değişir. Çizelge 2.3.'de 100 g pancarın içeriği ve bileşenlerinin ortalama olarak miktarları sunulmuştur.

Çizelge 2.3.: Pancarın kimyasal bileşimi , g/100 g pancar (parantez içindekiler % olarak suda çözünebilen veya çözünemeyen oranlarıdır.)

1. Su	73.0 - 76.5	
2. Kuru madde	23.5 - 27.0	
2.1 Sakkaroz	14.0 - 20.0	
2.2. Şeker dışı madde	7.0 - 9.5	
2.2.1. Suda çözünmeyen bileşikler (mark)	4.5 - 5.0	
Sellüloz	0.9 - 1.2	(21- 24%)
Hemisellülozlar	1.1 - 1.5	(22-31%)
Pektik maddeler	0.9 - 2.4	(20- 48%)
Lignin	0.1 - 0.3	(2 – 7 %)
Proteinler	0.1 - 0.4	(2-9%)
Saponinler	0.05 - 0.1	(1 – 2 %)
Lipidler	0.05 - 0.1	(1 – 2 %)
Kül	yakl. 0. <u>1</u>	(yakl. 2%)
2.2.2. Suda çözünen bileşikler	yakl. 2.5	
2.2.2.1. Azotsuz organik bileşikler	0.9 -1.1	
Monosakkaridler	0.1 - 0.2	
Rafinoz	0.05 - 0.1	
Pektik maddeler	0.1 - 0.3	
Organik asitler	0.2 - 0.3	
Lipidler	yakl 0.05	
Saponinler	vakl. 0.1	
Diğer bileşikler	yakl. 0.1	
2.2.2.2. Azotlu bileşikler	1.0 - 1.2	(40 – 48 %)
Proteinler	0.4 - 0.7	
Betain	0.2 - 0.3	
Amino asitler	0.2 - 0.3	
Amidler	0.02 - 0.1	
NH₄ tuzları, nitratlar, nitritler	vakl. 0.05	
Diğer bileşikler	yakl. 0.02	
2.2.2.3. Inorganik bileşikler (kül)	0.4 - 0.5	(16-20%)
Potasyum (K⁺)	vakl. 0.2	
Sodyum (Na ⁺)	0.02 - 0.04	
Kalsiyum (Ca ⁺²)	0.04 - 0.06	
Magnezyum(Mg ⁺²)	0.04 - 0.05	
Klorürler (Cl ⁻)	0.01 - 0.03	
Sülfatlar (SO_4^{-2})	yakl. 0.02	
Fosfatlar (PO_4^{-3})	0.05 - 0.09	
Demir/Alüminyum (Fe^{+3}/AI^{+3})	yakl. 0.01	
Silikatlar(SiO ₂)	yakl. 0.01	
; ;		

2.4.1.1. Hücre Duvarının Bileşimi

Fabrika koşullarına uygun pH ve sıcaklıklarda çözünebilir maddelerin su ile ekstraksiyonundan sonra kalan maddeler pancarın "mark" kapsamı olarak ifade edilir. Mark kapsamı ekstraksiyon sonrası kalan sıkılmış küspe miktarını ve difüzyondaki şeker ve şeker dışı madde dengesini etkiler. Şeker pancarının mark kapsamı genelde ağırlıkça % 4-5 arasında değişir. Ancak, pancarın çeşidi ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak mark kapsamı değişir.

Sellüloz, hemisellüloz, lignin ve pektik maddeler markı oluşturan temel maddelerdir. Bir miktar protein, lipid, saponin ve kül de markta bağlı olarak kalır. Protein pektin-hemisellüloz kompleksine, kül maddeleri de pektinin karboksil grubuna bağlanır.

Hücre duvarı büyük ölçüde selüllozdan oluşur. Selülloz, makromolekül zincirleri oluşturan bir polisakkariddir. Oluşturduğu zincirlerin birbirleri ile de bağlanması sayesinde hücre duvarının dirençli olması sağlanır. Bitki hücresinde sellüloz zincirleri aynı zamanda hemisellülozlar, pektik maddeler ve lignin ile iç içe geçmiş durumdadır.

Pektik maddeler (protopektinler) hücre duvarı ve hücreler arası kanalların yapısında önemli miktarda bulunur. Hücre duvarına elastikiyet kazandırır ve absorpsiyon kapasitesi sayesinde bitkinin su alışverişini sağlar. Pancarın % 1-2'sini pektin oluşturur. Sıkılmış küspe kuru maddesinin de % 25-30'u pektindir. Pektinin suda çözünen kısmı çok azdır. Pancarın yapısında suda çözünmeyen pektin miktarı % 0.9-2.4, suda çözünebilen pektin miktarı ise %0.1-0.3 arasındadır.

Pektinin temel yapısı poligalakturonik asit zincirlerinden oluşur. Zinciri oluşturan -Dgalaktopiranorik asit molekülleri pektik asit olarak bilinir. Başka bir ifade ile metanol ve asetik asit alarak esterleşmiş poligalakturonik asite pektin denir. Şekil 2.12'de pektinin alkali ortamlarda verdiği temel reaksiyonlar görülmektedir. Bazik ortamda galakturonik asitin karboksil guruplarının % 50-75'i esterleşir. Asetil grupları da 2. ve 3. karbon atomlarının %

25-30'u kadarına bağlanarak (asetilasyon) % 5-6'lık bir asetil miktarı oluştururlar. (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998)



Şekil 2.12. Pektinin alkali ortamlarda verdiği temel reaksiyonlar.

Esterleşmemiş karboksil gruplarının bulunması pektine iyon değiştirme özelliği kazandırır. İyon değiştiricilik, tek değerlikli Na⁺, K⁺ gibi iyonlarla iki değerlikli Ca⁺² ve Mg⁺² gibi iyonlar arasında seçiciliğin farklı olmasından kaynaklanır. Pancarla fabrikaya giren kalsiyumun % 72'si, magnezyumun % 44'ü, sodyumun % 20'si ve potasyumun % 17'si sıkılmış küspede kalır. (Schiweck,1971)

Pektinin bileşimi pancar küspesinden izole edilen pektik maddelerin kimyasal ve enzimatik analizleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla sıkılmış küspe dört katı kadar miktardaki % 95' lik etanolde bekletilerek çözülmüştür. Alkolde çözünmeyen kısım süzülmüş, kurutulmuş ve pektin fraksiyonlarının ayrılabilmesi için aşağıda verilen dört farklı ekstraksiyon sıvısıyla ardı ardına işleme tabi tutulmuştur.(Rombouts ve Thibault , 1986(a)).

Birinci fraksiyon oda sıcaklığında saf su ile işlemden sonra,

İkinci fraksiyon oda sıcaklığında amonyum oksalat çözeltisi ile işlemden sonra,

Üçüncü fraksiyon 85 °C'de seyreltik hidroklorik asit ile işlemden sonra,

Dördüncü fraksiyon 4 ⁰C'de seyreltik kostik soda ile işlemden sonra elde edilmiştir.

Alkolde çözünmeyen kısmın % 33,7'si dört fraksiyon içindeki pektik madde toplamı olarak bulunmuştur. Pektik maddelerin çoğu asit ve alkali ortamda ekstrakte edilmiştir. Galakturonik asitin %5 kadarlık kısmı ise dört ekstraksiyondan sonra da çözünmeden kalmıştır.

Pektik maddelerin ortalama bileşimi Çizelge 2.4.'de sunulmuştur. (Rombouts ve Thibault 1986 (a) ve 1986(c), Thibault ve Guillon 1990)

	Pektin fraksiyonları			
	1	2	3	4
Ham pektin verimi	2.2	0.5	20	11
Saflaştırılmış pektinin bileşimi, ağırlıkça %				
Galakturonik asit	54.4	77.9	65.1	54.9
Nötral şekerler	16.5	5.7	18.9	24.3
L-arabinoz	8.44	1.85	9.97	12.43
D-galaktoz	6.46	2.43	5.93	8.09
L-ramnoz, D- fruktoz	0,89	0,86	2,25	3,17
D-fruktoz, ksiloz, mannitol	0,71	0,51	0,73	0,54
Metoksil grupları	7.24	8.19	7.09	0.72
Asetil grupları	5.71	4.04	7.53	0.54
Fenolik bileşikler	1.0	1.1	1.7	2.0
Ferulik asit	0.10	0.04	0.48	0.57
Proteinler	6.2	-	3.4	4.0
Sodyum (Na⁺)	1.7	4.1	3.3	6.6
Toplam	92.8	101.0	107.5	93.6
Esterleşme, %				
Metanol	76	60	62	7.5
Asetik asit	31	16	35	4
Ferulik asit	0.6	0.7	2.5	2.3
Bağıl molekül ağırlığı	47,000 1	5,400 4	2,800	36,400

Çizelge 2.4. Farklı metodlarla elde edilen şeker pancarı pektin fraksiyonlarının bileşimi

Hemiselülozlar bitki hücresinin temel yapı taşlarından biridir. Sellüloz liflerinin arasını doldurarak sellülozla pektik maddeleri birbirine bağlarlar. Hemisellülozlar daha kısa molekül zincirleri ve yüksek dallanma seviyeleriyle sellülozdan ayrılırlar (Franz,1991). Şeker pancarındaki hemisellülozun % 70'i L-arabinoz, % 16-20'si D-galaktoz ve küçük bir kısmı da L-ramnoz, D-ksiloz ve D-mannoz'dan oluşur (Buchholz et al., 1986; Schiweck, 1990 ve Vogel, 1991). Suda çözünmezler ama zayıf asidik ortamda şerbete geçerler. Seyreltik bazik ortamda (pH>9.5) çözünür hale geçerler.

Lignin sert dokulu bitkilerde sertliği sağlayan hücre duvarı bileşenidir. Yüksek kimyasal direnci nedeniyle şerbetlere geçmez ve tamamı küspede kalır. Lignin oranı yüksek pancarlarda kesilme direnci de yüksek olur. Lignin fenolik bileşiklerden, özellikle koniferil alkolden meydana gelir. Bitki koniferil alkolü ferulik asitten sentezler (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

2.4.1.2. Hücre Özsuyunun Bileşimi

Azotsuz Maddeler

Monosakkaridler

Glikoz, fruktoz, galaktoz, arabinoz gibi tek bir sakkarid molekülünden oluşan yapılara monosakkarid denilmektedir. Glikoz ve fruktoz pancar özsuyunda bulunan en önemli monosakkaridlerdir. Bunlar karbonhidrat metabolizmasının ara ürünleridir ve öncelikle pancar yaprağındaki asimilasyon sırasında ortaya çıkarlar. Glikoz ve fruktozun ekimolar karışımlarına invert şeker denir. Pancar özsuyunda az miktarlarda (0.05 g/100 g K.M.) galaktoz ve arabinoz da bulunmuştur. (Schiweck ve Büsching 1971)

Monosakkaridler indirgen özellik gösterirler. Glukoz ve fruktoz dışında başka indirgen maddeler, örneğin, şeker parçalanmasının ara ürünleri de indirgen özellik gösterirler. Bu nedenle analizlerde alkali bakır tuzları ile bulunan sonuçlar invert şeker olarak değil, indirgen

maddeler olarak isimlendirilir. Sağlam pancarlarda 100 g pancarda 0.1 g kadar monosakkarid bulunur (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Oligosakkaridler

2-7 monosakkaridden oluşurlar. Sakkaroz, rafinoz, galaktinoz ve kestozlar bu gruptandır. Rafinoz alkalilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Suda kolayca çözünür ve optik olarak aktiftir.

Polisakkaridler

Sellüloz, hemisellüloz ve pektik maddeler polisakkariddir ve pancar markını oluşturan maddelerdendir. Ayrıca, silolama esnasında mikroorganizmalar dekstran, levan gibi polisakkaridler oluştururlar. Normal ham şerbetlerde 19-94 mg levan ve 3-46 mg dekstran bulunur. Donma hasarlı pancarlardan elde edilen ham şerbetlerde 240-800mg/kg levan, 33-1060mg/kg dekstran bulunur. Normal sulu şerbetlerin 1 kilogramında 1-4 mg levan ve dekstran bulunurken, donma hasarlı pancarlardan elde edilen sulu şerbetlerin 1 kilogramında 1-4 mg levan ve dekstran bulunurken, donma hasarlı pancarlardan elde edilen sulu şerbetlerde 140-357 mg/kg levan, 25-303 mg/kg dekstran bulunur (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Organik ve inorganik anyonlar

Hücre özsuyunda potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum ve amonyum tuzları şeklinde veya serbest olarak pek çok organik ve inorganik asit bulunur. Anyonların toplam miktarı 0.3-0.4 g/100 g pancar veya 1.2-1.7 g/100 g kuru madde düzeyindedir. Bu da çözünebilir şeker dışı maddelerin yaklaşık %12'si kadardır. Şeker pancarının anyon içeriği yıldan yıla yetişme şartlarına bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Çizelge 2.5' de şeker pancarının anyon içeriği görülmektedir (Schiweck,1991; Schiweck et al., 1994). Çizelge 2.6.'da ise şeker pancarında, ham şerbette ve sulu şerbette tespit edilen organik ve inorganik asitler ve miktarları birlikte sunulmuştur.

	Ortalama	En az	En çok
Fosforik asit	22.3	7.2	40.5
Hidroklorik asit	4.5	0.8	20.5
Sülfürik asit	2.1	0.4	4.1
Nitrik asit	4.2	0.7	12.4
Sitrik asit	20.5	12.1	30.9
Okzalik asit	28.7	11.4	53.6
Malik asit	4.8	2.0	8.4
Süksinik asit	1.0		
Fumarik asit	1.0		
Laktik asit	1.1		
Glikolik asit	0.3		
Pirolidon karboksilik asit	0.2		
Formik asit	0.2		
Asetik asit	0.8		

Çizelge 2.5. Şeker pancarının anyon içeriği, meq/kg pancar

Çizelge 2.6. Şeker pancarı, ham şerbet ve sulu şerbetin organik ve inorganik asit içeriği, meq/100 g kuru madde (A) ve meq/kg pancar (B) olarak (Wallenstein ve Bohn 1963). (n= analiz edilen numune sayısı)

	Pancar n=11	Ham S n=21	Şerbet	Sulu S n=14	Şerbet
	В	A	В	A	В
Toplam Asit	60	43.9	77.3	33.3	53.0
Fosforik asit	24	11.1	19.4	Eser	
Hidroklorik asit	8	6.1	10.7	5.8	9.6
Sülfürik asit	3.5	2.3	4.1	2.0	3.3
Sitrik asit	12	8.1	14.2	1.5	2.2
Okzalik asit	4	4.4	7.8	0.5	0.8
Malik asit	3	2.1	3.7	1.1	1.7
Süksinik asit	0.4	0.5	0.8	0.6	1.0
Laktik asit	0.2	3.9	6.8	8.2	13.5
Glikolik asit	0.3	0.5	0.8	1.3	2.1
Galakturonik asit	0.6	0.1	0.2	0.1	0.2
Pirolidon karboksilik asit	1.5	0.8	1.4	2.6	4.3
Formik asit	1.0	1.1	1.9	1.9	3.2
Asetik ve bütirik asitler	0.5	3.0	5.2	4.0	6.7
Tanımlanamayan	0.8	0.4	0.7	2.3	3.8

İnorganik anyonlar genelde kül kapsamı içinde değerlendirilir. Pancar özsuyunda bulunan fosfat, klorür, sülfat ve nitratlar bu gruptandır. Silikat, alüminat ve nitrit gibi diğer inorganik anyonlar pancarda çok az miktarlarda bulunurlar. Yine de mikroorganizmaların nitratı nitrite dönüştürmesi veya toprak ve kireçsütü ile fabrikasyona silikat ve alüminat girmesi gibi durumlarda, üretim sürecinde önemli olabilirler. Klorür ve nitrat dışındaki inorganik anyonlar arıtımda tamamen veya kısmen çökerler.

 $Na_2SO_4+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2NaOH$

Alkali ortamda fosfat ve silikat düşük çözünürlüklü kalsiyum tuzlarını oluştururlar. Sülfatın ancak %50'si çöktürülür. Çöktürülemeyen sülfat (koyu şerbette >1 g/kg K.M.) orta şeker ve son şekerde kül kapsamının yükselmesine neden olur. Asidik koşullarda silikatlar önce silisik aside sonra silikon dioksit'e dönüşerek taş oluşumuna yol açarlar. Silisik asit zayıf alkali koşullarda da çökelti verir. Örneğin, eğer ikinci karbonatlamaya silikat ihtiva eden kireçsütü verilirse, silikon dioksit buharlaştırıcılarda çökerek taş oluşturur.

Fosfat sıcaklık ve pH değerine bağlı olarak CaHPO₄, CaHPO₄.2H₂O, 3Ca₃(PO4)₂.Ca(OH)₂ gibi farklı kalsiyum bileşikleri oluşturur. Oluşan fosfat çökeltileri kristal yapıdan jelatinimsi yapıya kadar değişik özellikler gösterirler.

Düşük pH değerlerinde alüminyum iyonik halde çözünmüş olarak bulunur. Nötr değerlerde alüminyum hidroksit oluşturarak çöker. Yüksek pH değerlerinde ise alüminyum hidroksit tekrar çözünür.

