



# MTA Yerbilimleri ve Madencilik Dergisi

<https://www.mta.gov.tr/mtayerbilimleri/>



## İkincil fosfor ve potasyum kaynağı-biyokütle termik santral külleri üzerinde PK ve NPK'lı gübreler üretilebilirlik çalışmaları

Mehmet ÇÖTELİ<sup>a\*</sup> ve D. Serdar KARAHAN<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Başkanlığı, Ankara, Türkiye

<sup>b</sup>Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, Ankara, Türkiye

Araştırma Makalesi

### Anahtar Kelimeler:

Termik santral külü, Kaya fosfat, Tavuk gübresi, Fosfor, Potasyum

### ÖZ

Artan enerji ihtiyacı nedeni ile tavuk ve çiftlik gübreleri, değişik biyokütle yakan termik santralleri son yıllarda hızla çoğalmaya başlamıştır. Küllerinin değerlendirilmesi her zaman dikkat çekici bir konu olmakla birlikte görülmüştür ki; bu küller kimyasal açıdan ikincil fosfor ve potasyum kaynağı olarak tanımlanabilecek yapıdadır. Ülkemizde 2022 de mevcut santrallerden çıkan kül miktarları yaklaşık 600 t/gün civarına ulaşmış olup, bu küllerin mevsimsel yapı değişimi, tarım sektöründe PK'lı ve NPK'lı organik ve inorganik gübreler olarak işlenebilirliği üzerinde çalışılmıştır. Materyallerin kimyasal bileşimi ortalama-maksimum olarak %12,38-19,53 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %12,75-27,00 K<sub>2</sub>O, %6,56-11,50 MgO arasında değişmektedir. Rastgele seçilen bir örnek üzerinde laboratuvarında 0-30-10+10 S+3,5MgO+13CaO bileşiminde bir gübre üretilebilirliği, ayrıca 10-10-10+MgO ve 7-21-9+MgO şeklinde inorganik ve Karadeniz bölgesi şartlarında uygun fındık gübreleme amaçlı 10-6-6, meyve ve sebze yetiştiriciliğinde sıklıkla kullanılabilir 10-10-10+MgO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ve DAP eşdeğeri olarak kullanılabilir organik-mineral gübreler üretilebilmiştir.

Gönderim Tarihi: 10.07.2023

Kabul Tarihi: 02.10.2023

### Keywords:

Power plant ash, Rock phosphate, Chicken manure, Phosphorous, Potassium

### ABSTRACT

Due to the increasing need for energy, thermal power plants burning chicken and farm manures and various biomass have begun to proliferate rapidly in recent years. Although the evaluation of ashes has always been a remarkable issue, it has been seen that; These ashes have a structure that can be defined chemically as a secondary source of phosphorus and potassium. The amount of ash released from existing power plants in our country has reached approximately 600 t/day in 2022, and the seasonal structure change of these ashes and their processability as PK and NPK organic and inorganic fertilizers in the agricultural sector have been studied. The chemical composition of the materials varies between average and maximum 12.38-19.53% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 12.75-27.00% K<sub>2</sub>O, 6.56-11.50% MgO. The feasibility of producing a fertilizer with the composition of 0-30-10+10 S+3.5MgO+13CaO in the laboratory on a randomly selected sample, as well as inorganic fertilizers with the composition of 10-10-10+MgO and 7-21-9+MgO and suitable hazelnut fertilization under the conditions of the Black Sea region. Organomineral fertilizers that can be used as 10-6-6 for agricultural purposes, 10-10-10+MgO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which can be used frequently in fruit and vegetable cultivation, and DAP equivalent have been produced.

Received Date: 10.07.2023

Accepted Date: 02.10.2023

Atf Bilgisi: Çötel, M., Karahan, S. D. 2023. İkincil Fosfor ve Potasyum Kaynağı-Biyokütle Termik Santral Külleri Üzerinde PK ve NPK'lı Gübreler Üretilebilirlik Çalışmaları. MTA Yerbilimleri ve Madencilik Dergisi 4, 1-16.