Nitrat mikrobiyolojik aktivite ile nitrite dönüştürülmediği takdirde fabrikasyonda bir değişikliğe uğramadan melasa kadar gider. Nitrite indirgenme genellikle ekstraksiyonda olur (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

İnorganik katyonlar ve kül

Pancarın Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² gibi inorganik katyonları ve bu katyonlarla birlikte bulunan PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , CI^{-1} gibi inorganik anyonları kül kapsamı olarak isimlendirilir. Kül

analizlerinin yapıldığı klasik gravimetrik yöntemde organik maddeler yakılarak geride kalan inorganik maddeler tartılıp kül kapsamı bulunduğu için, katyonlar K₂O, CaO gibi oksitler veya sülfatlar halinde, inorganik anyonlardan PO₄⁻³, P₂O₅ haliyle, SO₄⁻² ise SO₃ halinde hesaplanmaktadır. Alkali kapsamı ile bunlara bağlı okzalat ve klorür kapsamı arasında paralellik vardır. Bor, bakır, mangan, çinko gibi bitki gelişiminde önemli bir kısım elementler de külde eser miktarda bulunur.

Pancarda potasyum ve sodyum seviyeleri yöreye, hava koşullarına, toprağa, gübrelemeye ve söküm zamanına bağlı olarak büyük değişiklikler gösterebilir. Ortalama bir pancarda ağırlıkça % 0.50-0.75 civarında kül bulunur. Bu külün yaklaşık yarısını K₂O oluşturur. Pancarın gelişim süreci içinde potasyum ve kül içeriği düşer.

Pancarda bulunan potasyum ve sodyumun yaklaşık % 80-90'ı, magnezyumun % 55-60'ı ve kalsiyumun % 30'u şerbete geçer. Şerbete geçen katyon oranı, bir iyon değiştirici gibi davranan pektin kapsamına bağlı olarak değişir. Potasyum ve sodyum iyonları bütün üretim aşamalarını geçerek, melasa kadar ulaşır. Kalsiyum ve magnezyumun büyük kısmı karbonatlar ve hidroksitler oluşturarak şerbetten uzaklaştırılır. Pancarda bulunan demir, mangan, çinko, kurşun gibi metal iyonları ise karbonatlama çamuru ile birlikte tamamen uzaklaştırılır. Ancak, metal iyonları pancar dışında difüzyon besleme suyu, kireçtaşı, kok, tesisat ve aparatlardan da şerbete karışabilir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Saponinler

Saponinler hidrofobik alkollerin glukosidleridir. Yüzdürme suları, ham şerbet ve diğer şuruplarla beyaz şeker çözeltilerinde köpürmeye neden olurlar. Saponinlerin ekstraksiyon esnasında % 20-40'ı ham şerbete geçer. Bunun yaklaşık % 90'ı şerbet arıtımında kalsiyum tuzları halinde çöktürülür (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Azotlu Maddeler

Azot, yokluğunda veya eksikliğinde pancar verim ve kalitesini önemli ölçüde etkileyen bir bitki besinidir. Pancarda azot kapsamı % 0.2 civarındadır. Bu da % 1 civarında azotlu maddeye karşılık gelir. Marktan sonra pancarın bileşenleri içinde en fazla miktarda bulunan şeker dışı madde grubudur. Pancarın azotlu şeker dışı madde miktarı, yetiştirme koşulları, gübreleme ve pancar cinsine bağlı olarak önemli ölçüde değişir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Zararlı azot

Farklı azotlu bileşikler proseste de farklı davranış gösterirler. Fabrika koşullarında toplam azotun % 40-45 'i küspede kalır. Geri kalan kısım ham şerbete geçer (Schiweck et al., 1994). Kolloid halde çözünen proteinler arıtımda çöktürülerek ayrılır. Pancar hücresindeki denatüre olmuş proteinlerin ham şerbette kolloidal halde çözünmüş olan kısmı, şerbet arıtımında yaklaşık % 98 oranında çöktürülerek uzaklaştırılır.

Amino asitlerin küçük bir kısmı Birinci Karbonatlamada kalsiyum karbonat üzerine adsorplansa da büyük çoğunluğu betain, pirolidon, nitratlar ve purinler gibi diğer azotlu bileşiklerle birlikte melasta birikir.

Amonyum ve amid azotu ise şerbet arıtımı ve buharlaştırma esnasında buharlaşarak brüdelere karışır ve kondensata giderler

Melasta biriken azotlu maddeler grubu zararlı azot olarak isimlendirilir. Bu ise toplam azotla protein, amonyum ve amid azotunun farkına eşittir. Zararlı azot kapsamı pancarın teknolojik değeri için önemli bir kriterdir.

Amonyum ve amid azotu muhtemel uçucu azot olarak isimlendirilmektedir (Valenta et al., 1990). Bir ton pancar 150-250 g amonyağa dönüştürülebilir azot vermektedir. Bu amonyağın bir kısmı karbonatlama ve soğutma kulesi gibi yollarla atmosfere karışırken önemli kısmı kondensatta birikir. Amonyak etkili sera gazlarından biri olduğu için, son yıllarda özellikle

Avrupa Birliği ülkelerinde kondensattaki amonyağın giderilmesi için amonyak gidericiler kullanılmakta ve ilave bir masraf yapılması gerekmektedir Şekil 2.13.'de şeker pancarı içindeki azotun dağılımı sunulmuştur (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).



Şekil 2.13. Şeker pancarındaki azot dağılımı

Aminoasitler ve amidler

Aminoasitler peptidlerin yapıtaşlarıdır. Protein ve peptidlerde bulunan aminoasitlerin yanısıra, pancarın özsuyunda da serbest halde çözünmüş olarak bulunurlar. Zayıf asidik karakterli karboksil grubu ve zayıf bazik karakterli amino grubu nedeniyle aminoasitler amfoterik özellik gösterirler. Amfoterik özellikleri nedeniyle şeker fabrikası ara ürünlerinde tampon kapasitesinin büyük kısmını oluştururlar. Şerbet arıtımı esnasında, alkali şartlarda, aminoasitler anyonik formdadırlar ve çözünürlüğü yüksek kalsiyum tuzları oluştururlar. Böylece katyon-anyon dengesini etkilerler.

Hücre özsuyunda bulunan amidler olan asparagin ve glutamin, şeker üretimi aşamalarında hidrolize uğrayarak, birer aminoasit olan aspartik ve glutamik aside dönüşürler. Serbest aminoasitlerin yaklaşık % 70'i glutamin, asparagin, glutamik asit ve aspartik asitten oluşur.

Bu dört serbest aminoasit içinde en yüksek oranda bulunan glutamindir. Toplam aminoasidin % 50'si glutamin, % 5'i glutamik asit, % 7'si asparagin ve % 9'u aspartik asittir. Kalan % 30 luk kısımda aminobutrik asit, alanın, serin, leusin, valin ve gliserin gibi nötral amino asitlerle lisin, histidin, arginin ve ornitin gibi bazik aminoasitler oluşturur. Aminoasitler optikce aktiftirler ve polarimetrik okumaları etkileyebilirler (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Protein türü maddeler

Protein türü maddeler yaşamsal faaliyetlerin taşıyıcısı, canlı organizmaların olmazsa olmaz bileşeni olan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Peptid zincirlerinden oluşurlar. Peptidler ise amin grubu diğerinin karboksil grubuna bağlanan aminoasitlerden oluşur. Sadece aminoasitlerden oluşan protein türü maddelere protein denir. Protein maddeleri pancar yapısında hemisellüloz-protein-pektin kompleksi oluşturarak bulunurlar. Hemisellüloz kısmının hemen hemen tamamını araban oluşturur. Ekstraksiyon esnasında bu kompleksin bir kısmı kolloidal çözelti halinde ham şerbete geçer.

Pancarda protein azotunun toplam azota oranı % 45-55 arasındadır. Pancar markında 0.1-0.4 g/100 g pancar, pancar özsuyunda ise çözünmüş halde 0.4-0.7 g/100 g pancar civarında protein bulunur (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Bitki bazları

Pancar bünyesinde bulunan betain, lesitin, cholin ve cholamin gibi bazı maddeler bitki bazları olarak adlandırılır. Bitki bazlarından betain, azotlu maddeler içinde proteinden sonra pancarda ikinci en fazla bulunan bileşiktir. Pancardaki toplam azotun % 14-20 si betain azotudur ve çözünebilir azotun % 25-32 sini oluşturur. Betain suda çözünür ve kimyasal olarak dirençli bir maddedir. Fabrikasyon esnasında büyük kısmı parçalanmadan melasa kadar ulaşır. Melasta ölçülen Kjeldahl azotunun % 33-42 si betain azotudur.

Betain zararlı azot grubundandır. Bazı araştırmacılara göre şerbet arılığında sodyum, potasyum ve betain en fazla etkiye sahiptir. Bu nedenle, pancar kalitesi belirlenirken, melas şekerini artırıcı etkisi nedeniyle betain kapsamının önemli olduğu düşüncesindedirler.

Pancarda betain kapsamı 0.80-1.10 g/100 g K.M. düzeyindedir. Melasta ise yaklaşık 4-7 g betain/100 g K.M. düzeyinde bulunur. Pancarda rizomanya hastalığı betain kapsamını artırır. Renk oluşumunda betainin önemli bir etkisi yoktur.

Betain balık yemine karıştırılmakta ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Melasın şekersizlendirilmesi için uygulanan kromatografik yöntemde betain bir yan ürün olarak elde edilmektedir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Fenolik bileşikler

Şeker pancarındaki fenolik bileşikler şerbetlerde enzimatik ve enzimatik olmayan renk artışında önemli bir rol oynar.

Vitaminler

Pancar insan tarafından tüketilen diğer bitkilere göre çok az vitamin ihtiva eder. Pancar yapraklarında gövdeye göre çok daha fazla vitamin vardır. Düşük kimyasal dirençleri, ısıya ve ışığa dayanıklı olmamaları nedeniyle olan vitaminler de fabrikasyon esnasında parçalandığı için, bu konuda fazla çalışma da yapılmamıştır. Kuru küspede de vitaminler sıcağa dayanıklı olmadığı için vitamin seviyesi çok düşüktür.

Nükleik asitler, primidin ve purin bazları

Nükleik asitler makromoleküler maddelerdir. Primidin ve purin ile bir pentoz ve fosforik asitten oluşurlar. Pentoz tipine bağlı olarak ribonükleik asit (RNA) ve deoksiribonükleik asit (DNA) olarak adlandırılırlar.

Primidin ve purin bazları zararlı azot ihtiva eden maddelerdir. Bu maddelerin azot miktarı toplam azotun % 5'i kadardır. Miktarları düşük olduğu için fabrikasyonda fazla önem taşımazlar.

Alantoin

Alantoin seviyesi pancarda 5-15 mg/100 g pancar düzeyindedir. Alantoin kireçleme esnasında alantoik asite dönüşür. Sulu şerbette alantoik asit seviyesi 140 mg/100 KM düzeyindedir. Yaklaşık 40-50 mg N/100 g K.M. civarında azot ihtiva eder. Buharlaştırma ve kristalizasyon esnasında alantoik asit daha da parçalanarak 2 mol üre ve 1 mol glikoksilik asite dönüşür. Glikoksilik asit de parçalanarak okzalik ve glikolik asite dönüşür (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

2.5. Ham Şerbet ve Sulu Şerbet

Difüzyon ünitesinden elde edilen ham şerbetin bileşimi pancarın bileşimine ve şerbet üretim koşullarına bağlıdır. Ham şerbetin iyonlardan iri parçacıklara kadar değişen geniş bir madde dağılımı vardır. Şerbetteki iri parçacıklar toprak ve pancar kırıntılarıdır (=pülp) ve arıtım öncesi şerbetten uzaklaştırılmaları gerekir. Pancar kırıntıları kireçlemede pektik madde miktarını artırarak filtrasyon ve kristalizasyonda sorunlar yaratır. Toprak ise pompalarda mekanik sorunlar çıkmasına neden olur. Toprak genellikle siklonlar kullanılarak, pülp ise filtre edilerek şerbetten uzaklaştırılır.

Şerbetteki kolloidler temelde protein, pektin, saponin ve renk maddeleridir. Bu kolloidal maddelerin bir kısmı pancardan şerbete geçer. Bir kısmı ise şekerdışı maddeler arasındaki reaksiyonlar veya mikroorganizmaların faaliyetleri sonucu oluşur. Ham şerbetteki şeker dışı maddelerin yaklaşık % 20 si kolloidal maddelerdir. Kolloidlerin miktarı ve türü pancar kalitesine ve şerbet üretim şartlarına bağlıdır. Özellikle ekstraksiyon sıcaklığı yüksek ise ham şerbette pektin kapsamı % 0.25-0.30 düzeyine kadar yükselebilir.

Ham şerbetteki inorganik madde kapsamı kül olarak isimlendirilir. Kül miktarı pancar kalitesine bağlıdır ve pancardaki külün yaklaşık % 61' i ham şerbete geçer. Şerbet arıtımında kül kapsamına gösterilen ilgi azdır. Ancak normal arıtım koşullarında uzaklaştırılamayan sodyum ve potasyum kuvvetli melas yapıcılardır.

Ham şerbetin kireçle arıtımında proteinler, saponin ve renk maddelerinin büyük kısmı uzaklaştırılır. Pektik maddelerden sadece poligalakturonik asit, çözünürlüğü düşük tuzlar oluşturarak şerbetten uzaklaştırılabilir. Kirecin etkisi ile invert şekerin parçalanması ise yeni kolloidal maddeler oluşumuna neden olur. Ham şerbetin kireç ve karbondioksit ile yapılan klasik arıtımı sonunda şeker dışı maddelerin en fazla % 40'ı uzaklaştırılarak sulu şerbet elde edilir.

Arıtılmış şerbetteki katyon/anyon dengesi şerbetin kireç tuzları kapsamını ve ısıl kararlılığını kontrol eder. İkinci Karbonatlamadaki katyon/anyon dengesini tayin eden faktör pancarın bileşimidir (Burba and Schiweck 1993, Schiweck and Burba 1993, Schiweck et al. 1994). Çizelge 2.7 ve 2.8' de, ham ve karşılık gelen sulu şerbetlerde yapılan analizlerden elde edilen veriler doğrultusunda, şerbet arıtımı esnasındaki anyon ve katyon konsantrasyonlarındaki değişim görülmektedir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

	Ham şerbet	Sulu şerbet	Fark (Ham – sulu şerbet)
Arılık, %	90.0	93.0	
Cl	5.62	7.59	-1.97
NO ₂ ⁻	0.23	0.19	0.04
NO ₃ ⁻	4.30	3.91	0.39
PO ₄ -3	19.09	-	19.09
SO ₃ ⁻²	4.66	1.57	3.09
SO ₄ -2	3.49	3.73	-0.24
Malat ⁻²	3.96	3.24	0.72
Okzalat ⁻²	19.15	0.48	18.67
Sitrat ⁻³	17.61	2.75	14.86
Laktat	-	6.22	-6.22
Pirolidon			
karboksilik asit	-	8.19	-8.19
Toplam	78.11	37.87	40.24

Çizelge 2.7. Ham şerbetin ve sulu şerbetin anyon içerikleri, meq/l

Çizelge 2.8'den görüldüğü gibi katyon tarafında magnezyumun 16.85 meq/l' lik kısmının çökmesine bağlı olarak 8.83 meq/l toplam azalma olmaktadır. Anyon/katyon dengesi kalsiyum karbonatın tamamının çöktürüldüğü 2. karbonatlamada kurulur. Çizelge 2.7'den şerbet arıtımında toplam anyonların 40.24 meq/l' sinin uzaklaştırıldığı görülmektedir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998)

	Ham şerbet	Sulu şerbet	Fark (Ham – sulu şerbet)
Arılık, % (*)	90.0	93.0	
Na⁺	8.48	15.58	-7.10
NH⁺	0.28	1.71	-1,43
K⁺	44.19	44.19	0
Mg ⁺²	17.07	0.22	16.85
Ca ⁺²	0.85	0.34	0.51
Toplam	70.87	62.04	8.83

Çizelge 2.8. Ham şerbetin ve sulu şerbetin katyon içerikleri, meq/l

*: Arılık, şerbetin kuru maddesi içindeki şeker miktarının kuru madde miktarına oranıdır.

2.6. Melas

Şeker üretiminin en değerli yan ürünü melastır. Melasın bileşimi ve şeker içeriği diğer bazı etkenlerin yanı sıra uygulanan kristalizasyon prosesine de bağlıdır.

Şeker fabrikasyonunda şekerin kristal halde elde edilmesi için yapılan birbirini takip eden pişirim kademelerinin en sonuncusundan geriye kalan şuruba şeker teknolojisinde melas denilmektedir. Bu şuruptan kristalizasyon yöntemiyle daha fazla sakkaroz elde etmek mümkün değildir. Melas koyu kahverengi, viskoz ve ortalama % 50 sakkaroz ihtiva eden bir şuruptur. Bir beyaz şeker fabrikasında işlenen pancardaki şeker oranı ortalama % 17-19 olduğu takdirde, fabrikasyon sonunda pratik olarak elde edilen melas miktarı p.g. (100 birim pancar ağırlığı için) % 4-5' dir ki bu, p.g % 2- 2,5 şeker demektir. Bu miktar, şeker fabrikası için ekonomik bakımdan büyük anlam taşımaktadır. Bu yüzden şekerin fabrikasyon yolu ile pancardan elde edilmesine başlandığı tarihten beri melasta kalan şekeri ekonomik şartlar

dahilinde mümkün olduğu kadar azaltmak ve dolayısıyla randımanı arttırmak amacıyla melasın oluşum sebepleri üzerinde pek çok araştırmalar yapılmış ve halen de yapılmaktadır.

Şeker teknolojisinde melas içindeki şeker, şeker kaybı olarak düşünülür. Melastaki şeker kaybını azaltmak bir şeker fabrikasının en önemli hedeflerinden biridir . Çünkü bunun başarılması karlılığın artması demektir. Bir şeker fabrikasının performansını değerlendirmenin en kolay yolu melas safiyetine bakmaktır. Safiyet melasın içerdiği kuru maddenin şeker oranıdır (Asadi, M., 2007)

Çizelge 2.9. Türkşeker'e bağlı fabrikaların 2007-2008 kampanyasına ait üretilen melas ve melas şekeri miktarları

Fabrika adı	İşlediği pancar (ton)	Ürettiği melas (ton)	Melas şekeri (%50 pol 'e göre) (ton)	p.g. % melas
AFYON	647,000	25,684	12,842	3.97
AĞRI	150,000	6,012	3,006	4.01
ALPULLU	166,500	6,526	3,263	3.92
ANKARA	336,600	15,520	7,760	4.61
BOR	310,000	11,500	5,750	3.71
BURDUR	417,000	17,854	8,927	4.28
ÇARŞAMBA	137,800	6,360	3,180	4.61
ÇORUM	384,500	15,416	7,708	4.01
ELAZIĞ	112,200	5,050	2,525	4.5
ERCİŞ	109,100	3,630	1,815	3.33
EREĞLİ	1,061,000	39,798	19,899	3.75
ERZİNCAN	163,000	5,579	2,789.50	3.42
ERZURUM	201,000	7,740	3,870	3.85
ESKİŞEHİR	707,500	26,956	13,478	3.81
ILGIN	867,800	31,115	15.557,5	3.59
KARS	54,800	2,141	1,070.50	3.91
MUŞ	237,000	9,400	4,700	3.96
SUSURLUK	274,000	13,020	6,510	4.75
TURHAL	505,800	19,672	9,836	3.89
UŞAK	140,700	6,030	3,015	4.28
YOZGAT	237,000	8,066	4,033	3.4

Genellikle melas üretim oranı p.g. % 4-5'dir. Tüketiciye satılacak olan melas % 48'den az şeker ve % 79,5 'dan az kuru madde içermemelidir. Böyle bir melasın safiyeti % 60 veya biraz daha azdır. Melas ağırlık bazlı satıldığı için bu oranların üzerindeki şeker içeriği fabrikaya herhangi bir kazanç sağlamaz. Bu yüzden melas içinde kalan limit üzerindeki şeker çifte şeker kaybı olarak düşünülebilir. Çizelge 2.9'da Türkşeker'e bağlı fabrikaların 2007-2008 kampanyasına ait melas ve melas şekeri miktarları görülmektedir.

Melas fermente edilebilir seker için değerli bir kaynaktır. Biyokimyasal proseslerde substrat olarak da melastan faydalanılır. Hayvan yemlerinin besleyici değerlerini arttırarak yem bünyesini geliştiren değerli bir besin kaynağıdır. Yüksek viskozite ve yapışkan özelliklere sahip olması nedeniyle melas tanecik ve aglomeratların fiziksel/kimyasal bağlanmasına yarar. İlk zamanlarda şeker ve bal yerine konabilecek bir gıda olan melas aynı zamanda hayvan yemi olarak da kullanım alanı bulmuşken, 17. yüzyıldan itibaren rom ve etanol üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır. 1895'den sonra ekmek mayasının, 1917'den sonra da sitrik asitin ve alkolün endüstriyel üretiminde önemli bir yer kazanmıştır. 19. Yüzyılın ikinci yarısında pancar melası içindeki şekerin baryum, kalsiyum ve stronsiyum oksitler kullanarak, osmoz yoluyla ve diğer bazı yöntemlerle geri kazanımı prosesleri geliştirilmiştir. Şekersizleştirme teknolojisindeki, özellikle iyon kromatografisi alanındaki en son gelişmeler, melasın şeker dışı bileşenlerine ilginin artmasını sağlamıştır. Bunların yakılmak veya su ile atılmak yerine hayvan yemi, betain, monosodyum glutamat (aroma arttırıcı), infüzyon çözeltileri, amino asitler ve çeşitli ürünler için kaynak olarak kullanılması gündeme gelmiştir. Potasyum tuzları da gübre olarak kullanılabilmektedir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

.2.6.1.Melasın Bileşimi

Pancar melasının ortalama bileşimi Çizelge 2.10' da sunulmuştur. Melas, suyun yanısıra fermente edilebilir karbonhidratlar olan sakkaroz, glikoz ve fruktoz ile arıtımda çöktürülemeyen veya proses kademeleri ve depolama esnasında enzimatik ya da kimyasal

yoldan oluşmuş çeşitli maddeleri de içerir. Sonradan oluşan bu maddeler D- ve L- laktik asit, kısa zincirli yağ asitleri, Maillard reaksiyon ürünleri ile Strecker bozunma ürünleridir.

Melasın bileşenleri	Ağırlıkça,%
Su	18
Sakkaroz	51
K+	3,90
Na+	0,53
Ca+2	0,25
Mg+2	0,02
CI-	0,90
SO4-2	0,27
NO3-1(+NO2)	0,09
Azotsuz karboksilli asitler	6,97
Azotlu karboksilli asitler	3,07
Betain	5,00
Karbonhidratlar	3,00
Diğer organik bileşikler	7,00

Çizelge 2.10.Pancar melasının ortalama bileşimi

Melastaki Şekerler (Mono ve oligosakkaridler)

Çizelge 2.11' de kamış ve pancar melasının ortalama karbonhidrat (şeker) içeriği karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Çizelgeden pancar melasının kamış melasından çok daha fazla miktarda sakkaroz içerdiği görülmektedir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz)

Çizelge 2.11.Kamış ve pancar melasının %75 kuru madde bazında ortalama karbonhidrat (şeker) kapsamı

Şeker	Kamış melası	Pancar melası
Sakkaroz	35	48
Glikoz	6	0.4
Fruktoz	8	0.6
Kestoz	1-2	0.1-0.3
Rafinoz	Eser	0.5-2.0
Diğer oligosakkaridler	Eser	1
Galaktinol	-	0.1-0.3
İndirgen şeker türevleri		
(fermente edilemeyenler)	4	1
Gum, nişasta ve levanlar	3	1
Dekstran, selüloz	1	3
Mum, vanilya ve lininler	< 0.2	< 0.2
Heksitol, miyo-inositol, mannitol		
ve polimerler	Eser	0.1-0.3

Melastaki Şeker Olmayan Organik Maddeler

Melas toplam ağırlığının yaklaşık % 20'si kadar şeker olmayan organik madde içerir.

Azotlu Organik Maddeler

Pancar melasında ağırlık bazında % 8-12 oranında azotlu organik madde bulunur ki bu oran şeker dışı maddenin % 27- 40 'ına karşılık gelir. (Schiweck, 1995). Bu maddelerin büyük bir kısmı bağlı ya da serbest halde bulunan aminoasitler ve betaindir. Bunlar mayalarla fermente edilemezler fakat rumen mikroorganizmaları tarafından fermente edilebilirler.. Çizelge 2.12'de pancar melasının aminoasit içeriği sunulmuştur (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

(Cizelge 2.12.	Pancar	melasının	amino	asit	kapsami

Amino asit	Melastaki miktarı, g/ kg kuru madde	
	Serbest halde	Bağlı halde
Aspartik asit	2.27	2.11
Glutamik asit	2.41	7.48
Tirosin	2.02	0.42
γ-Aminobütirik asit	1.88	0.99
Alanin	1.57	1.10
Serin	1.22	0.09
İzolösin	1.15	0.44
Lösin	0.90	0.34
Valin	0.66	0.65
Glisin	0.51	1.47
Treonin	0.24	0.28
Metionin	0.14	0.00
Lisin	0.00	0.45
Pirolin	0.00	0.00
Sistein	0.00	0.00
Histidin	0.00	0.00
Arginin	0.00	0.00
Toplam	14.97	15,87

Azotsuz Organik Asitler

Pancar melasının içinde yaklaşık % 4 oranında organik asit bulunur. En fazla miktarda bulunan laktik asiti malik, sitrik, fumarik, valerik ve okzalik asit takip eder. Glukoronik ve galakturonik asitler ise eser miktardadır. Uçucu asitlerin yüksek seviyede olması melas ile yürütülen fermentasyon çalışmalarında inhibitör etkisi yapar. Çizelge 2.13'de kamış ve pancar melasının karşılaştırmalı olarak azotsun organik asit içerikleri sunulmuştur.

Çizelge 2.13. % 75 kuru maddeye sahip kamış ve pancar melasının azotsuz organik asit kapsamı, %

Bileşen	Kamış melası	Pancar melası
Laktik asit	0.1-1.0	1.0-1.7
Sitrik, malik, glikolik asit	Eser	0.5-1.0
Okzalik, süksinik, fumarik ve tartarik asit	0.5-1.0	0.1-0.2
Asonitik asit	1.3-3.0	0
Formik asit	0.2-0.4	0-0.2
Asetik asit	0.1-0.3	0-0.2
Propiyonik asit	0.1-0.2	0-0.2
Bütirik asit	0-0.2	0-0.2
Valerik asit	?	Eser

Mineraller ve eser elementler

Hem pancar hem de kamış melası % 8- 15 arasında değişebilen oranlarda mineral madde ve kül ihtiva eder. Çizelge 2.14' de melas içindeki belli başlı katyonlar ve eser elementler pancar ve kamış melası için karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Majör katyonlar	Kamış melası		Pancar melası		
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama	
Potasyum	1.5 - 6.0	3.5	2.0 - 6.0	3.6	
Kalsiyum	0.3 – 0.9	0.7	0.1 – 1.5	0.4	
Magnezyum	0.05 – 1.0	0.3	0.01 – 0.2	0.05	
Sodyum	0.02 - 0.4	0.1	0.4 - 2.5	0.9	
Eser elementler					
Demir	30 – 500	200	27 – 100	30	
Çinko	4 – 48	30	1 – 18	4	
Mangan	10 – 50	20	2 – 10	3	
Bakır	2 – 38	9	1.5 – 3	2	
Kobalt	0.3 – 2	0.5	0.2 – 2	0.2	
Kurşun	0.1 – 2	0.3	0.1 – 1.4	<1	
Kadmiyum	0 – 0.3	0.1	0 – 0.01	<0.01	
Arsenik	0 – 0.17	0.1	0 – 0.01	0.1	
Selenyum	0 – 0.04	0.02	0 – 0.01	0.01	
Alüminyum	0.01 – 0.05	0.01	0 – 0.01	0.01	
Civa	0 - 0.03	0.01	0 - 0.02	<0.02	
Flor	1 – 2	1.5	3 - 9		

Çizelge 2.14. Pancar ve kamış melasında % 75 kuru madde bazında belli başlı katyonlar ve eser elementler, mg/kg

İnorganik Anyonlar

Pancar melasında klorür ve sülfatın yanısıra yüksek oranlarda nitrat, eser miktarda fosfat ve düşük miktarda nitrit bulunur. Melastaki nitrat miktarı pancarın büyüme koşullarına göre çok değişir. Melasta oksijensiz ortamda nitrattan oluşan nitrit maya üreticileri tarafından istenmez çünkü nitrit mayaların büyümesini kısıtlayıcı etki yapar. Çizelge 2.15'de pancar ve kamış melasının % 75 kuru madde bazında karşılaştırmalı olarak inorganik anyon içeriği verilmiştir(Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998)

Anyon	Kamı	Kamış melası		melası
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
Klorür	0.15-2.6	1.3	0.5 – 2.5	1.2
Sülfat	0.2 - 2.0	1.5	0.45 – 1.5	1.0
Fosfat	0.1 – 1.0	0.3	0.05 – 0.35	0.12
Nitrat	0 - 0.06	0.05	0.2 – 0.6	0.25
Nitrit	0	0	2 – 130	37

Vitaminler

Melastaki B vitaminleri ve biotinin tamamı biyolojik yöntemlerle alınabilmektedir. Bu vitaminler fermentasyon işlemleri ve hayvan yemleri için çok faydalıdır. Örneğin kuş yemlerine % 2 oranında katılan kamış melası kuşların biotin gereksinimlerinin % 75' ini, B vitamini gereksinimlerinin de % 20 – 30'unu karşılayabilmektedir. (Whitehead, 1990). Çizelge 2.16'da % 75 kuru madde bazında pancar ve kamış melası içindeki vitaminler karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Vitamin	Pancar melası	Kamış melası
Biotin	0.04 – 0.13	1.2 – 3.2
Folik asit	0.2	0.04
Inositol	1000 – 5000*	4000 – 6000
Kalsiyum pantotenat	50 – 100	54 – 64
Pridoksin (B6)	5	2.6 – 5
Riboflavin (B2)	0.4	2.5
Tiamin (B1)	1.3	1.8
Kolin	30	60 – 80
Nikotinik asit	400 – 600	300 - 800

Çizelge 2.16 % 75 kuru maddedeki pancar ve kamış melasının vitamin kapsamı, mg/kg

* Pancar melasındaki inositol miktarı, galaktinolün fermentasyon sırasında hidrolize olması durumunda iki katına kadar yükselmektedir. (Schiweck 1995)

2.6.2. Melas Oluşumu

Çizelge 2.9'dan da görüldüğü gibi melas, şeker, su ve şeker dışı maddelerin meydana getirdiği kompleks bir üçlü sistemdir. Bu sistemde bileşenlerin birbirlerine karşı durumları değişiklilik gösterdiğinden melas oluşumunun izahı da oldukça karışıktır. Melas oluşumunda şeker dışı maddelerin etkisini izah etmek için yapılan çalışmalar iki teoriyi ortaya koymuştur:

- Mekanik (kinetik) teori: Şeker dışı maddelerin etkisi altında kristalizasyon hızının değişmesi ilkesine dayanır.
- Kimyasal (termodinamik) teori: Şeker dışı maddelerin sakkarozun çözünürlük dengesine olan etkileri ilkesine dayanır.

Buna göre kristalizasyonun son kademesinde ana şurubun (melas) şeker dışı madde yükü ve viskozitesi o derece artar ki aşırı doygunluk durumunun korunması imkansız hale gelir. Yüksek viskozite kristalizasyona karşı koyan bir güçtür, kristalizasyonu zorlaştırır, kristalizasyon süresini uzatır ve lapanın akışkanlığını ve santrifüjlenebilirliğini olumsuz etkiler. Her şeker dışı madde şekerin çözünürlüğünü farklı oranda etkiler ve farklı melas safiyetine sebep olur.

Şurup içindeki yüksek şeker dışı madde içeriği melas oluşumunun tek sebebi değildir. Su da başlı başına melas yapıcı özelliğe sahiptir (Silin, 1958). Şeker dışı maddelerin hiçbirinin melas yapıcı olmadığını varsaysak bile su yüzünden yine melas oluşacaktır. Su en çok melas yapıcı maddedir ve melas safiyetini yükseltir. Şeker ve şeker dışı madde bulundukları çözeltinin kuru maddesini arttıracağından, kuru maddenin birikimi o kadar viskoz bir çözelti oluşturur ki daha fazla kristallenme imkansız hale gelir. Yüksek melas yapıcı özelliğinden dolayı, düşük safiyette melas elde etmek için su mümkün olduğunca uzaklaştırılmalıdır. Fakat suyun uzaklaştırılması viskozite ile kısıtlanır. Düşük su içeriği yüksek viskozite demektir. Viskozite diğer etmenlerin yanında lapanın işlenebilirliğini belirler ve kristallenme hızını düşürür.

Şeker teknolojisinde, şeker/şeker dışı madde oranına (S/NS) melas yapıcılık katsayısı denir (K_m). Melas yapıcılık katsayısı melas içinde bulunan 1 kg şeker dışı madde başına kg olarak şeker miktarı şeklinde tanımlanır. K_m melas safiyetinden hesaplanabilir:

Burada P melasın polar şeker miktarıdır.

2.7. Şeker (Sakkaroz)

Şeker pancarı veya şeker kamışından % 99,8 arılıkta üretilen beyaz şeker (sakkaroz) bir diholosiddir (β-D-Fruktofuranosil-α-D-glukopiranosid) ve kimyasal formülü C₁₂H₂₂O₁₁'dir. Molekül ağırlığı 342.303 g/mol'dür. (IUPAC 1990) Katı (kristal ya da amorf) ve çözünmüş halde bulunur. Bir molekül glikoz ve bir molekül fruktozdan meydana gelmiştir. Şekil 2. 14' de sakkaroz molekülünün konformasyon formülü görülmektedir. Moleküldeki iki halka birbirine diktir ve en az 2 hidrojen bağıyla birbirine bağlanmıştır. Örneğin, fruktozun 6. OH'i, glikozun piranoid halka oksijeniyle, fruktozun 1. OH'i ise glikoz-2 oksijenle bağlanmıştır. İki glikosidik hidroksil grubu birbirine etere benzer şekilde kimyasal bağla bağlıdır, bu yüzden sakkaroz molekülü indirgen olmayan bir disakkariddir. Moleküller arasındaki hidrojen bağları kırıldığında, molekül yüzeyindeki hidrofilik ve hidrofobik kısımlar açıkta kalır ve bu kısımlar dil üzerindeki tad alıcı reseptör proteinleriyle etkileşir.



Şekil 2.14. Sakkaroz molekülünün konformasyon formülü

Sakkaroz normal şartlarda susuz monoklin kristaller meydana getirir. Sakkaroz kristalleri monoklin kristal sisteminin sfenoidik sınıfına girer ve iki sayılı bir simetri ekseni taşırlar. (Vavrinecz 1965). Şekil 2.15'de sakkaroz kristali görülmektedir.