\*Başvurulacak Yazar: Mehmet ÇÖTELİ, mehmet.coteli@mta.gov.tr

## 1. Giriş

Dünyada olduğu gibi yurdumuzda da nüfus hızla artmakta, insanların yaşam seviyeleri yükselmekte ve dolayısı ile beslenme ve barınma için gerekli olan tarım ürünlerine olan ihtiyaçları da artmaktadır. Tarım sektöründeki büyük üretim potansiyelinden gereğince yararlanmak ve üretimi artırmak için bilim ve teknolojiadaki gelişmeleri yakından takip etmek ve üretim girdilerinin en yaygın ve bilinçli bir şekilde tedarik ve tüketimini gerçekleştirmek gerekmektedir. Söz konusu üretim girdilerinin arasında en önemlilerinden birisi gübredir. Kimyasal gübreler bitki besini olarak tanımlanabilir. İçeriği olan N-NP-NPK ve ayrıca minör Fe, Cu, Zn, Mn gibi çok sayıda element bitki fizyolojisi ve kimyasal açıdan bitki tarafından alınabilir veya başka tanımla suda çözünür formda (tuz) halinde olması istenilir.

Türkiye'nin toplam yıllık gübre gereksinimi; 2.107.698 ton azot (N), 1.400.750 ton fosfor ( $P_2O_5$ ) ve 156.833 ton potasyum ( $K_2O$ )'dur. Ülkemizin birim alanda ortalama yıllık gübre gereksinimi ise 83,7 kg/ha N, 57,3 kg/ha  $P_2O_5$ , 5,70 kg/ha  $K_2O$  olmak üzere toplam bitki besi maddesi (BBM) 146,7 kg/hektardır. 1972 ve 2000 yılları arasında Türkiye'de bir yılda tüketilen ortalama fosforlu gübre ( $P_2O_5$ ) miktarı 217.620 ton ile 784.531 ton arasında değişmiş ve yılda ortalama 540.590 ton, birim alanda 24,6 kg/ha fosforlu gübre ( $P_2O_5$ ) tüketilmiştir. Fosforlu gübre tüketiminin en fazla olduğu yılda bile tüketilmesi gereken fosforlu gübre miktarının ancak %56'sı tüketilmiştir. Dönem içerisinde kullanılan ortalama fosforlu gübre, ihtiyacın ancak %38,6'sını karşılamıştır (Eyüpoğlu, 2002).

Bitkisel üretim için gerekli olan kimyevi gübre kaynaklı fosforun elde edilmesinde yararlanılan tek hammadde kaynağı kaya fosfattır. Gübreler içerisinde fosforlu gübre çeşitlerinin önemli rol oynaması, kaya fosfatın çok aranan bir madde olarak dünya ekonomisinde yerini koruyacağını ve gelecekte daha da artıracığını göstermektedir. Kaya fosfatın esas kullanım alanı gübre sanayiidir. Dünya fosfat üretiminin yaklaşık %75'i gübre sektöründe kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanları ise ecza, deterjan, seramik, plastik, boya, cam, ipek, petrokimya sanayii, metalürji, hayvan yemleri hazırlama işleri

yanında öğütülerek doğrudan doğruya tarımda gübre olarak uygulanması da büyük bir yer işgal etmektedir (Ülgen ve Alkan, 1984).

Bilinen fosfat rezervleri dünya nüfusuna daha birkaç nesil yetecek durumdadır. Fosfat rezervlerinin miktarı fosfat kayası satış fiyat ve ulaşılan teknolojik düzey ile çok yakından ilgilidir. Düşük tenörlü fosfatların zenginleştirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi durumunda rezerv konusunda dünyada hiçbir problem olmayacağı görülmektedir. Bu arada zengin tenörlü cevherlerin tüketilmesinden dolayı meydana gelen açığı kapatmak için fosfat endüstrisi %10-15  $P_2O_5$  tenörüne sahip yüksek karbonatlı cevherleri işlemek üzere şimdiden teknoloji geliştirme çabaları içindedir. Özellikle ülkemiz fosfor ve potas kaynakları incelendiğinde fosfor ve potasyum açısından eksiklik olduğu yukarıda bahsedilen bu malzemelerin doğal tüm mevcut fosfor yataklarından daha fazla önem arz ettiği gözükmektedir (DPT, 2008).

Türkiye'de kimyasal gübre sektörü %90'ın üzerinde dışa bağımlıdır. 2017 yılında 6,3 milyon ton olan kimyasal gübre tüketiminin %85'i (5,4 milyon ton) ithal edilmiş ve ithalat miktarı 2005 yılına göre %44 artmıştır. İthalatın yaklaşık %74'ünü, GTIP 3102 grubunu oluşturan azotlu mineral ve kimyasal diğer gübreler oluşturmaktadır. Türkiye azotu; Çin, Mısır, Rusya ve İran'dan, fosforu; Kuzey Afrika'dan, potasyumu ise AB ülkelerinden ithal etmektedir (Eroğlu ve Şahiner,2020).