Şekil 2.15 Sakkaroz kristali

Sakkaroz suda çözünür. Bunun gibi anilin, pridin, etilasetat, amilasetat, fenol, amonyak, alkol-su karışımları ve aseton-su karışımlarında da çözünür. Benzin, petrol, kloroform, tetraklorkarbon, karbonsülfür, terebentin ve etanolde ise hiç çözünmez. Çizelge 2.17'de kristal şekerin özellikleri sunulmuştur (Poel, P.W. van der; Schiweck, H: Schwartz, T, 1998).

Çizelge 2.17 Kristal şekerin özellikleri (Vavrinecz 1965a, Bubnik et al. 1995, Schmidt ve Fleischer 1998)

Nicelik	Birim	Sayısal değeri	Not
Fiziksel Özellikler			
Molekül boyutu nm	1.089 :	0.869 : 0.773	
Kristal eksenlerinin ilişkisi	A : B : C	1.2585 :1 : 0.8958	
a ekseninin c eksenine			
eğilme açısı	derece	103 ⁰	
Erime noktası	⁰ C	186 ± 4	
Yoğunluk	kg/m³	1586.2	20 ⁰ C'de
Özgül hacim	m³/kg	6.304.10 ⁻⁴	25 ⁰ C'de
Molar hacim	m⁻³	216.10 ⁻³	0 ⁰ C'de
Yüzey gerilimi	N/m	0.224	(ortalama)
Sıkıştırılabilirlik			
(P=0-1200 Mpa arasında)	1/Pa	6.930.10 ⁻⁶ – 1.611.10 ⁻¹⁰ .p	30 ⁰ C'de
		7.486. 10 ⁻⁶ – 1.842. 10 ⁻¹⁰ .p	74 ⁰ C'de
Hacimsel sıcaklık			
genleşmesi	1/K	1.07. 10 ⁻⁴	
Boyuna sıcaklık genleşmesi		<u></u>	0
A ekseni yönünde	1/K	28. 10^{-6} 19 – 4	
B ekseni yonunde	1/K 1/K	50. 10° $19 - 7$	
krist ortalama dečeri	1/K 1/K	29.10 $19-782 10^{-6} -20-5$	0 C'de
kist oftalama degen	I/IX	$150.\ 10^{-6}$	70 ° C'de
Kalıcı dipol momenti	C/m	1.039.10 ⁻²⁹	
Özgül manyetik duyarlılık		-0.57.10 ⁶	
Triboluminesans		evet	
Piezoelektrik olay		evet	
Dielektrik sabiti	17 – 22	2 ⁰ C arasındave 3.10 ⁸ Hz freka	nsta şeker
		kristallerinin 3 eksen için (A,B,	C) ortalama
		dielektrik sabiti değeri 3.32 'dir.	laturila e e le iti e ui a
		A-ekseni 3 85 · B-ekseni 3 53	: C-ekseni 3 56
Molar isi kapasitesi	J/(mol K)	425.8	25° C'de
Özgül isi kapasitesi	.l/(kg K)1243.9	25 [°] C	'de
Molar erime isisi	k.l/mol	46 41	
Özgül erime ısısı	k.l/ka	135.7	
Molar cözelti entalpisi	k.l/mol	-6.05	25 ⁰ C'de
Molar entropi		360.5	25 ° C'de
	W/(m K)	0.582	
	w/(m.rx)	0.48. bovuna	10° C'de
		0.38, boyuna	70 ⁰ C'de
		0.50, enine	10 ⁰ C'de
		0.39, enine	70 ° C'de
Molar bileşik entalpisi	kJ/mol	-2221	25 ° C'de
Serbest mol. bil. entalpisi	kJ/mol	-1544	25 [°] C'de
Molar yanma entalpisi kJ/mol	-5658	25 ⁰ C	'de
Özgül yanma ısısı	kJ/kg	16534	

Beyaz şeker (sakkaroz) genelde % 99,8 arılık değeri ile çok saf bir gıda maddesi olmasına karşılık, gerek doğrudan kullanımını gerekse diğer gıda maddelerinin üretiminde ham madde olarak kullanımını etkileyen 20'den fazla kalite faktörü vardır. Şekerin kristal halinde göze görünen rengi, çözeltisinin renk ve bulanıklığı ve kapsadığı kül miktarı kalitesini belirleyen genel faktörler olarak kullanılır. Kapsadığı su miktarı, ERH değeri (bağıl nem denge değeri), invert şeker ve pH değerleri şekerin depolanma dayanıklılığını gösteren değerlerdir. Tane büyüklüğü, tane büyüklüğü dağılımı ve düzenliliği, ısıtma ile renk artışı, pH değeri ve tampon kapasitesi, mikroorganizma kapsamı şekerin sanayide ham madde olarak kullanımında önemli faktörler olmaktadırlar. Pancardan üretilen şekerin kapsadığı saponin nedeni ile flok oluşturması ve köpürmesi, özellikle alkollü ve alkolsüz içkilerin üretiminde istenmeyen bir durumdur.

Çözünmeyen madde kapsamı, kirlilik maddeleri ve mikroorganizmalar şekerin hijyen durumunu belirler.

İçerdiği zehirli ağır metaller; arsenik, bakır ve kurşun miktarları ile kükürt dioksit miktarı Dünya Sağlık Teşkilatı FAO/WHO'nun koyduğu ve hükümetlerce kabul edilen standartlarla sınırlanmıştır (Kavas, F.,Leblebici, J. 2004).

2.8. Şeker Pancarı Küspesi

Bu tez çalışması kapsamında düşük maliyetli adsorbentlerden biri olan ve özellikle ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek verimle kullanılan şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Genelde hayvan yemi olarak kullanılan ve çok ucuz bir malzeme olan şeker pancarı küspesinin tonu yaklaşık 100 \$'a satılmaktadır (Gerente et al., 2000). Şeker endüstrisinin bir yan ürünü olan pancar küspesi, şeker eldesinde pancarın kıyılmasından ve şekerin ekstraksiyonundan sonra kalan posa kısmıdır ve esas itibari ile suda çözünmeyen hemiselüloz ve pektin gibi karbonhidratlardan ibarettir (Dronnet et all., 1997; Gerente et all., 2000). Şeker pancarı küspesi doğal bir polisakkarit olup, bileşimi üretildiği bölgelere göre farklılık göstermekle birlikte, % 20'si selülozik ve % 40'dan fazlası kompleks

heteropolisakkarit peptik yapılardan oluşmaktadır. Peptik yapı, karboksil grupları taşıyan poligalakturonik asitleri, arabinozu, galaktozu ve ramnozu ihtiva etmektedir (Dronnet et al., 1997). Çizelge 2.18'de kuru şeker pancarı küspesinin bileşim maddeleri ve bunların % değerleri verilmiştir.

Bileşim maddeleri	%
Su	10.45- 13.39
Ham protein	08.08.1963
Ham yağ	0.30-0.60
Ham selüloz	13.56-16.24
Nitrojensiz maddeler	56.44-59.39
Kül	3.42-4
Nişasta değeri	52.10-55.20

Çizelge 2.18. Kuru şeker pancarı küspesinin bileşimi, ağırlık yüzdesi.

Deuel ve arkadaşları pancar pektinindeki (poligalakturonik asit) esterleşmemiş karboksil gruplarının iyon değiştirici gibi davrandığını gözlemişlerdir (Deuel et al., 1953). Bazı araştırmacılar doğal halindeyken pancar pektinindeki karboksil gruplarının yaklaşık % 55' inin esterleştiğini, esterleşmemiş karboksil gruplarının 2/3'sinin tek değerlikli sodyum ve potasyum iyonlarını, 1/3' ünün ise iki değerlikli kalsiyum ve magnezyum iyonlarını tuttuğunu belirlemişlerdir (Tarrach, 1985; Buchholz et al., 1986). Shore ve arkadaşları da pancar dokusunun karboksil grubu içeren zayıf asidik iyon değiştirici reçine gibi davrandığını doğrulamışlardır (Shore et al., 1984a). Schiweck 100 g sıkılmış küspe kuru maddesinin iyon değiştirme kapasitesini 66.7 olarak ölçmüştür (Schiweck, 1971). Farklı katyonların pancar kıyımları üzerine adsorpsiyon afinitelerinin sıralaması ise şu şekilde bulunmuştur (Tarrach, 1985; Buchholz et al., 1988)

 $La^{+3} > AI^{+3} > H^{+} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$

Pancar markının iyon değiştirme özelliğinin oluşu küspe presleme yardımcı maddelerinin (genellikle kalsiyum tuzları) kullanımı açısından büyük önem taşır. Çizelge 2.19. farklı pH

değerlerinde hücre duvarının pektinine bağlanan iyonların bağlanma oranlarını göstermektedir.

Çizelge 2.19. Küspe pektinine bağlanan iyonlar (Laboratuvar ekstraksiyonu: 700C, 90 dak, %400 ham şerbet çekişi, HCl ile asitlendirme; Battersack et al. 1992)

<u>pH değer</u>	<u>i</u>		İyo	nların %	6 oranla	arı	
Ekstraksiyon	Prese						
suyu	suyu	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K^{+1}	Na ⁺¹	H⁺	Σ
2	3.7	16	5	13	1	65	100
4	5.8	37	18	25	2	18	100
6	6.2	35	20	35	3	7	100

2.9. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen bir ayırma işlemidir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri çözelti yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmiş olur.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metal ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir. Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale

getirmek için birçok araştırmacı, ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri de adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve Mckay, 1999).

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği

2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Çözünmüş bir maddenin çözünürlük derecesi iki sürücü gücün birincisinin şiddetinin saptanmasında önemli bir etkendir

Adsorpsiyonda ikinci ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır (Weber, 1972; Sarıkaya, 1993).

2.9.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon (van der Waals adsorpsiyonu): Fiziksel adsorpsiyon van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon tipidir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetlerle aynı tiptedir. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde

verilen ısı, gaz yoğuşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür.

Kimyasal adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbent üzerinde aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbent ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır.

İyonik adsorpsiyon: Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir (Weber, 1972; Treybal, 1980; Oğuz, 1986; Metcallf and Eddy, 1991).

2.9.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon hız ve kapasitesini etkileyen faktörler aşağıda sıralanmıştır.

Adsorbentin özellikleri (yüzey alanı, gözenek türü ve boyutu, yüzeyinde içerdiği aktif gruplar gibi)

Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, adsorbentin toplam yüzey alanının, adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır.Adsorbentin tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli bir yapıya sahip olması adsorpsiyonu arttırır.

Adsorplananın fiziksel ve kimyasal özellikleri (derişim, yük, çözünürlük, kimyasal yapı, moleküler boyut, moleküler polarite gibi)

Genel olarak adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorbentin aktif merkez sayısına bağlı olarak adsorpsiyon hızı artar. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lundelius" kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağlantıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanırlar. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur (Harward et al., 1964; Hassler, 1974; Oğuz, 1986; Aksu, 1988).

Adsorpsiyon çözeltisinin özellikleri (pH, sıcaklık, iyonik güç, ortamda bulunan diğer bileşenler gibi)

Adsorpsiyonun türüne göre sıcaklığın adsorpsiyon hızını arttırıcı ya da azaltıcı etkisi gözlenebilir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı da, adsorpsiyonu etkiler. Ortamda bulunan diğer iyonlar da istenilen bileşenin adsorpsiyonunu arttırıcı ya da azaltıcı yönde etkileyebilirler.

2.9.3. Adsorbentler

Adsorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan adsorbentler arasında, başta aktif karbon olmak üzere, silikajel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkileştirilmiş killer ve bazı boksitler sayılabilir. Adsorpsiyonda adsorbentin rolü, adsorplanacak türleri seçici bir şekilde adsorplayabilecek yüzey alanı sağlamaktır. Ayrıca adsorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması da aranılan en önemli özelliklerdendir. Bu özellik, adsorpsiyon için

gerekli reaktör tasarımının yapılmasında ve tesis maliyetinin belirlenmesinde yarar sağlayacaktır. Yüksek kapasiteli adsorbentler elde etmek için genelde mikrogözenek boyutuna sahip malzemeler kullanılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları genellikle gözenekler içerisindeki difüzyon ile kontrol edildiğinden, bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir (Pollard et all., 1992).

2.10. Tarımsal Atıklar

Tarımsal atıklar, bitkisel ve hayvansal ürün elde edilmesi ve işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atıklardır. Ortaya çıkan katı atık miktarı ve içerik özellikleri toplumun sosyo-ekonomik yapısına, beslenme alışkanlıklarına, meslek gruplarına, bölgenin coğrafi özelliklerine, iklim şartlarına göre farklılıklar gösterebilir. Tarımsal atıklar 3 gruba ayrılırlar.

a- Hayvansal üretim sonucunda arta kalan atıklar,

b- Bitkisel üretim sonucu arta kalan atıklar,

c- Tarım ürünlerinin üretilmesi sırasında meydana gelen atıklar.

Hayvansal üretim sonucunda arta kalan atıklar hayvan dışkıları ile kesim sonucu oluşan iç organlardır. Hayvan dışkıları gübre ve yakıt (tezek) olarak kullanılmaktadır. İç organlar ise kompost gübre olarak kullanılmaktadır. Hayvan dışkılarında bulunan gazlarda yakıt olarak kullanılabilmektedir fakat bu önem verilecek düzeyde değildir.

Bitkisel üretim sonucunda arta kalan atıklar, orman, nadas alanı, ekili alan, meyve ve sebze ekili alanlarda yapılan bitkisel üretim sonucu oluşan ve ürün olarak nitelendirilemeyecek olan atıklardır. Bu atıklar sap, saman, çekirdek, budama ve seyreltme atığı, hasat sonucu kalitesiz olarak nitelendirilen ve pazara sürülmeyecek olan ürünlerdir. Bu ürünler organik olduğundan hayvan ve bitki beslemede kullanılabilirler.
Tarım ürünlerinin üretimi sırasında oluşan atıklar, tarım ürünlerinin doğrudan kullanıma geçmeden önceki işlemleri (ayıklama, öğütme, kurutma) sonucu ortaya çıkan atıklardır. Bunlar sap, saman, kabuk, çekirdek gibi atıklardır.

Tarımsal atıklar diğer katı atıklara göre daha az tehlikeli, çevre ve doğal döngüye daha az zararlı ve dönüşümleri kısa süreli olan atıklardır. Tarımsal atıklar yok edilmekten ziyade değerlendirilmeli, yeniden ham maddelere dönüştürülmelidir. Bu dönüştürme işlemleri belirli bir plan ve teknik çerçeve içerisinde ulusal çevre ve tarım politikalarına uygun bir biçimde yürütülmelidir. Tarımsal atıkların değerlendirilmesi çevre sorunlarını azaltacak, hammadde rezervlerini koruyacak ve ekonomik kalkınma sağlayacaktır. Değerlendirme işlemleri atık çeşidine göre farklı olmaktadır.

Gazlaştırma ve biyogaz yöntemleri biyokütlelerin değerlendirilmesi için alternatif değerlendirme yöntemlerindendir. Biyokütlenin enerji gereksinimini karşılaması amacıyla kullanılması büyük önem taşımaktadır. Tarımsal atıklar atıksuların arıtımında adsorbent olarak kullanılarak da değerlendirilmektedir.

2.10.1. Tarımsal Atıkların Adsorbent Olarak Kullanılması

Tarımsal atık yapısında, başta selüloz olmak üzere, hemiselüloz, lignin, lipid, protein, basit şeker ve nişasta bulunmaktadır ve bu içeriği ile benzersiz bir kimyasal yapıya sahiptir (Bailey et al., 1999; Hashem et al., 2005a,b, 2007). Bu özellikleri ile çok çeşitli tarımsal atıklar sulu çözeltilerden metal iyonları ve boyarmaddelerin gideriminde de yüksek bir performans göstermektedirler. Tarımsal atıkların diğer avantajları arasında ;

- Bol kaynaklara sahip olmaları (Bütün tarımsal atıkların yılda 320 milyon metrik tona ulaştığı hesaplanmaktadır),
- Düşük maliyetli olmaları,
- Yenilenebilir olmaları da sayılabilir.

Bu avantajlarından dolayı, son yıllarda tarımsal atıklardan daha uygun ve ucuz adsorbentler geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda tarımsal atıklardan pirinç kepeği, buğday kepeği, ağaç kabuğu, yerfistiği kabuğu, hindistan cevizi ve fındık kabuğu, şeker kamışı ve pancarı küspesi, mısır koçanı, arpa ve pirinç kabuğu vb.lerinin adsorbent olarak kullanıldıkları görülmüştür(mak. B). Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Ho ve Mckay (1998) Bazik Mavi 69 ve Asit Mavi 25 boyalarının adsorpsiyonunda ağaç liflerinin etkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

McKay et al.. (1999) Bazik Kırmızı boyar maddesi için denedikleri ağaç kabuğu, pirinç kabuğu, atık pamuk, saç ve kömür gibi adsorbentleri kullanarak, bunların maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 1119, 838, 875, 190 ve 120 mg/g olarak saptamışlardır.

Sivaraj et al.. (2001) portakal kabuğu kullanarak Asit Viyolet 17 için 19,88 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

Namasivayam et al.. (2001) atık hindistan cevizi lifi kullanarak Asit Viyolet için 7,34 mg/g adsorpsiyon kapasitesi bulmuşlardır.

Annadurai et al.. (2002) muz kabuğu kullanarak Metil Turuncu, Bazik Mavi 9 ve Bazik Viyolet için sırasıyla 21, 20,8 ve 20,6 mg/g adsorpsiyon kapasitelerini elde etmişlerdir.

Aksu ve İşoğlu (2006) şeker pancarı küspesini kesikli sistemde kullanarak Gemazol Turquoise Blue-G boyarmaddesi ve bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunu pH 2 ve 4'de incelemişler ve küspenin pH 2'de 234.8 mg/g boyarmadde ve 12.3 mg/g bakır(II) iyonu; pH 4'de ise 52.2 mg/g boyarmadde ve 28.5 mg/g bakır(II) iyonu adsorpladığını gözlemişlerdir.

Pehlivan ve Ahmetli (2007) şeker pancarı küspesini kullanarak, sulu çözeltiden kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonlarının gideriminde sırasıyla 46.1 mg/g ve 43.5 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde etmişlerdir.

51

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

Herhangi bir adsorpsiyon prosesinin gerçekleştirilmesi için kesikli ya da sürekli düzende çalışan dolgulu kolon sistemleri kullanılabilir. Bu tez çalışmasında şeker üretim prosesinin süreklilik özelliği de gözönüne alınarak sürekli düzende çalışan dolgulu bir kolon kullanılmıştır.

Adsorbent partiküllerin doldurulmasıyla elde edilen ve sürekli düzende çalışan dolgulu kolonlar, gaz veya sıvı akışkanlardan adsorpsiyon işlemlerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Dolgulu kolonlar, sistem denetiminin kolay olması bakımından oldukça avantajlı sistemlerdir. Bu tür sistemler, kesikli sistemlere göre daha karmaşıktır (Gönen, 2000; Demircan, 2001; Talarposhti, et. al., 2001).

Dolgulu kolonda adsorpsiyon sırasında, akışkan ve katı fazlardaki adsorplanan derişimi yatağın konumuyla değiştiği gibi zamanla da değişir. Adsorplananın derişiminin kolon yüksekliği ve zamanla değişiminin bilinmesi ve kolona ait kinetik sabitlerin saptanması kolon tasarımı için oldukça önemlidir. Bunların saptanması için çözeltide adsorplanmadan kalan bileşen derişiminin kolon yüksekliği boyunca ve zamanla değişimini; adsorplanan bileşenin katı yüzey üzerindeki adsorpsiyonunun zamanla değişimini gösteren kütle denkliklerinin (Eşitlikler 3.1. ve 3.2.) yapılması gerekmektedir.

$$\varepsilon \frac{\partial \mathbf{C}_{\mathbf{b}}}{\partial t^{2}} + \mathbf{Uo} \left(\frac{\partial^{2} \mathbf{C}_{\mathbf{b}}}{\partial \mathbf{Z}^{2}} \right) + \left(\mathbf{1} - \varepsilon \right) \left(\frac{\partial^{2} \mathbf{q}}{\partial t^{2}} \right) = \mathbf{E} \left(\frac{\partial^{2} \mathbf{C}_{\mathbf{b}}}{\partial \mathbf{Z}^{2}} \right)$$
(3.1.)
$$\left(\mathbf{1} - \varepsilon \right) \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} \right) = \mathbf{r}$$
(3.2.)

Burada;

q : Kolonda adsorbentin adsorpladığı madde derişimi (mg/L),

C_b : Kolon içindeki yığın madde derişimi (mg/L),

Z : Kolon yüksekliği (cm),

Uo : Boş kule hızı (cm/dk),

- ε : Kolon gözenekliliği,
- E : Dağılım katsayısı (cm²/ dk),

r : Adsorpsiyon hızı (mg/Ldk)'dır.

Kolon adsorpsiyon prosesinin yatışkın durumda olmamasından dolayı bu diferansiyel denkliklerin yazılması ve çözülmesi çok zordur. Bu konuda çalışan bazı araştırmacılar pratik kırılma eğrilerini tahmin edebilen denklikler türetmişlerdir.

3.1. Kırılma (Breakthrough) Eğrilerinin Elde Edilmesi

Dolgulu kolonda çıkış derişimi/besleme derişimi (C/C_o)'ne karşı toplam akış süresi (t) veya toplam kolona yollanan çözelti hacmi (V, ml) grafiğe alınarak o kolona ait kırılma eğrisi elde edilir. Dolgulu kolonda adsorpsiyon, kolonun sıvı girişine yakın tabakalarında başlar. Eğer kolon yeteri kadar yüksekse Şekil 3.1.'de (a) ile gösterildiği gibi, ilk anda kolon çıkışında hemen hemen hiç adsorplanan kalmaz ($C/C_0=0$). Çözelti kolonda akmaya devam ettiğinde, doygun bölge zamanla kolon boyunca ilerler. Doygun bölgenin kolon içerisindeki ilerleme hızı, sıvının akış hızından çok daha yavaştır. Yatağın çözeltiyle ilk karşılaştığı tabaka pratik olarak doymuştur ve akışkan yığınının adsorpsiyonu derişim değişimlerinin çabuk olduğu doygun bölgenin sonunda gerçekleşir. Bir müddet sonra (b) ile gösterildiği gibi kabaca yatağın yarısı çözeltiyle doyurulmuştur. Fakat C/C_o oranı hala sıfırdır. Zamanla doygun bölge yatak sonuna yakın pozisyona kadar ilerler ve çözeltideki çözünen derişimi aniden fark edilir bir şekilde yükselir. Bu durum Şekil 3.1. (c)'de gösterildiği gibi kırılma eğrisinde ilk yükseliş değerinin okunmasına sebep olur. Bu derişim değeri (C_b) kırılma noktası (breaking point) olarak adlandırılır. Daha sonra çıkan akımdaki çözünen derişimi hızla artar, bu adsorpsiyon bölgesi boyunca yatağın yatağın sonuna kadar devam eder ve (d) noktasından hemen sonra C_o değerine çok yaklaşmış olur (C/C_o=1). Bu andan itibaren eğer çözelti akmaya devam ederse, tüm tanecikler besleme çözeltisiyle dengeye gelinceye kadar adsorpsiyonda çok az bir etki görülür. Kırılma eğrisinin şekli ve görülme zamanı sabit yatak adsorplayıcılarının çalıştırılma yöntemini büyük ölçüde etkiler. Eğri genellikle S şeklini alır fakat dik olabileceği gibi daha yatay da olabilir. Kırılma eğrisine ulaşılması için geçen süre yatak derinliğinin azalması, adsorbentin tanecik çapının, besleme akış hızının ve giriş derişiminin artması ile

düşer.



Şekil 3.1. Dolgulu kolonda kırılma eğrisinin oluşumu

Adsorbent kapasitesinin büyük bir kısmı kırılma noktasına kadar kullanılmaktadır. Yatak uzunluğuna oranla eğer kütle aktarım alanı darsa, kırılma eğrisinin daha dik olması beklenir (Şekil 3.2.I). Kütle aktarımı bölgesi hemen hemen yatak kadar uzunsa kırılma eğrisi oldukça geniş S şeklinde olur (Şekil 3.2.II). Dar bir kütle aktarım bölgesi adsorbentin daha verimli kullanılır olması ve rejenerasyonda enerji maliyetinin düşürülmesi amacıyla istenilen bir durumdur. Eksenel dağılım etkisinin ve kütle aktarım direncinin olmadığı ideal durumlarda, kütle aktarım bölgesinin çok küçük olması ve kırılma eğrisinin tüm katı doyduğunda 0'la 1 (boyutsuz derişim ekseni) arasında dik bir çizgi olarak şekillenmesi beklenir (Şekil 3.2.III) (Demircan, 2001).



Şekil 3.2. Dolgulu kolonda adsorpsiyon bölgesinin değişimi

Adsorpsiyon sonucu elde edilen kırılma eğrileri adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon mekanizması, akış hızı, beslemedeki çözünen madde derişimi ve adsorpsiyon yatak yüksekliği hakkında bilgiler taşır. Genelde kırılma noktasının oluşumu yatak yüksekliğinin azalmasıyla, tanecik büyüklüğü, akış hızı ve besleme derişiminin ise artmasıyla azalır.

3.2. Adsorpsiyon Kapasitesinin Bulunması

Dolgulu kolonda dengede adsorplanan bileşen miktarı (kolon kapasitesi) (q_{den}), toplam akış süresi sonundaki kolondaki adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı olarak Eşitlik 3.3 ile tanımlanmıştır (Gönen, 2000).

$$\mathbf{q}_{den} = \mathbf{q}_{top} / \mathbf{W} \tag{3.3}$$

Burada,

q_{den} : Kolon kapasitesi (mg/g),

q_{top} : Toplam adsorplanan madde miktarı (mg),

W : Kolondaki toplam adsorbent miktarı (g)'dır.

Dolgulu kolonda toplam adsorplanan madde miktarı (q_{top}), Eşitlik 3.4 yardımıyla bulunabilir.

$$q_{top} = A_{dk}Q / 1000 = \int_{0}^{t\infty} C_{ad}Qdt / 1000$$
 (3.4.)

Burada,

Q : Besleme akış hızı (mL/dk),

A_{dk} : Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan (mg.dk/L) dır.

Adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alanın bulunması amacıyla, belli bir besleme derişimi ve akış hızında, adsorplanan madde derişimi (C_{ad}) zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve adsorpsiyon eğrisinin altında kalan alan (A_{dk}) Eşitlik 3.5 ile hesaplanmıştır. Alan hesabı için Matlab 7.4.0 programı kullanılmıştır.

$$\mathbf{A}_{dk} = \int_{0}^{t\infty} \mathbf{C}_{ad} \mathbf{dt}$$
(3.5)

Burada,

t_∞ : Toplam akış süresi (dk),

C_{ad} : Adsorplanan madde derişimi (mg/L)'dir.

3.3. Kolon Performansı (Kolon Verimi)'nın Hesaplanması

Dolgulu kolonda kolon performansı, ideal tıpa tipi akış kabulü yapılarak, adsorplanan toplam madde miktarının dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan toplam madde miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 3.8).

$$(\% P) = \frac{q_{top}}{m_{top}} \times 100 = \begin{pmatrix} \int_{0}^{t\infty} C_{ad} dt \\ 0 \\ \hline C_{o} t_{\infty} \end{pmatrix} X 100$$
(3.8)

Burada,

M_{top} : Dolgulu kolona toplam akış süresince yollanan madde miktarı (mg)'dır ve Eşitlik 3.7 ile tanımlanmıştır.

$$\mathbf{M}_{\mathrm{top}} = (\mathbf{C}_{\mathrm{o}} \mathbf{Q} \mathbf{t} \infty) / 1000 \tag{3.7}$$

Burada,

C_o : Besleme adsorplanan derişimi (mg/L) 'dir.

4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

4.1. Şeker Pancarı Küspesinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Dolgulu kolonda adsorbent olarak kullanılan şeker pancarı küspesi, Ankara Şeker Fabrikasının 2009-2010 pancar kampanyasındaki üretiminden alınmıştır. Bu küspe proseste difüzyon kulesini terkettikten sonra preslenerek suyu alınan sıkılmış küspedir. Saf su ile yıkanan küspe bir günlük doğal kurutmanın ardından 100°C'daki etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Starmix doğrayıcıda tanecik boyutu küçültülen küspe, elek analizine tabi tutularak, d_{P1}=1.400-1.250 mm, d_{P2}=1.250-1.000 mm, d_{P3}=1.000-0.800 mm, d_{P4}=0.800-0.710 mm ve d_{P5}=0.710-0.500 mm boyut aralıklarına sahip tanecikler olarak ayrılmış ve kolon çalışmaları için kullanılmıştır. Kolon çalışması başlamadan önce küspe kolonda saf su içinde bekletilerek şişmesi beklenmiş ve sonra suyu süzülerek adsorpsiyon için kullanılmıştır.

4.2. Ham Şerbet ve Sulu Şerbetin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan ham şerbet ve sulu şerbet, Ankara Şeker Fabrikasının 2009-2010 pancar kampanyasındaki üretiminden alınmıştır. Ham şerbet proseste arıtım kademesinden önce, henüz içindeki şeker dışı maddelerin uzaklaştırılmadığı şerbettir. Sulu şerbet ise arıtım kademesinden sonra süzülerek ısıtılıp buharlaştırmaya hazırlanan şerbettir.

Çalışmada kullanılan ham şerbetteki katyonların besleme derişimleri Na⁺=283.0 mg/L, K⁺= 1023.7 mg/L, Mg⁺²=283.5 mg/L, Ca⁺²=232.8 mg/L; sulu şerbetteki katyonların besleme derişimleri Na⁺ = 377.2 mg/L, K⁺=997.7 mg/L, Mg⁺²=12.7 mg/L, Ca⁺²=195.9 mg/L olarak tayin edilmiştir.

Ham şerbet çalışmaları ham şerbetin proses değerleri olan 37°C sıcaklıkta ve pH 6.0'da, sulu şerbet çalışmaları ise 50°C'de ve pH 9.1'de yürütülmüştür.

Hem ham şerbet kolonundan hem de sulu şerbet kolonundan alınan örnekler analizler için aynı şekilde hazırlanmıştır. Şerbetlerin analizlere hazırlanma basamakları şöyledir:

Kolon çıkış çözeltilerinden alınan10 ml numune porselen krozede kum banyosunda 12 saat tutulur.

Kum banyosundan çıkarılan numune 600 °C'lik fırında 8 saat yakılır.

Fırından alınan numuneye 1 ml HCl ve su eklenip ocak üstünde ısıtılarak süzülür ve balon jojede 50 ml'ye tamamlanır ve katyon analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometrisine gönderilir.

4.3. Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzeneği

Şeker pancarı küspesinin adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları, iç çapı 2 cm ve dolgu boyu 17 cm olan pyrex camdan yapılmış kolonda gerçekleştirilmiştir. Kolona konan 7,5 g kuru küspenin üzerine saf su ilave edilerek 18 saat bekletilmiştir. Belli derişim ve pH'a sahip ham şerbet 37°C sabit sıcaklıkta sisteme sürekli olarak akış hızı ayarlanabilir bir peristaltik pompa yardımıyla beslenmiştir. Sulu şerbet de aynı şekilde 50°C sabit sıcaklıkta sisteme beslenmiştir. Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce ham şerbet ve sulu şerbetin Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² derişimleri belirlenmiştir. Kolondan ilk çıkışta ve belli zaman aralıklarında örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² derişimleri tayin edilmiştir. Dolgulu kolonda akış hızının etkisi hem ham şerbet hem de sulu şerbet için kendi sıcaklıklarında 1.400-1.250 mm, 1.250-1.000 mm, 1.000-0.800 mm, 0.800-0.710 mm ve 0.710-0.500 mm boyut aralıklarındaki taneciklerle 1.0 ml/dk, 2.3 ml/dk ve 4.6 ml/dk akış hızları kullanılarak incelenmiştir.

4.4.Analiz Yöntemi

Belli zaman aralıklarında kolon çıkışından alınan örneklerde adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² derişimleri atomik absorpsiyon spektrofotmetresiyle (GBC 908 AA) , Na⁺ için 330.4 nm, K⁺ için 404.4 nm, Mg⁺² için 285.2 nm ve Ca⁺² için 422.7 nm dalga boylarında tayin edilmiştir.

58

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Tez kapsamında ham şerbet ve sulu şerbette bulunan ve melas yapıcı özelliği olan Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının kuru şeker pancarı küspesine çok bileşenli adsorpsiyonu sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenmiştir. Şeker fabrikalarındaki mevcut proses değerleri gözönüne alındığından ham şerbet ve sulu şerbet pH'ları, sıcaklıkları ve besleme katyon derişimleri parametre olarak incelenmemiştir. Çalışmalar hem ham hem de sulu şerbet için 3 farklı akış hızında ve her bir akış hızında 5 farklı tanecik boyutuyla gerçekleştirilmiştir.

Her bir katyonun belli akış hızı-belli partikül boyut aralığı çalışmasından elde edilen kırılma eğrisi verilerinden yararlanarak o sisteme ait kolon kapasitesi ve verim değerleri belirlenmiştir.

5.1. Ham Şerbet Çalışmaları

5.1.1. Na⁺ Adsorpsiyonu

5.1.1.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine ham şerbet içindeki Na⁺ iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1.0, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan Na⁺ miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 283.0 mg/L besleme Na⁺ derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.1.a, 5.1.b, 5.1.c'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm akış hızlarında tanecik çapının artmasıyla kırılma eğrilerinin daha da dikleştiği ve çok kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine Çizelge 5.1'den akış hızından bağımsız olarak tanecik boyutu azaldıkça yüzey alanının artışına bağlı olarak kolon veriminin artığı görülmektedir. Örneğin 1.0 ml/dk akış hızında d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığında kolon verimi % 13.3 iken, tanecik boyut aralığı

değeri 2.3 ml/dk akış hızında tanecik boyutunun en düşük olduğu d_{P5}=0.710-0.500 mm aralığında % 27.2 olarak saptanmıştır.