Tükettiğimiz gübrelerin yaklaşık 1/3'ünü ve gübre hammaddelerinin yaklaşık %95'ini ithal etmemiz nedeniyle gübre fiyatları döviz kurlarına bağlıdır. Taban ve nitratlü gübrelerde katkı maddesi olarak kullanılan kireç taşı, kil ve dolomit haricinde gübre üretiminde kullanılan girdiler tamamen ithal edilmektedir.

Unutmamak gerekir ki kullanılan gübre miktarının düşmesi birim alandan alınan verimin de düşmesine neden olacaktır. Ülkemizde toprak ve bitki için gerekli olan azot, fosfor ve potasyum miktarlarının ülke olarak sadece yarısını kullanmaktayız. Ülkemizde 2022 yılında gübre ithalat gideri 2,7 milyar \$, ihracat ise 682 milyon \$ civarındadır (Çizelge 1).

Çizelge 1- Türkiye gübre ihracat ve ithalatı (TÜİK, 2023).

YIL	KOD	Madde adı	İhracat Bin (\$)	İthalat Bin (\$)
2018	3102	Azotlu mineral ve kimyasal gübreler	105.477	756.867
	3103	Fosfatlı mineral veya kimyasal gübreler	13.363	9.420
	3104	Potashlı mineral veya kimyasal gübreler	2.027	75.595
	3105	NP veya NPK'lı mineral ve kimyasal gübreler	126.414	365.685
			<b>TOPLAM</b>	<b>247.281</b>
2019	3102	Azotlu mineral ve kimyasal gübreler	152.139	820.651
	3103	Fosfatlı mineral veya kimyasal gübreler	0.611	2.480
	3104	Potashlı mineral veya kimyasal gübreler	13.962	73.954
	3105	NP veya NPK'lı mineral ve kimyasal gübreler	131.241	427.986
			<b>TOPLAM</b>	<b>297.953</b>
2020	3102	Azotlu mineral ve kimyasal gübreler	122.503	725.876
	3103	Fosfatlı mineral veya kimyasal gübreler	198	8.411
	3104	Potashlı mineral veya kimyasal gübreler	9.194	84.749
	3105	NP veya NPK'lı mineral ve kimyasal gübreler	151.457	293.289
			<b>TOPLAM</b>	<b>283.351</b>
2021	3102	Azotlu mineral ve kimyasal gübreler	17.322	1.381.811
	3103	Fosfatlı mineral veya kimyasal gübreler	1.579	7.223
	3104	Potashlı mineral veya kimyasal gübreler	12.240	92.036
	3105	NP veya NPK'lı mineral ve kimyasal gübreler	204.430	449.473
			<b>TOPLAM</b>	<b>235.571</b>
2022	3102	Azotlu mineral ve kimyasal gübreler	353.858	1.979.401
	3103	Fosfatlı mineral veya kimyasal gübreler	2.727	5.132
	3104	Potashlı mineral veya kimyasal gübreler	25.427	138.725
	3105	NP veya NPK'lı mineral ve kimyasal gübreler	300.092	576.891
			<b>TOPLAM</b>	<b>682.104</b>

Dünya nüfusunun artışı, teknolojik gelişmeler ve insanların yaşam standartlarının artmasına bağlı olarak kişi başına düşen enerji tüketimi de her geçen gün artmaktadır. Buna bağlı olarak da yanabilen ve enerji değeri olan her çeşit materyalden enerji eldesi arayışları devam etmektedir. Bunlardan bir kısmı küçükbaş ve büyükbaş hayvan çiftlik atıkları olup özellikle tavuk çiftlik altlıkları, çevresel zararı devletin atık bertarafına teşviki nedeni ile minimum maliyette temin edilebilmektedir.