Şekil 5.1.a. Na⁺ adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.1.b. Na⁺ adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.1.c. Na⁺ adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.1. Ham şerbetteki Na⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda, 1, 2.3, 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Na⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri

Q (ml/dk)	dP (mm)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1	1.400-1.250	21.0	2.8	13.3
1	1.250-1.000	25.5	3.4	16.1
1	1.000-0.800	27.8	3.7	17.5
1	0.800-0.710	30.0	4.0	18.9
1	0.710-0.500	42.0	5.6	26.5
2.3	1.400-1.250	74.3	9.9	20.4
2.3	1.250-1.000	82.5	11.0	22.6
2.3	1.000-0.800	87.0	11.6	23.9
2.3	0.800-0.710	89.3	11.9	24.5
2.3	0.710-0.500	99.0	13.2	27.2
4.6	1.400-1.250	42.4	5.6	5.8
4.6	1.250-1.000	39.1	5.2	5.4
4.6	1.000-0.800	44.9	6.0	6.2
4.6	0.800-0.710	54.0	7.2	7.4
4.6	0.710-0.500	61.6	8.2	8.4

5.1.1.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Calışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının ham serbet içindeki melas yapıcı Na⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.2.a, 5.2.b, 5.2.c, 5.2.d., 5.2.e.'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.2'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla, kırılma eğrilerinin düzleştiği, akış hızının daha da artmasıyla kırılma eğrilerinin tekrar dikleştiği ve daha kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine aynı şekillerden çalışılan her bir akış hızında tanecik boyutunun artmasıyla kolonun daha hızlı doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir. Çizelge 5.2'den ise tanecik boyutundan bağımsız olarak akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla kütle aktarım dirençlerinin azalmasından dolayı kolon veriminin arttığı görülmektedir. Akış hızının daha da artması kolondaki alıkonma süresini azalttığından kolon verimini azaltmıştır. Örneğin d_{P5}=0.710-0.500 mm boyut aralığında yapılan çalışmada 1.0 ml/dk akış hızında kolon adsorpsiyon verimi % 26.5 olarak tespit edilmişken, akış hızı 2.3 ml/dk'ya çıkarıldığında kolon veriminin % 27.2'ye çıktığı saptanmıştır.



Şekil 5.2.a. d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralıklarında farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.2.b. d_{P2} =1.250-1.000 mm tanecik boyut aralıklarında farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.2.c. d_{P3} =1.000-0.800 tanecik boyut aralıklarında farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.2.d. d_{P4} =0.800-0.710 (d) tanecik boyut aralıklarında farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.2.e. d_{P5} =0.710-0.500 mm tanecik boyut aralıklarında farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.2 Ham şerbetteki Na⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Na+ miktarları ve kolonun % verim değerleri

dP (mm)	Q (mL/dk)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1.400-1.250	1	21.0	2.8	13.3
1.400-1.250	2.3	74.3	9.9	20.4
1.400-1.250	4.6	42.4	5.6	13.6
1.250-1.000	1	25.5	3.4	16.1
1.250-1.000	2.3	39.1	5.2	22.6
1.250-1.000	4.6	108.8	13.2	14.9
1.000-0.800	1	27.8	3.7	17.5
1.000-0.800	2.3	87.0	11.6	23.9
1.000-0.800	4.6	120.0	6.0	16.5
0.800-0.710	1	30.0	4.0	18.9
0.800-0.710	2.3	89.3	11.9	24.5
0.800-0.710	4.6	54.01	7.2	17.5
0.710-0.500	1	42.0	5.6	26.5
0.710-0.500	2.3	99.0	13.2	27.2
0.710-0.500	4.6	61.6	8.2	19.9

5.1.2. K⁺ Adsorpsiyonu

5.1.2.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine ham şerbet içindeki K^{+'} iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan K⁺ miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 1023.65 mg/L besleme K⁺ derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.3.a, 5.3.b, 5.3.c'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan K⁺ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan K⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.3'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm akış hızlarında tanecik çapının artmasıyla kırılma eğrilerinin daha da dikleştiği ve çok kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine Çizelge 5.3'den akış

hızından bağımsız olarak tanecik boyutu azaldıkça yüzey alanının artışına bağlı olarak kolon veriminin arttığı görülmektedir. Örneğin, 1 ml/dk akış hızında d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığında kolon adsorpsiyon verimi %18.1 iken, tanecik boyut aralığı d_{P5}=0.710-0.500 mm olduğunda kolon veriminin % 27.2'ye çıktığı tespit edilmiştir. Kolon veriminin en yüksek değeri 2.3 ml/dk akış hızında tanecik boyutunun en düşük olduğu d_{P15}=0.710-0.500 mm aralığında % 31.1 olarak saptanmıştır.



Şekil 5.3.a. K⁺ adsorpsiyonunda Q= 1.0 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.3.b. K⁺ adsorpsiyonunda Q= 2.3 ml/ akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.3.c. K⁺ adsorpsiyonunda Q= 4.6 (c) ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.3. Ham şerbetteki K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda, 1, 2.3, 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan K⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri

Q (ml/dk)	dP (mm)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1	1.400-1.250	103.5	13.8	18.1
1	1.250-1.000	118.5	15.8	20.7
1	1.000-0.800	128.5	17.1	22.4
1	0.800-0.710	140.3	18.7	24.5
1	0.710-0.500	167.3	22.3	27.2
2.3	1.400-1.250	231.0	30.8	17.5
2.3	1.250-1.000	302.3	40.3	22.9
2.3	1.000-0.800	319.5	42.6	24.2
2.3	0.800-0.710	352.5	47.0	26.7
2.3	0.710-0.500	410.3	54.7	31.1
4.6	1.400-1.250	356.3	16.2	4.3
4.6	1.250-1.000	447.0	18.6	4.9
4.6	1.000-0.800	510.8	26.2	7.0
4.6	0.800-0.710	542.3	28.4	7.5
4.6	0.710-0.500	708.0	22.2	5.9

5.1.2.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Çalışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının ham şerbet içindeki melas yapıcı K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve elde 5.4.b, 5.4.c', 5.4.d, 5.4.e'de; bu eğrilerin edilen kırılma eğrileri Sekil 5.4.a, değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan K^+ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan K⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.4'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla, kırılma eğrilerinin düzleştiği, akış hızının daha da artmasıyla kırılma eğrilerinin tekrar dikleştiği ve daha kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine aynı şekillerden çalışılan her bir akış hızında tanecik boyutunun artmasıyla kolonun daha hızlı doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir. Çizelge 5.4'den ise tanecik boyutundan bağımsız olarak akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla kütle aktarım dirençlerinin azalmasından dolayı kolon veriminin arttığı görülmektedir. Akış hızının daha da artması kolondaki alıkonma süresini azalttığından kolon kapasitesini azaltmıştır. Örneğin d_{P5}=0.710-0.500 mm boyut aralığında yapılan çalışmada 1 ml/dk akış hızında kolon adsorpsiyon verimi % 27.2 olarak tespit edilmişken, akış hızı 2.3 ml/dk'ya çıkarıldığında kolon veriminin % 31.1'e çıktığı saptanmıştır.



Şekil 5.4.a. d_{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.4.b. d_{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.4.c. d_{P3} =1.000-0.800 tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.4.d. d_{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.4.e. d_{P5}=0.710-0.500 mm (e) tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.4. Ham şerbetteki K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan K⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri

dP (mm)	Q (mL/dk)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1.400-1.250	1	103.5	13.8	18.1
1.400-1.250	2.3	231.0	30.8	17.5
1.400-1.250	4.6	121.4	16.2	4.3
1.250-1.000	1	118.5	15.8	20.7
1.250-1.000	2.3	302.3	40.3	22.9
1.250-1.000	4.6	139.5	18.6	4.9
1.000-0.800	1	128.3	17.1	22.4
1.000-0.800	2.3	319.5	42.6	24.2
1.000-0.800	4.6	196.5	26.2	7.0
0.800-0.710	1	140.3	18.7	24.5
0.800-0.710	2.3	352.5	47.0	26.7
0.800-0.710	4.6	213.2	28.4	7.5
0.710-0.500	1	167.3	22.3	27.2
0.710-0.500	2.3	410.3	54.7	31.1
0.710-0.500	4.6	166.6	22.2	5.9

5.1.3. Mg⁺² Adsorpsiyonu

5.1.3.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine ham şerbet içindeki Mg^{+2'} iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan Mg⁺² miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 283.5 mg/L besleme Mg⁺² derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.5.a, 5.5.b, 5.5.c'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Mg⁺² miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Mg⁺² miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.5'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm akış hızlarında tanecik çapının artmasıyla kırılma eğrilerinin daha da dikleştiği ve çok kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine Çizelge

5.5'den akış hızından bağımsız olarak tanecik boyutu azaldıkça yüzey alanının artışına bağlı olarak kolon veriminin arttığı görülmektedir. Örneğin 1 ml/dk akış hızında d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığında kolon adsorpsiyon verimi %13.2 iken, tanecik boyut aralığı dP₅=0.710-0.500 mm olduğunda kolon veriminin % 27.4'e çıktığı tespit edilmiştir. Kolon veriminin en yüksek değeri 2.3 ml/dk akış hızında tanecik boyutunun en düşük olduğu d_{P5}=0.710-0.500 mm aralığında % 32.6 olarak saptanmıştır.



Şekil 5.5.a. Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.5.b. Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.5.c. Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.5. Ham şerbetteki Mg⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda, 1, 2.3, 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Mg⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri

Q (ml/dk)	dP (mm)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1	1.400-1.250	21.0	2.8	13.2
1	1.250-1.000	30.8	4.1	19.4
1	1.000-0.800	31.5	4.2	19.8
1	0.800-0.710	33.0	4.4	20.8
1	0.710-0.500	43.5	5.8	27.4
2.3	1.400-1.250	84.8	11.3	23.2
2.3	1.250-1.000	91.5	12.2	25.0
2.3	1.000-0.800	97.5	13.0	26.7
2.3	0.800-0.710	100.5	13.4	27.5
2.3	0.710-0.500	119.3	15.9	32.6
4.6	1.400-1.250	50.2	6.7	6.4
4.6	1.250-1.000	79.2	10.6	10.1
4.6	1.000-0.800	80.3	10.7	10.3
4.6	0.800-0.710	86.0	11.5	11.0
4.6	0.710-0.500	132.3	17.6	16.9

5.1.3.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Çalışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının ham şerbet içindeki melas yapıcı Mg⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.6.a, 5.6.b, 5.6.c, 5.6.d, 5.6.e'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Mg⁺² miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Mg⁺² miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.6'da sunulmuştur. Sekillerden genel olarak calışılan tüm tanecik boyut aralıklarında akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla, kırılma eğrilerinin düzleştiği, akış hızının daha da artmasıyla kırılma eğrilerinin tekrar dikleştiği ve daha kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine aynı şekillerden çalışılan her bir akış hızında tanecik boyutunun artmasıyla kolonun daha hızlı doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir. Yine Çizelge 5.6.'dan tanecik boyutundan bağımsız olarak akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla kütle aktarım dirençlerinin azalmasından dolayı kolon veriminin arttığı görülmektedir. Akış hızının daha da artması kolondaki alıkonma süresini azalttığından kolon verimini azaltmıştır. Örneğin d_{P5}=0.710-0.500 mm boyut aralığında yapılan çalışmada 1 ml/dk akış hızında kolon adsorpsiyon verimi % 27.4 olarak tespit edilmişken, akış hızı 2.3 ml/dk'ya çıkarıldığında kolon veriminin % 32.6'ya çıktığı saptanmıştır.



Şekil 5.6.a. d_{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.6.b. d_{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.6.c. d_{P3} =1.000-0.800 mm (tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.6.d. d_{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.6.e. d_{P5} =0.710-0.500 (e) mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.6. Ham şerbetteki Mg⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Mg⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri

dP (mm)	Q (mL/dk)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1.400-1.250	1	21.0	2.8	13.2
1.400-1.250	2.3	84.8	11.3	23.2
1.400-1.250	4.6	50.2	6.7	6.4
1.250-1.000	1	30.8	4.1	19.4
1.250-1.000	2.3	91.5	12.2	25.0
1.250-1.000	4.6	79.2	10.6	10.1
1.000-0.800	1	31.5	4.2	19.8
1.000-0.800	2.3	97.5	13.0	26.7
1.000-0.800	4.6	80.3	10.7	10.3
0.800-0.710	1	33.0	4.4	20.8
0.800-0.710	2.3	100.5	13.4	27.5
0.800-0.710	4.6	86.0	11.5	11.0
0.710-0.500	1	43.5	5.8	27.4
0.710-0.500	2.3	119.3	15.9	32.6
0.710-0.500	4.6	132.3	17.6	16.9

5.1.4. Ca⁺² Adsorpsiyonu

5.1.4.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine ham şerbet içindeki Ca^{+2'} iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan Ca⁺² miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 232.8 mg/L besleme Ca⁺² derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.7.a, 5.7.b, 5.7.c'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.7'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm akış hızlarında tanecik çapının artmasıyla kırılma eğrilerinin dikleştiği ve çok kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine Çizelge 5.7'den akış hızından bağımsız olarak tanecik boyutu azaldıkça yüzey alanının artışına bağlı olarak kolon

veriminin arttığı görülmektedir. Örneğin 1 ml/dk akış hızında dP₁=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığında kolon adsorpsiyon verimi % 46.0 iken, tanecik boyut aralığı d_{P5}=0.710-0.500 mm olduğunda kolon veriminin % 55.8'e çıktığı tespit edilmiştir. Kolon veriminin en yüksek değeri 1.0 ml/dk akış hızında tanecik boyutunun en düşük olduğu d_{P5}=0.710-0.500 mm aralığında % 55.8 olarak saptanmıştır.



Şekil 5.7.a. Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.7.b. Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.7.c. Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.7. Ham şerbetteki Ca⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Ca⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri

Q (ml/dk)	dP (mm)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1	1.400-1.250	60.0	8.0	46.0
1	1.250-1.000	60.8	8.1	46.6
1	1.000-0.800	68.3	9.1	52.4
1	0.800-0.710	71.3	9.5	54.7
1	0.710-0.500	72.8	9.7	55.8
2.3	1.400-1.250	88.5	11.8	29.5
2.3	1.250-1.000	91.5	12.2	30.5
2.3	1.000-0.800	123.8	16.5	41.1
2.3	0.800-0.710	133.5	17.8	44.5
2.3	0.710-0.500	153.0	20.4	51.0
4.6	1.400-1.250	246.8	32.9	41.2
4.6	1.250-1.000	273.0	36.4	45.5
4.6	1.000-0.800	275.3	36.7	45.9
4.6	0.800-0.710	280.5	37.4	46.8
4.6	0.710-0.500	315.8	42.1	52.7

5.1.4.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Çalışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının ham şerbet içindeki melas yapıcı Ca⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.8.a, 5.8.b, 5.8.c, 5.8.d, 5.8.e'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.8'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında akış hızının artmasıyla, kırılma eğrilerinin dikleştiği ve daha kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine aynı şekillerden çalışılan her bir akış hızında tanecik boyutunun artmasıyla kolonun daha hızlı doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir. Çizelge 5.8.'den ise tanecik boyutundan bağımsız olarak akış hızının artmasıyla kolon veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin d_{P6}=0.710-0.500 mm boyut aralığında yapılan çalışmada 1.0 ml/dk akış hızında kolon adsorpsiyon verimi % 55.8 olarak tespit edilmişken, akış hızı 4.6 ml/dk'ya çıkarıldığında kolon veriminin % 52.7'ye düştüğü saptanmıştır.



Şekil 5.8.a. d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.8.b. d_{P2} =1.250-1.000 mm tanecik büyüklüklerinde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.8.c. d_{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.8.d. d_{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.8.e. d_{P5} =0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.8. Ham şerbetteki Ca⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Ca⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri

dP (mm)	Q (mL/dk)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1.400-1.250	1	60.0	8.0	46.0
1.400-1.250	2.3	88.5	11.8	29.5
1.400-1.250	4.6	246.8	32.9	41.2
1.250-1.000	1	60.8	8.1	46.6
1.250-1.000	2.3	91.5	12.2	30.5
1.250-1.000	4.6	273.0	36.4	45.5
1.000-0.800	1	68.3	9.1	52.4
1.000-0.800	2.3	123.8	16.5	41.1
1.000-0.800	4.6	275.3	36.7	45.9
0.800-0.710	1	71.3	9.5	54.7
0.800-0.710	2.3	133.5	17.8	44.5
0.800-0.710	4.6	280.5	37.4	46.8
0.710-0.500	1	72.8	9.7	55.8
0.710-0.500	2.3	153.0	20.4	51.0
0.710-0.500	4.6	315.8	42.1	52.7

5.2. Sulu Şerbet Çalışmaları

5.2.1. Na⁺ Adsorpsiyonu

5.2.1.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine sulu şerbet içindeki Na⁺ iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan Na⁺ miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 377.2 mg/L besleme Na⁺ derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.9.a, 5.9.b, 5.9.c'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.9'da sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm akış hızlarında tanecik çapının artmasıyla kırılma eğrilerinin dikleştiği ve çok kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine Çizelge 5.9'dan akış

hızından bağımsız olarak tanecik boyutu azaldıkça yüzey alanının artışına bağlı olarak kolon veriminin arttığı görülmektedir. Örneğin 1.0 ml/dk akış hızında d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığında kolon adsorpsiyon verimi % 14.6 iken, tanecik boyut aralığı d_{P5}=0.710-0.500 mm olduğunda kolon veriminin % 21.2'ye çıktığı tespit edilmiştir. Kolon veriminin en yüksek değeri 1.0 ml/dk akış hızında tanecik boyutunun en düşük olduğu d_{P5}=0.710-0.500 mm aralığında % 21.2 olarak saptanmıştır.



Şekil 5.9.a. Na⁺ adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.9.b. Na⁺ adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.9.c. Na⁺ adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.9. Sulu şerbetteki Na⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Na⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri

Q (ml/dk)	dP (mm)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1	1.400-1.250	33	4.5	14.6
1	1.250-1.000	37.5	5.0	16.6
1	1.000-0.800	46.5	6.0	20.5
1	0.800-0.710	46.5	6.0	20.5
1	0.710-0.500	48.0	6.5	21.2
2.3	1.400-1.250	62.0	8.3	11.9
2.3	1.250-1.000	68.8	9.0	13.1
2.3	1.000-0.800	71.3	9.5	14.7
2.3	0.800-0.710	80.0	10.5	16.7
2.3	0.710-0.500	87.0	11.5	20.4
4.6	1.400-1.250	104.0	13.5	10.0
4.6	1.250-1.000	93.5	12.5	9.0
4.6	1.000-0.800	86.5	11.5	8.3
4.6	0.800-0.710	132.0	17.5	12.7
4.6	0.710-0.500	133.0	17.5	12.8
5.2.1.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Çalışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının sulu şerbet içindeki melas yapıcı Na⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.10.a, 5.10.b, 5.10.c, 5.10.d, 5.10.e'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Na⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.10'da sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında akış hızının artmasıyla kırılma eğrilerinin dikleştiği ve daha kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Aynı şekillerden çalışılan her bir akış hızında tanecik boyutunun artmasıyla kolonun daha hızlı doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir. Çizelge 5.10'dan ise tanecik boyutundan bağımsız olarak akış hızının artmasıyla kolon veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin d_{P5}=0.710-0.500 mm boyut aralığında yapılan çalışmada 1.0 ml/dk akış hızında kolon adsorpsiyon verimi % 21.2 olarak tespit edilmişken, akış hızı 4.6 ml/dk'ya çıkarıldığında kolon veriminin % 12.8'e düştüğü saptanmıştır.



Şekil 5.10.a. d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.10.b. d_{P2}=1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Na * için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.10.c. d_{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.10.d. d_{P4}=0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.10.e. d_{P5} =0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Na⁺ için elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.10. Sulu şerbetteki Na⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Na⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri

dP (mm)	Q (mL/dk)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1.400-1.250	1	33.0	4.5	14.6
1.400-1.250	2.3	62.0	8.25	11.9
1.400-1.250	4.6	104.0	13.5	10.0
1.250-1.000	1	37.5	5.0	16.6
1.250-1.000	2.3	68.0	9.0	13.1
1.250-1.000	4.6	93.5	12.5	9.0
1.000-0.800	1	46.5	6.0	20.5
1.000-0.800	2.3	107.0	14.5	20.5
1.000-0.800	4.6	86.5	11.5	8.3
0.800-0.710	1	46.5	6.0	20.5
0.800-0.710	2.3	80.0	10.5	15.4
0.800-0.710	4.6	132.0	17.5	12.7
0.710-0.500	1	48.0	6.5	21.2
0.710-0.500	2.3	87.0	11.5	16.7
0.710-0.500	4.6	133.0	17.5	12.8

5.2.2. K⁺ Adsorpsiyonu

5.2.2.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine sulu şerbet içindeki K^{+'} iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan K⁺ miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 997.7 mg/L besleme K⁺ derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.11.a, 5.11.b, 5.11.c'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan K⁺ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan K⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.11'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm akış hızlarında tanecik çapının artmasıyla zaten dik olan kırılma eğrilerinin daha da dikleştiği ve çok kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine Çizelge 5.11'den akış hızından bağımsız olarak tanecik boyutu azaldıkça yüzey alanının artışına

bağlı olarak kolon veriminin arttığı görülmektedir. Örneğin 1.0 ml/dk akış hızında d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığında kolon adsorpsiyon verimi % 25.7 iken, tanecik boyut aralığı d_{P5}=0.710-0.500 mm olduğunda kolon veriminin % 36.4'e çıktığı tespit edilmiştir. Kolon veriminin en yüksek değeri 1.0 ml/dk akış hızında tanecik boyutunun en düşük olduğu d_{P5}=0.710-0.500 mm aralığında % 36.4 olarak saptanmıştır.



Şekil 5.11.a. K⁺ adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.11.b. K⁺ adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.11.c. K⁺ adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.11. Sulu şerbetteki K^{*} iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan K^{*} miktarları ve kolonun % verim değerleri

Q (ml/dk)	dP (mm)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1	1.400-1.250	154.1	20.5	25.7
1	1.250-1.000	165.4	22.1	27.6
1	1.000-0.800	173.0	23.1	28.9
1	0.800-0.710	214.9	28.6	35.9
1	0.710-0.500	217.8	29.3	36.4
2.3	1.400-1.250	261.1	34.8	18.9
2.3	1.250-1.000	283.3	37.8	20.6
2.3	1.000-0.800	321.6	42.9	23.4
2.3	0.800-0.710	354.2	47.2	25.7
2.3	0.710-0.500	400.1	53.3	29.1
4.6	1.400-1.250	368.7	49.2	13.4
4.6	1.250-1.000	391.5	52.2	14.2
4.6	1.000-0.800	520.7	69.4	18.9
4.6	0.800-0.710	564.4	75.3	20.5
4.6	0.710-0.500	544.2	72.6	19.7

5.2.2.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Çalışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının sulu şerbet içindeki melas yapıcı K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.12.a, 5.12.b, 5.12.c, 5.12.d ve 5.12.e'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan K⁺ miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan K⁺ miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.12'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında akış hızının artmasıyla kırılma eğrilerinin dikleştiği ve daha kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine aynı şekillerden çalışılan her bir akış hızında tanecik boyutunun artmasıyla kolonun daha hızlı doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir. Çizelge 5.12'den ise tanecik boyutundan bağımsız olarak akış hızının artmasıyla kolon veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin d_{P1}=0.710-0.500 mm boyut aralığında yapılan çalışmada 1.0 ml/dk akış hızında kolon adsorpsiyon verimi % 36.4 olarak tespit edilmişken, akış hızı 4.6 ml/dk'ya çıkarıldığında kolon veriminin % 19.7'ye düştüğü saptanmıştır.



Şekil 5.12.a. d_{P1} =1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.12.b. d_{P2}=1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.12.c. d_{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüklerinde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.12.d. d_{P4}=0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.12.e. d_{P5}=0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında K⁺ için elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.12. Sulu şerbetteki K⁺ iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan K⁺ miktarları ve kolonun % verim değerleri

dP (mm)	Q (mL/dk)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1.400-1.250	1	154.1	20.5	25.7
1.400-1.250	2.3	261.1	34.8	18.9
1.400-1.250	4.6	368.7	49.2	13.4
1.250-1.000	1	165.4	22.1	27.6
1.250-1.000	2.3	283.3	37.8	20.6
1.250-1.000	4.6	391.5	52.2	14.2
1.000-0.800	1	173.0	23.1	28.9
1.000-0.800	2.3	321.6	42.9	23.4
1.000-0.800	4.6	520.7	69.4	18.9
0.800-0.710	1	214.9	28.6	35.9
0.800-0.710	2.3	354.2	47.2	25.7
0.800-0.710	4.6	564.4	75.3	20.5
0.710-0.500	1	217.8	29.0	36.4
0.710-0.500	2.3	400.1	53.3	29.1
0.710-0.500	4.6	544.2	72.6	19.7

5.2.3. Ca⁺² Adsorpsiyonu

5.2.3.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine sulu şerbet içindeki Ca^{+2'} iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan Ca⁺² miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 195.9 mg/L besleme Ca⁺² derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.13.a, 5.13.b, 5.13.c'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.13'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm akış hızlarında tanecik çapının artmasıyla kırılma eğrilerinin daha da dikleştiği ve çok kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Yine Çizelge

5.13'den akış hızından bağımsız olarak tanecik boyutu azaldıkça kolon veriminin arttığı görülmektedir. Örneğin 1.0 ml/dk akış hızında d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında çalışıldığında kolon adsorpsiyon verimi % 33.3 iken, tanecik boyut aralığı d_{P5}=0.710-0.500 mm olduğunda kolon veriminin % 51.5'e çıktığı tespit edilmiştir. Kolon veriminin en yüksek değeri 1.0 ml/dk akış hızında tanecik boyutunun en düşük olduğu d_{P5}=0.710-0.500 mm aralığında % 51.5 olarak saptanmıştır.



Şekil 5.13.a. Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.13.b. Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.13.c. Ca⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında ve farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.13. Sulu şerbetteki Ca ⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda, 1, 2.3
ve 4.6 ml/dk akış hızlarında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen toplam ve dengede
adsorplanan Ca ⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri

Q (ml/dk)	dP (mm)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1	1.400-1.250	36.5	4.9	33.3
1	1.250-1.000	46.0	6.1	42.0
1	1.000-0.800	47.0	6.3	42.8
1	0.800-0.710	55.0	7.3	50.1
1	0.710-0.500	56.5	7.5	51.5
2.3	1.400-1.250	55.5	7.4	21.9
2.3	1.250-1.000	57.8	7.7	22.8
2.3	1.000-0.800	62.1	8.3	24.7
2.3	0.800-0.710	82.5	11.0	32.8
2.3	0.710-0.500	86.3	11.5	34.2
4.6	1.400-1.250	53.3	7.1	10.5
4.6	1.250-1.000	57.8	7.7	11.4
4.6	1.000-0.800	105.8	14.1	21.0
4.6	0.800-0.710	111.0	14.8	21.9
4.6	0.710-0.500	131.3	17.5	26.0

5.2.3.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Çalışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının sulu şerbet içindeki melas yapıcı Ca⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.14.a, 5.14.b, 5.14.c, 5.14.d ve 5.14.e'de; bu eğrilerin değerlendirilmesiyle elde edilen toplam adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{top}), dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Ca⁺² miktarı (q_{den}) ve % kolon verimi değerleri Çizelge 5.14'de sunulmuştur. Şekillerden genel olarak çalışılan tüm tanecik boyut aralıklarında akış hızının artmasıyla kırılma eğrilerinin daha da dikleştiği ve daha kısa sürede kolonun doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Aynı şekillerden çalışılan her bir akış hızında tanecik boyutunun artmasıyla kolonun daha hızlı doygunluğa ulaştığı gözlenmektedir. Yine Çizelge 5.14'den tanecik boyutundan bağımsız olarak akış hızının artmasıyla kolon veriminin azaldığı görülmektedir. Örneğin d_{P5}=0.710-0.500 mm boyut aralığında yapılan çalışmada 1.0 ml/dk akış hızında kolon adsorpsiyon verimi % 51.5 olarak tespit edilmişken, akış hızı 4.6 ml/dk'ya çıkarıldığında kolon veriminin % 26.0'a düştüğü saptanmıştır.



Şekil 5.14.a. d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.14.b. d_{P2}=1.250-1.000 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.14.c. d_{P3} =1.000-0.800 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.14.d. d_{P4} =0.800-0.710 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



(e)

Şekil 5.14.e. d_{P5}=0.710-0.500 mm tanecik büyüklüğünde ve farklı akış hızlarında Ca⁺² için elde edilen kırılma eğrileri

Çizelge 5.14. Sulu şerbetteki Ca⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonunda farklı tanecik boyut aralıklarında ve farklı akış hızlarında elde edilen toplam ve dengede adsorplanan Ca⁺² miktarları ve kolonun % verim değerleri

dP (mm)	Q (mL/dk)	q _{top} (mg)	q _{den} (mg/g)	%P
1.400-1.250	1	36.5	4.9	33.3
1.400-1.250	2.3	55.5	7.4	21.9
1.400-1.250	4.6	53.3	7.1	10.5
1.250-1.000	1	46.0	6.1	42.0
1.250-1.000	2.3	57.8	7.7	22.8
1.250-1.000	4.6	57.8	7.7	11.4
1.000-0.800	1	47.0	6.3	42.8
1.000-0.800	2.3	62.1	8.3	24.7
1.000-0.800	4.6	105.8	14.1	21.0
0.800-0.710	1	55.0	7.3	50.1
0.800-0.710	2.3	82.5	11.0	32.8
0.800-0.710	4.6	111.0	14.8	21.9
0.710-0.500	1	56.5	7.5	51.5
0.710-0.500	2.3	86.3	11.5	34.2
0.710-0.500	4.6	131.3	17.5	26.0

5.2.4. Mg⁺² Adsorpsiyonu

5.2.4.1. Farklı Akış Hızlarında Tanecik Boyutunun Etkisi

Sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda kuru şeker pancarı küspesine sulu şerbet içindeki Mg⁺² iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında, 1, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde tanecik boyutunun toplam adsorplanan Mg⁺² miktarı, kolon kapasitesi ve kolon verimi üzerine etkisi, 12.65 mg/L besleme Mg⁺² derişiminde, tanecik boyutu 1.400-0.500 mm aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Farklı akış hızları ve farklı tanecik boyutlarında elde edilen kırılma eğrileri Şekiller 5.15.a, 5.15.b, 5.15.c'de sunulmuştur. Şekillerden Mg^{+2'} iyonlarının kuru şeker pancarı küspesine adsorpsiyonunun sulu şerbetteki diğer iyonların adsorpsiyonundan oldukça farklı olduğu ve C/Co değerlerinin 5.0 değerini geçtiği görülmektedir. Bu durum şeker pancarı küspesindeki Mg⁺² iyonlarının sulu şerbet çalışma koşulları olan pH 9 ve 50^oC sıcaklıkta desorbe olup giren besleme Mg⁺² iyonlarına eklenerek C/Co değerini 1.0'in üzerine çıkarmasıyla açıklanabilir. Tüm çalışılan tanecik boyut aralıklarında belli bir süre sonra

kolondan geçen Mg⁺² iyonlarının tekrar adsorplanmaya başladığı yine aynı şekillerden görülmektedir. Her üç şekil de tanecik çapının artmasıyla desorbe olan Mg⁺² iyonlarının miktarının arttığını göstermektedir.



Şekil 5.15.a. Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=1 ml/dk akış hızında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.15.b. Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=2.3 ml/dk akış hızında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.15.c. Mg⁺² adsorpsiyonunda Q=4.6 ml/dk akış hızında, farklı tanecik boyut aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri

5.2.4.2. Farklı Tanecik Boyutlarında Akış Hızının Etkisi

Çalışılan her bir tanecik boyut aralığında besleme akış hızının sulu şerbet içindeki melas yapıcı Mg⁺² iyonlarının kurutulmuş küspeye adsorpsiyonu üzerine etkisi 1.0, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde araştırılmış ve farklı tanecik boyutl aralıklarında elde edilen kırılma eğrileri Şekil 5.16.a, 5.16.b, 5.16.c, 5.16.d ve 5.16.e'de sunulmuştur. Şekillerden tanecik boyut aralığı davranışına benzer şekilde akış hızına bağlı olarak C/Co değerlerinin 1.0 değerinin oldukça üzerine çıktığı görülmektedir. Tüm çalışılan akış hızlarında belli bir süre sonra kolondan geçen Mg⁺² iyonlarının tekrar adsorplanmaya başladığı yine aynı şekillerden görülmektedir. Tüm şekillerden en düşük akış hızında adsorplanan Mg⁺² iyon miktarının daha yüksek olduğu göstermektedir.



Şekil 5.16.a. d_{P1}=1.400-1.250 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış hızlarında Mg^{+2} için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.16.b. d_{P2}=1.250-1.000 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış hızlarında Mg^{+2} için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.16.c. d_{P3} =1.000-0.800 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.16.d. d_{P4} =0.800-0.710 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri



Şekil 5.16.e. d_{P5} =0.710-0.500 mm tanecik boyut aralığında ve farklı akış hızlarında Mg⁺² için elde edilen kırılma eğrileri

6. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Bu tez çalışmasında ham şerbet ve sulu şerbette bulunan ve melas yapıcı özelliği olan Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının kuru şeker pancarı küspesine çok bileşenli adsorpsiyonu sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda incelenmiştir. Şeker fabrikalarındaki mevcut proses değerleri göz önüne alındığından ham şerbet çalışmaları 283 mg/L Na⁺, 1023.65 mg/L K⁺, 283.5 mg/L, Mg⁺² ve 232.75 mg/L Ca⁺² içeren ham şerbet besleme çözeltisiyle 37^oC'da ve 5.8-6.0 pH aralığında; sulu şerbet çalışmaları ise 377.24 mg/L Na⁺, 997.65 mg/L K⁺, 12.65 mg/L Mg⁺² ve 195.9 mg/L Ca⁺² içeren sulu şerbet besleme çözeltisiyle 50^oC'da ve 9.0-9.2 pH aralığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar hem ham hem de sulu şerbet için 3 farklı akış hızında ve her bir akış hızında 5 farklı tanecik boyutuyla gerçekleştirilmiştir. Her bir katyonun belli akış hızı-belli tanecik boyut aralığı çalışmasından elde edilen kırılma eğrisi verilerinden yararlanarak o sisteme ait kolon kapasitesi ve verim değerleri belirlenmiştir.

Ham ve sulu şerbet çalışmaları akış hızı 1.0, 2.3 ve 4.6 ml/dk değerlerinde, tanecik boyut aralığı d_{P1} =1.400-1.250 mm, d_{P2} =1.250-1.000 mm, d_{P3} =1.000-0.800 mm, d_{P4} =0.800-0.710 mm ve d_{P5} =0.710-0.500 mm seçilerek gerçekleştirilmiştir. Çizelgeler 6.1' ve 6.2'de ham ve sulu şerbetlerde çalışılan bütün akış hızlarında ve tanecik boyut aralıklarında tüm katyonlar için elde edilen kolon verimlilik değerleri karşılaştırılmıştır. Ham şerbet çalışmaları tüm katyonlar için çalışılan bütün akış hızlarında tanecik boyutu azaldıkça kolon verimliliğinin arttığını; Ca⁺² iyonları hariç diğer iyonlar için tüm boyut aralıklarında akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla kolon verimliliğinin arttığını, Ca⁺² iyonları için ise 1.0 ml/dk akış hızında en yüksek kolon verimliliğinin elde edildiğini göstermiştir. Sulu şerbet çalışmalarından ise yine tüm katyonlar için çalışılan bütün akış hızlarında tanecik boyutu azaldıkça kolon verimliliğinin arttığı; akış hızı arttıkça ise kolon verimliliğinin azaldığı gözlenmiştir. Çizelgelerden genel olarak Ca⁺² iyonlarının ham şerbet adsorpsiyonunun sulu şerbet adsorpsiyonundan daha verimli olduğu gözlenmektedir. Sulu şerbetten K⁺ adsorpsiyonu genel olarak ham şerbetten daha yüksek bir kolon verimine sahiptir. 2.3 ml/dk akış hızında Na⁺ adsorpsiyonu ham şerbette sulu şerbet oranla daha yüksek bir kolon verimi gösterirken, 1.0 ve 4.6 ml/dk akış

hızlarında sulu şerbette ham şerbete göre daha yüksek bir kolon verimine sahiptir. Yine çizelgelerden Na⁺ iyonlarının her iki şerbette de en düşük verimle adsorplandığı görülmektedir.