Bu atıklar, tavuk çiftlik çıktısı gübrenin zeminde talaş ile toplanması nedeni ile talaşlı tavuk altlığı olarak özellikle yumurta ve etlik tavuk üretiminin yapıldığı bölgelerde çok büyük tonajlara ulaşmıştır (Çizelge 2). İşlenmemiş tavuk altlığı patojenik mikro organizmalar ve bunun sonucu oluşan ağır koku nedeni ile kesinlikle bertaraf edilmesi gereken bir

materyaldir. C/N oranlarının dengesizliği, patojenik kirlilik, selülozik yapının fazlalığı nedeni ile bu malzemeler kolaylıkla kompostlaştırılmaz yapıda olup, her ne kadar kısmen tarımda tavuk gübresi olarak kullanılmakta ise de nem, koku ve patojenik yapının artması ve granüllerin bozunması nedeni ile yeterli pazar bulamamıştır. Sadece biyokütle yakan ızgaralı veya akışkan yataklı santrallerde doğrudan veya pelet halde veya başka yakıtlar ile karıştırılarak enerji amaçlı kullanılmaktadır.

Özbek vd. (2022)'de bu tür gübrelere kompostlaştırılması için özel reaktör şartlarının gerektiğini yaptıkları çalışmada ortaya koymuşlardır.

Bu santraller Bolu, Sakarya, Konya, Manisa yöresinde tavuk ve yumurta çiftlikleri etrafında yer almaktadır. Ortalama olarak bir kümes hayvanının

22 kg/yıl dışkı ürettiği kabul edilir ise bir yılda 10 milyon üzerinde tavuktan gübre ortaya çıkacağından, bu da 1 milyon ton civarında santral külüne eşdeğerdir. Bu termik santrallerden 2022 yılı sonlarında kül üretimi 600 ton/gün'e ulaşmıştır. Ayrıca atık çamur yakan Bursa BUSKİ termik santral çıktısı da benzer bileşimdedir (Şekil 1). 2023 Mart dönemi için bu santrallerde oluşan atık miktarı 1.000 ton/gün olarak kabul edilebilir. Sektörün yapısı nedeni ile bu rakamın ileride daha da artacak olması büyük bir olasılıktır.

Çizelge 2- 12 adet tavuk kümesaltlığı atıklarının analiz sonuçlarının ortalaması (López Mosquera, M. E., vd. 2008).

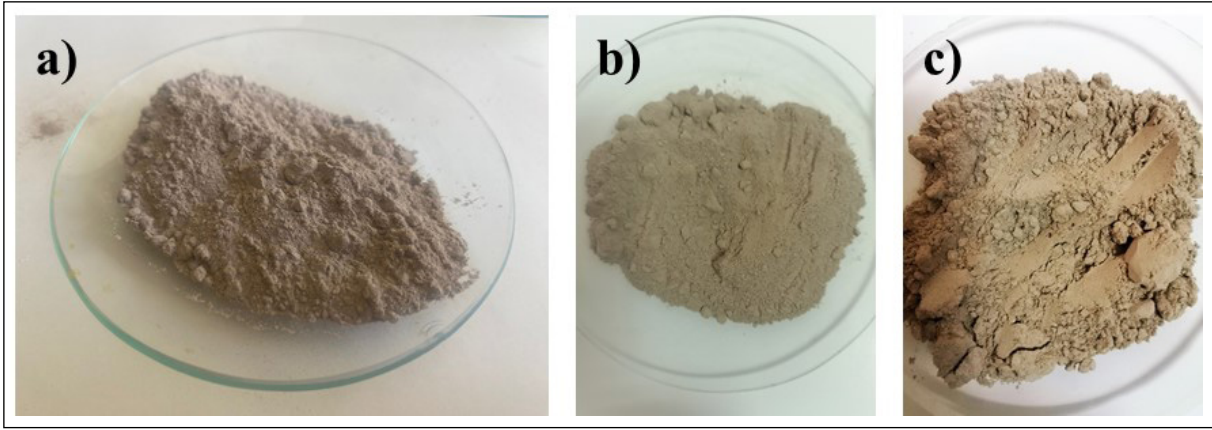
	Ortalama	Ölçüm aralığı
Nem %	26	19,5-30,6
Kül %	18	8,9-54,4
Elek. İlet. dS/m	9,9	6,3-8,4
pH (1/10)	8,5	29,3-38,8
Organik C %	38,2	29,3-38,8
Toplam N %	6,5 ± 0,6	2,6-5,3
C/N oranı	6,0	6,4-11,8
Amonyak N %	0,5	0,3-1,0
Nitrat N %	0,3	0,005-0,1
Organik N %	5,4	0,3-1,1
Üre N %	0,2	0,7-1,1
P %	1,7	0,60-3,9
K %	2,8	0,7-5,2
Ca %	2,0	0,8-6,1
Mg %	0,7	0,2-0,9
S %	0,5	0,2-0,8
Na %	1,60	0,70
Fe ppm	737,6	529-2982
Mn ppm	349,6	125-667
B ppm	20,1	23-125
Cu ppm	71,3	22,7-1003
Zn ppm	261,2	54-680
Cd ppm	1,5	2,45
Ni ppm	<0,1	7,6-181,5
Pb ppm	<0,1	14,6-55
Cr ppm	27,3	8,5
<i>Submonella spp</i>	0	Absent in 25 g
Faecal streptococci	72 E6	CFU g <sup>-1</sup>
Toplam terobacteria	10E3	CFU g <sup>-1</sup>

Mevcut kül yapısı kimyasal olarak; kesinlikle ekonomik olabilecek ikincil potasyum ve fosfor kaynağı olarak kabul edilebilecek atıklardır. Yapılan detaylı analizlerde bu örneklerde ilginç bir şekilde ağır metal kirliliği olmadığı, 100 mikron altında toz halinde olması, kırma öğütme gibi fiziksel işlem gerektirmemesi, dolayısı ile enerji maliyetinin daha düşük olması, kaya fosfat yataklarına göre büyük önem arz edebileceği görülmüştür. Ayrıca malzemeye kolay ulaşım, kaya fosfatta olan fosforlu bileşiklerin olmaması çevre ve korozyon açısından, içerdikleri potasyumun tamamen suda çözünür formda olması nedeni ile potasyumlu gübre olarak meyve, sebze ve üzüm bağlarında hiçbir işlem görmeden kullanılabilirliği konuyu daha da önemli hale getirmektedir.

Bu tür malzemeler sınıflandırılması kömür kökenli santral külleri statüsü ile aynı kod ile yapıyor olsa da içerdikleri yüksek potasyum ve fosfor içeriği nedeni ile tarım ve madencilik açısından son derece önemli olup bu atık küllerin ekonomik bir kıymeti olup endüstriye kazandırılması önemlidir. Bu termik santrallerin hammadde kaynakları ağırlıklı olarak orman atıkları, tarımsal atıklar, kanalizasyon atıkları, endüstriyel atıklar, hayvansal atıklar, evsel atıklar olmakla birlikte bazen tek hammadde kaynaklı bazen de belirli oranlarda karıştırılıp peletlenerek santrale yakıt olarak beslenmektedir. Fakat tarımsal atıklardan çevresel sorunu en büyük olan tavuk – yumurta çiftlik ve atıkları, devletin de atık bertarafını teşvik etmesi ve ucuza temin nedenleri ile özellikle Bolu, Sakarya, Konya, Manisa gibi bölgelerimizde enerji amaçlı kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle AB ve ABD'de sadece fermantasyon, gazlaştırma, biyodizel ve tavuk gübresi olarak değerlendirilmektedir.

Ortalama olarak bir kümes hayvanı 22 kg/yıl dışkı üretmektedir. Bu hesapla gelişmiş tavukçuluk sektörümüzü dikkate aldığımızda atık ürün olarak Türkiye'de yılda 10 milyon ton civarlarında kanatlı dışkısı oluşmakta ve bu da çevre sorunları yaratmaktadır.

Bu durum termik santral atıklarının değerlendirilmesi açısından ülkemiz için yeni bir konudur. Günlük 1.000 tonluk üretim (toz halde) ve



Şekil 1- Farklı kaynaklardan temin edilen biyokütle santral külleri a) Sakarya, b) Manisa ve c) Bursa örnekleri.

bunun da zaman içerisinde artacak olması ülkemizin fosfor ve potas sorununu çözmeye katkı sağlaması bakımından önemlidir. Ayrıca mevcut kaynaklar tam değerlendirildiğinde 100-200 milyon dolar aralığında fosforlu ve potasyumlu gübre ithalatını azaltma potansiyeli de mevcuttur.