Q (ml/dk)	dP (mm)	% P (Na⁺)	% P (K⁺)	% P (Ca ⁺²)	% P (Mg ⁺²)
1	1.400-1.250	13.3	18.1	46.0	13.2
1	1.250-1.000	16.1	20.7	46.6	19.4
1	1.000-0.800	17.5	22.4	52.4	19.8
1	0.800-0.710	18.9	24.5	54.7	20.8
1	0.710-0.500	26.5	27.2	55.8	27.4
2.3	1.400-1.250	20.4	17.5	29.5	23.2
2.3	1.250-1.000	22.6	22.9	30.5	25.0
2.3	1.000-0.800	23.9	24.2	41.1	26.7
2.3	0.800-0.710	24.5	26.7	44.5	27.5
2.3	0.710-0.500	27.2	31.1	51.0	32.6
4.6	1.400-1.250	5.8	4.3	41.2	6.4
4.6	1.250-1.000	5.4	4.9	45.5	10.1
4.6	1.000-0.800	6.2	7.0	45.9	10.3
4.6	0.800-0.710	7.4	7.5	46.8	11.0
4.6	0.710-0.500	8.4	5.9	52.7	16.9

Çizelge 6.1. Ham şerbette çalışılan bütün akış hızlarında ve tanecik boyut aralıklarında tüm katyonlar için elde edilen kolon verimlilik değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 6.1.a, 6.1.b, 6.1.c ve 6.2.a, 6.2.b ve 6.2.c'de d_{P5}=0.710-0.500 mm boyut aralığına sahip taneciklerle 1.0, 2.3 ve 4.6 ml/dk akış hızı değerlerinde elde edilen şerbet içindeki tüm katyonlara ait kırılma eğrileri sunulmuştur. Elde edilen tüm kırılma eğrileri genel olarak oldukça diktir. Bu da küspenin tüm iyonlar için kolon kapasitesinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Yine eğrilerden kurutulmuş küspenin tüm akış hızlarında hem ham hem de sulu şerbette Ca⁺² iyonlarını en yüksek kapasiteyle adsorpladığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 6.2'den sulu şerbette çalışılan tüm akış hızlarında diğer katyonlardan farklı olarak Mg⁺² iyonlarının adsorplanmadan desorplandığı görülmektedir.

Q (ml/dk)	dP (mm)	% P (Na⁺)	% P (K⁺)	% P (Ca ⁺²)	% P (Mg ⁺²)
1	1.400-1.250	14.6	25.7	33.3	-
1	1.250-1.000	16.6	27.6	42.0	-
1	1.000-0.800	20.5	28.9	42.8	-
1	0.800-0.710	20.5	35.9	50.1	-
1	0.710-0.500	21.2	36.4	51.5	-
2.3	1.400-1.250	11.9	18.9	21.9	-
2.3	1.250-1.000	13.1	20.6	22.8	-
2.3	1.000-0.800	14.7	23.4	24.7	-
2.3	0.800-0.710	16.7	25.7	32.8	-
2.3	0.710-0.500	20.4	29.1	34.2	-
4.6	1.400-1.250	10.0	13.4	10.5	-
4.6	1.250-1.000	9.0	14.2	11.4	-
4.6	1.000-0.800	8.3	18.9	21.0	-
4.6	0.800-0.710	12.7	20.5	21.9	-
4.6	0.710-0.500	12.8	19.7	26.0	-

Çizelge 6.2. Sulu şerbette çalışılan bütün akış hızlarında ve tanecik boyut aralıklarında tüm katyonlar için elde edilen kolon verimlilik değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 6.1.a. Ham şerbette, d_{P5} =0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 1.0 ml/dk akış hızında elde edilen şerbet içindeki tüm katyonlara ait kırılma eğrileri



Şekil 6.1.b. Ham şerbette, d_{P5} =0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 2.3 ml/dk akış hızında elde edilen şerbet içindeki tüm katyonlara ait kırılma eğrileri



Şekil 6.1.c. Ham şerbette, d_{P5} =0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 4.6 ml/dk akış hızında elde edilen şerbet içindeki tüm katyonlara ait kırılma eğrileri



Şekil 6.2.a. Sulu şerbette, d_{P5} =0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 1.0 ml/dk akış hızında elde edilen şerbet içindeki tüm katyonlara ait kırılma eğrileri



Şekil 6.2.b. Sulu şerbette, d_{P5} =0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 2.3 ml/dk akış hızında elde edilen şerbet içindeki tüm katyonlara ait kırılma eğrileri



Şekil 6.2.c. Sulu şerbette, d_{P5} =0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 4.6 ml/dk akış hızında elde edilen şerbet içindeki tüm katyonlara ait kırılma eğrileri

Kuru şeker pancarı küspesiyle ham ve sulu şerbetle d_{P5}=0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 1.0 ml/dk akış hızında yapılan çalışmada küspenin toplam adsorpladığı Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² iyon eşdeğerlik sayısını bulmak amacıyla her bir iyonun adsorplanan miktarı onun eşdeğer ağırlığına (atom ağırlığı/değerlik) bölünmüş, bulunan değerler toplanmış ve küspenin toplam adsorpsiyon kapasitesi tayin edilmiştir. Çizelge 6.3'de her iki şerbet için küspenin toplam kapasiteleri karşılaştırılmış ve küspenin ham şerbet içindeki tüm metal iyonlarını daha yüksek kapasiteyle tuttuğu gözlenmiştir. Bunda her iki şerbetin pH, sıcaklık, bileşim ve metal iyon derişimlerinin farklılıkları etkili olmaktadır.

Çizelge 6.3. d_{P5}=0.710-0.500 tanecik boyut aralığında ve 1.0 ml/dk akış hızında yapılan çalışmada kuru şeker pancarı küspesinin ham ve sulu şerbetten adsorpladığı toplam Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının meq cinsinden karşılaştırılması

	Ham şerbet	Sulu şerbet	
Katyon	Küspenin	Küspenin	
	adsorpsiyon	adsorpsiyon	
	kapasitesi (meq)	kapasitesi (meq)	
Na⁺	1.8	2.1	
K⁺	4.3	5.6	
Ca ⁺²	3.6	2.8	
Mg ⁺²	3.6	-	
Toplam	13.3	10.5	

İlk defa yapılan bu çalışma ile ham şerbet ve sulu şerbette bulunan ve melas yapıcı özelliği olan Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının kuru şeker pancarı küspesine çok bileşenli adsorpsiyonu sürekli düzende çalışan dolgulu kolonda gerçekleştirilmiştir. Şeker fabrikalarında ham ve sulu şerbet üretimi sürekli olduğundan şerbetlerdeki metal iyonlarının gideriminin de sürekli yapılabilmesi için sürekli düzende çalışan dolgulu kolon seçimi gerekmektedir. Kolonda adsorbent olarak kurutulmuş şeker pancarı küspesi kullanılmıştır. Seker fabrikası atığı olan küspeyle melas olusumunu arttıran katyonların giderimini sağlamak bu endüstri için ekonomik olacaktır. Deneysel verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen kırılma eğrileri küspenin aktif bölgelerinin tanecik yüzeyinde olduğunu, dolayısıyla küspenin tüm iyonlar için adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğunu ve kolonun çok çabuk doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Bunların yanı sıra her iki şerbetin pH, sıcaklık, metal iyon derişimleri değiştirilemediğinden de küspenin adsorpsiyon kapasitesi sınırlı kalmıştır. Ayrıca sulu şerbette küspenin Mg⁺² iyonlarını adsorplamadığı, aksine desorplayarak şerbetteki Mg⁺² derişimini beş katına kadar arttırdığı gözlenmiştir. Bu durumda küspenin sulu şerbetteki melas yapıcı iyonların gideriminde verimli olarak kullanılamayacağı açıktır. Ancak deneysel sonuçlar küspenin ham şerbet içindeki tüm bu iyonların gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir. Kolon içindeki alıkonma süresi kısa tutularak ve seri bağlı kolonlar kullanılarak tüm bu iyonların giderim verimi oldukça arttırılabilir.

7. SONUÇLAR

Ham şerbet çalışmaları tüm katyonlar için çalışılan bütün akış hızlarında tanecik boyutu azaldıkça kolon verimliliğinin arttığını; Ca⁺² iyonları hariç diğer iyonlar için tüm boyut aralıklarında akış hızının 2.3 ml/dk'ya kadar artmasıyla kolon verimliliğinin arttığını, Ca⁺² iyonları için ise 1.0 ml/dk akış hızında en yüksek kolon verimliliğinin elde edildiğini göstermiştir.

Sulu şerbet çalışmalarından, yine tüm katyonlar için çalışılan bütün akış hızlarında tanecik boyutu azaldıkça kolon verimliliğinin arttığı; akış hızı arttıkça ise kolon verimliliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Genel olarak Ca⁺² iyonlarının ham şerbet adsorpsiyonunun sulu şerbet adsorpsiyonundan daha verimli olduğu gözlenmektedir.

Sulu şerbetten K⁺ adsorpsiyonu genel olarak ham şerbetten adsorpsiyonundan daha yüksek bir kolon verimine sahiptir.

2.3 ml/dk akış hızında Na⁺ adsorpsiyonu ham şerbette sulu şerbete oranla daha yüksek bir kolon verimi gösterirken, 1.0 ve 4.6 ml/dk akış hızlarında sulu şerbette ham şerbete göre daha yüksek bir kolon verimine sahiptir.

Na⁺iyonları her iki şerbette de en düşük verimle adsorplanmaktadır.

Küspenin tüm akış hızlarında hem ham hem de sulu şerbette Ca⁺² iyonlarını en yüksek kapasiteyle adsorpladığı görülmektedir.

Sulu şerbette çalışılan tüm akış hızlarında diğer katyonlardan farklı olarak Mg⁺² iyonlarının adsorplanmadan desorplandığı izlenmiştir.

Küspenin ham şerbet içindeki metal iyonlarını daha yüksek kapasiteyle tuttuğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Akırmak, E., 2010, Tarımsal atık şeker pancarı küspesi ile sürekli çalışan dolgulu kolonda tekli ve ikili boyarmadde ve metal gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara

Aksu, Z., 1988, Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella Vulgaris*'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe üniversitesi, Ankara

Aksu, Z., Cagatay, S., Gonen ,F., 2007, Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity, Journal of Hazardous Materials, Vol 143, 1-2, 362-371

Aksu, Z., Isoglu, A, 2006, Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye from aqueous solutions, J. Hazardous Mater., B137, 418-430

Aksu, Z., Isoglu, A., 2007, Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling', Chemical Engineering Journal, Vol 127, 1-3, 177-188

Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., 2002, Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, J. Hazardous Mater., B92, 263-274

Asadi, M., 2007, Beet-Sugar Handbook, Wiley Interscience, USA

Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Wat., Res., 33, 2469-2479

Bubnik, Z., Kadlec, P., Urban, D., Bruhns,, M., 1995, Sugar Technologists Manual, Dr. Albert Bartens, Berlin

Buchholz, K., Tarrach, R., Bliesener, K., 1986, Chemical aspects of mechanical pulp dewatering, Zuckerindustrie, 111, 23-37

Burba, M., Schiweck, H., 1993, The nonsugar and ion balances of thick juice as bases for a quality assessment of sugar beets: Part 2, Zuckerindustrie, 118, 682-691, 921-936

Buttersack, C., Bliesener, k., Footurcheh, F., Buchholz, K., 1992, Anisotropic swelling of cell walls of sugar beet tissue: Influence of ion-exchange and sucrose Int. Sugar Journal, 94, 26-36

Deuel, H.,Hutschneker, K., Solms, J., 1953, Ion exchange properties of isolated tomato fruit cuticular membrane: Exchange capacity, nature of fixed charges and cation selectivity Z. Electrochem., 57, 172-178

Franz, G., 1991, Polysaccharide, Springer, Berlin

Grbic, J., Jevtic-Mucibabic, R., 2010, The effects of nonsucrose compounds on sugar beet molasses exhaustion, Zuckerindustrie, 135, 655-660

Harward, D. O., 1964, Chemisorption, 67-159,60-260, Butterworths, London

Hashem, A., Abdel-Halem, E.S., El-Thlawy, K.F. and Hebeish, A, 2005a, Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls though esterification using citric acid, Adsorp. Sci. Technol., 23, 367-380

Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A., Hussein, D.A., 2005b, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review, Energy Edu. Sci. Technol., 19, 69-86

Hassler, J.W., 1974, Purification with Activated Carbon, 390, Chemical Publishing Co., USA

Ho, Y.S., Mckay, G., 1999, Pseudo-Second order model for sorption processes, Process Biochem., 34, 451-465

Irgatoğlu, T., 2005, Değişik türdeki tekstil boyarmaddelerinin kitine biyosorpsiyonunun dolgulu kolonda incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe üniversitesi, Ankara

IUPAC, 1990, Nomenclature of inorganic chemistry. International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Londra

Mckay, G., Porter, J.F., Prasad, G.R., 1999, The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorptionnon low cost materials, Water Air Soil Pollut., 114, 423-438

Metcallf, L., Eddy, H.P., 1991, Wastewater Engineering, 3 rd. Ed., 48-126, McGraww Hill, N.Y.

Navasiyam, C., Dinesh Kumar, M., Selvi, K., Begum Ashruffunissa, R., Vanathi, T., Yamuna, R.T., 2001, Waste coir pitch a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, Biomass Bioenergy, 21, 477-483

Oğuz, M., 1986, Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayını, No:13, 202, Ankara,

Poel, van der P.W., Schiweck, H, Schwartz, T, 1998, Sugar Technology, Beet and Cane Sugar Manufacture, Berlin

Pollard, S.T.J., Fowler, G.D., Sollars, C. J., Perry, R., 1992, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment, a review, The Science of Total Environment, 116, 31-52

Rombouts, F.,M., Thibault, J., F., 1986, Feruloylated pectic substances from sugar beet pulp, Carbohydr. Res., 154, 177-187

Rombouts, F.,M., Thibault, J., F., 1986, ACS Symposium Series, Nr.310, Amer. Chem. Soc., Washington, 49-60

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara

Schiweck, H., Büsching, L., 1971, Citronensäure- und Raffinosegehalt in Zuckerrübenwurzelkörpern und -blättern während des Wachstums und Füllung der Citronensäure während der Saftreinigung, Zucker, 24, 249-253

Schiweck, H., 1990, Entwicklungen in der Zuckertechnologie, Vortrag Südzucker AG, Schliersee

Schiweck, H., 1991, Zuckerindustrie, Sugar manufacturing in the context of competing beet quality, energy consumption and product uniformity objectives - recent technological developments 116, 793-805

Schiweck, H., Burba, M., 1993, Zuckerindustrie, Estimation of the alkalinity reserves of sugar beet from the ion balance of thick juices 118, 241-246

Schiweck, H., Kozianowski, G., Anderlei, J., Burba, M., 1994, Calculation of the nonsugar mass in thick juice from beet analysis - Proposal of a formula to assess the technical quality of sugar beets ,Zuckerindustrie, 119, 268-282

Schiweck, H., 1995, Zuckerindustrie, Zusammensetzung von Zuckerrübenmelassen, 120, 273-282

Schneider, F., Reinefeld, E., Hoffmann-Walbeck, H.J., Technologie des Zuckers, 2. Auflage, M. & H. Schaper, Hannover, 2-72

Shore, M., Adams, J.A., Broughton, N.W., Bumstead, N., Jones, G.C., 1984, Zuckerindustrie, 109, 215-221

Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 2001, Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet (acid dye) fron aqueous solutions, Waste Manag., 21, 105-110

Tarrach, R., 1985, Zur Kenntnis der Ionenaustausch-Eigen-schaften der Zellwandsubtanz von Zuckerruben, Dissertation TU Braunschweig

Thibault, J.F., Guillon, F., 1990, Proc. Sugar Processing Res. Conf., 21-39

Treybal, R.E., 1980, Mass Transfer Operation, McGraw Hill, Kogakusha LTD., Tokyo

Wallenstein, H.D., Bohn, K., 1963, Säuren in Rüben und Säften"-4. Mitteilung: Die

Änderung des Anionengehaltes während der Fabrikation, Zuckerind, 13, 125-131

Weber, J.R., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, USA

Whitehead, C.C., 1990, Biotin in animal nutrition, Roche Animal Nutrition and Health Basle, 45-46
Valenta, H., Thielecke, K., Buchholz, K., 1990, Investigations on the ammonia balance in a sugar factory, Zuckerindustrie, 115, 1034-1038

Vavrinecz, G., 1965, Atlas der Zuckerkristalle, Berlin

Vavrinecz, G., 1965a, Atlas of sugar crystals, Dr. Albert Bartens, Berlin

Vogel, M., 1991, Alternative utilization of sugar beet pulp, Zuckerindustrie, 116, 266-270