## 2. Genel Bakış

### 2.1. Literatür Özeti

Bhalla vd. (2019 ve 2022)'de tavuk çiftlik altlıklarının işlenmesi yolunda biyoteknolojik bir metot geliştirmişlerdir. Öncelikle sitrik asit ile materyalin pH'ını 5-7 aralığına çekerek hem azot kaybı hem de patojenik mikroorganizmalardan kaynaklı pis kokunun ortadan kaybolmasını sağlamışlardır. Aerobik havalandırma ile hem fermentasyon hem de kötü kokulardan uzaklaşma ayrıca termofilik bakterilerin üremesi sağlanmıştır. Nem oranı %70'ler civarındır. Bu ürün santrifüjlenerek katı ürün gübre olarak paketlenmek üzere ayrılır. Nem oranı %12'den daha düşüktür. Diğer sıvı kısım ise 2 aşamalı aerobik fermentasyona tabi tutulur. Çıkan ürün termal sterilizasyona tabi tutularak sterilize edilir. Sonrasında 2 ayrı kimyasal ilavesi ile sıvı kısım çok özel yapısı ve içeriği nedeni ile kullanıma sunulur. Sıvı organik gübre olarak ta kullanılır. Aynı araştırmacılar 2022'de yaptıkları çalışmada sıvı ürün içerisinde yer alan sayısız kimyasal bileşen, aminoasitler, bitki gelişim düzenleyici kimyasallar vs. analiz ederek sınıflandırılmıştır. Bitki besleme sıvısı olarak önem arz etmektedirler.

Millsaps vd. (2021)'de tavuk kümesleri çıktısı ürünlerden fosforlu gübreler üretimi için  $H_3PO_4$  ile asitleme ve nihai ürünün toplam ve suda erir  $P_2O_5$  miktarını belirleyerek aynı zamanda granülasyon işlemini de kapsayacak ortak çalışma ile gerekli  $H_3PO_4$  oranını tespit etmiştir. En ideal çalışmada 100 kg kül başına 0,6 kmol  $H_3PO_4$  bulunmuştur. Fakat reaksiyon süresi çok kısa olup maksimum 4 dk içerisinde pasta halindeki materyalin hemen granülleme işlemine başlanması gerektiği belirtilmiştir.

Kütük (2023)'de sadece Bolu ilinde 300.000 ton/yıl'dan fazla üretilen tavuk çiftlik altlıklarının biriktiğini, benzer yapıdaki materyalin ülke genelinde ise 1.000.000 ton/yıla yakın olduğunu, bunların değerlendirilmesi amacı ile kompostlaşma çalışması yapılması gerektiğini belirtmiştir.

Nunn vd. (1954)'de yaptıkları çalışmada 100 lb kaya fosfat üzerine  $H_2SO_4$  ilavesi ile kaya fosfat içeriğindeki  $P_2O_5$ 'nin ne oranda suya geçtiğini ölçümlenmiştir. 100 lb kaya fosfat başına 65 lb, %100'lük  $H_2SO_4$  ilavesi ile 3 hafta sonunda %94,7 suda çözünür/toplam  $P_2O_5$  oranına ulaşabilmiştir.

Dünya kaya fosfat üretiminin %70'inin 4 ülke, %93'ünün ise 12 ülke tarafından karşılandığı, bu nedenle sektörde hammadde açısından dünyada kısmi bir tekelleşmenin olduğu bildirilmektedir (MEW, 2000; US Bureau of Mines, 2001).

Fosfat cevherinin ticaretinde aranan en önemli özellik cevherin  $P_2O_5$  içeriğidir. Dünya ortalamasında

$P_2O_5$  içeriği %29-38 arasında, CaO içeriği ise %46-54 civarındadır. Fosfat cevherinin tane iriliğinin de cevher satışında önemli yeri vardır. Tane iriliğinin homojenliği ve %90'ının 149 mikron elekten geçmesi istenilmektedir. Fosfatlı gübre üreten fabrikalarda kullanılan fosfat cevherinin en az %26  $P_2O_5$  içermesi gerekmektedir (Ülgen ve Alkan, 1984).

Genelde fosfat kayaları önemli oranlarda çevre kirliliğine yol açan kadmiyum (Cd), krom (Cr), civa (Hg), ve kurşun (Pb) gibi ağır metaller ile uranyum (U) gibi radyoaktif elementleri de ihtiva edebilirler. Bunlar ise insan ve hayvan sağlığı için tehlikelidirler. Tehlikeli elementler içerisinde kadmiyum genellikle öne çıkan elementtir (Khomplekou ve Tabatabai, 1994).

Asitlendirme ile tarımda direkt kullanım amaçlı olarak Ohio'da Mc Lean vd. (1952) tarafından büyük kısmı serada olmak üzere yapılan araştırmalarda, fosfat kayası toprağa uygulanmadan önce kısmen asitlendirilmiş veya çeşitli oranlarda normal süper fosfat-fosfat kayası ile karıştırılmıştır. Kısmen asitlendirilmiş ve ince öğütülmüş fosfat kayasından genel olarak iyi neticeler alınmıştır.

Genellikle fosfat kayası içerisinde yer alan  $P_2O_5$ 'in suda çözünür hale, dolayısı ile bitkiye yararlı hale

getirilmesinin temeli, asitler ile muamele edilmesi şeklindedir. Ancak deneysel olarak bu amaçlı asit ihtiyacı tespit edilmekle birlikte bazı deneye dayalı formüller geliştirilmiştir. Asitlendirme etkinliği açısından (H iyon verme kapasitesine göre, mol eşdeğeri olarak)  $HNO_3=1/2H_2SO_4=1/3H_3PO_4$  şeklinde sunulabilir (Ülkü, 1980).

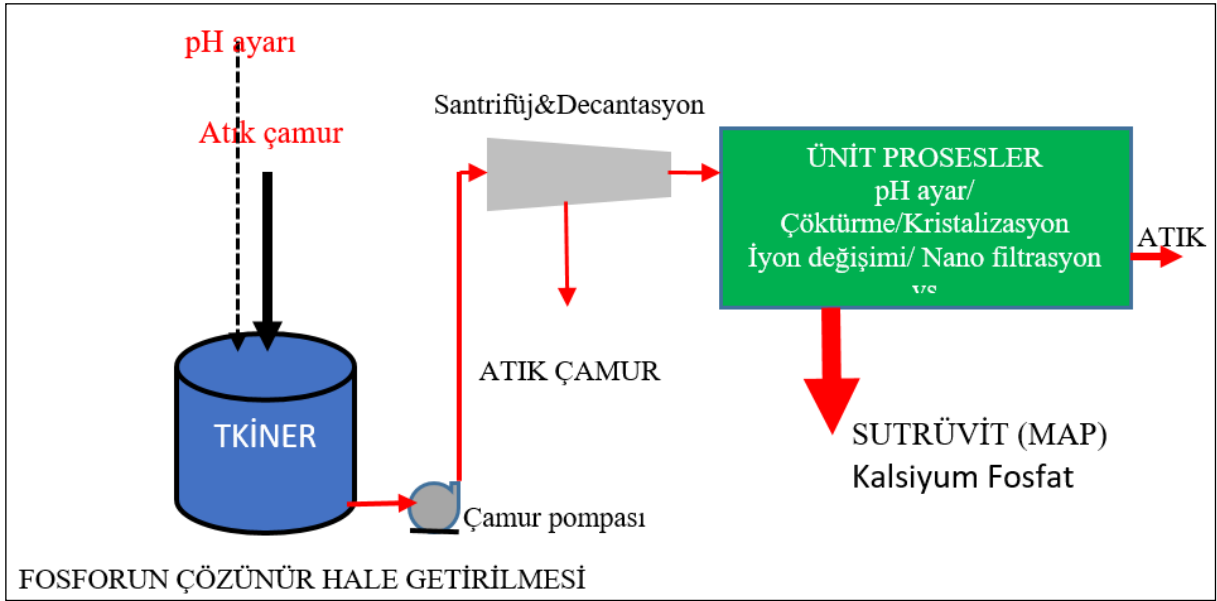
Langeveld (2019)'da gübrelerde fosfor kazanımı amacı ile değişik materyaller üzerinde çalışma yapmıştır. 4 adet aktif çamur külü, 1 adet odun külü ve karşılaştırma amaçlı olarak 1 adet fosfat kayası ve et kemik unu örnekleri üzerinde çalışmıştır (Çizelge 3).

Gökhan vd. (2008) uçucu küllerin endüstride kullanım alanlarını açıklamışlardır. 16 milyon tona kadar çıkan santral çıktısı küllerin genel kullanım alanları yaygın olarak; inşaat sektöründe, çimento ve beton üretiminde, gaz beton ve tuğla üretimi, zemin ve yol stabilizasyonu uygulamaları, hafif agrega üretimi vb. olduğunu belirtmişlerdir.

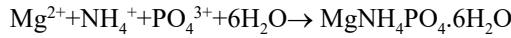
Marti vd. (2010)'de atık su arıtım tesislerinde suda çözünür halde  $Mg^{2+}$  ve  $PO_4^{3-}$  var ise  $NH_4^+$  ilavesi ile Struvite eldesinin mümkün olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 2).

Çizelge 3- Dört farklı atık çamur külü, et-kemik unu külü, odun külü ve kaya fosfat örneklerinin analiz sonuçları (Langeveld, 2019).

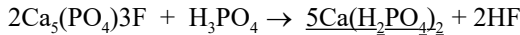
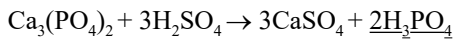
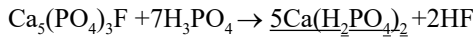
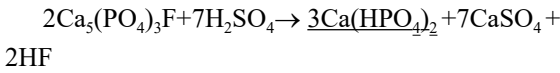
Toplam wt %	SSA1	SSA2	SSA3	SSA4	Et-Kemik unu külü MBMA	Odun Külü	Kaya Fosfat
$P_2O_5$	15,20	20,44	18,90	17,80	25,50	4,80	30,96
CaO	18,80	20,59	11,50	18,60	37,40	13,50	47,50
SO <sub>4</sub>	5,30	4,50	1,60	3,00	6,40	6,20	2,70
K <sub>2</sub> O	1,30	1,66	0,80	1,20	2,20	14,80	0,70
MgO	2,30	2,74	1,19	2,90	0,99	8,10	0,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,28	9,39	9,44	9,20	1,74	12,90	0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,08	5,82	3,05	5,60	0,99	9,50	0,17
ppm	SSA1	SSA2	SSA3	SSA4	MBMA	Odun Külü	Kaya fosfat
As	20,1	19,9	9,40	9,0	8,1	0,40	17,80
Cd	2,1	1,0	2,20	<0,1	1,70	<0,20	25,90
Cr	115,5	124,5	25,0	79,50	18,10	1,0	53,0
Cu	760,3	1146,0	404,0	749,60	365,0	1,50	13,50
Ni	44,60	49,6	17,80	37,70	7,80	1,1	30,70
Mn	871,6	825,5	3070,0	719,40	207,0	11,70	6,70
Pb	273,0	254,0	157,6	84,40	82,40	2,20	<0,10
Zn	3053,0	2139,0	876,0	1624,0	209,0	-	260,2



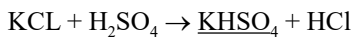
Şekil 2- Atık çamur küllünden fosfor kazanımı.



Bu ürün (N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O) şeklinde tanımlama ile 3-20-0+10 MgO olarak tanımlanabilecek ticari bir gübredir.

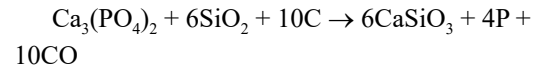


Atık çamur külleri üzerinden halen pilot ölçekte Amsterdam'da %7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva eden materyalden asitlendirme ile 10-14 ton/gün kapasitede pilot çalışmalar devam etmekte olup; PK'lı gübreler üretimi öne çıkmıştır. Granülasyon işlemi 10°C'nin üzerinde yapılmakta olup Schultz vd. (2000)'de belirtildiği gibi dikkatli çalışma önerilmekte; granülasyon esnasında Cl ihtiva eden potaslı bileşiklerden ortama HCl çıkışı olduğundan dikkatli çalışmayı gerektirmektedir.



Ayrıca ilgili firma 2016'da atık çamur küllerinde yer alan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'i kazanıp yüksek saflıkta P<sub>4</sub> veya H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

eldesi için bir patent almışlar, patent atık çamur küllerinin 1300°C'ler civarına çıkarılması sonucu uçucu gaz faza geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + O<sub>2</sub> + CO karışımında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kazanıp işlemeyi düşünmektedir. Cüruf ise sıvı olarak alt üniteden alınacaktır. Planlanan kapasite 400.000 t/yıl olup, Terneuzende pilot ölçekte test yapılmakta (yaklaşık 20 milyon avro), ilk ticari ünitenin ise Almanya Bitterfeld'de yapımı düşünülmektedir. Süreç RECOPHOS adı ile literatüre girmiştir. Fosfor üretimi için fosfor kayası, kok ve kuvars fırında ergitilir. Bu işlem elektrik ark ocağında 1200-1500°C'de gerçekleştirilir. Reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir (Franz vd., 2008).



Millsap vd. (2021)'de asitlendirme ve granülleşme aşamalarını birlikte test etmişlerdir. 45,36 kg kül öncelikle döner tambur granül makinasına ilave edilmiş, daha sonra yavaş yavaş 14,56 kg %75'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%32 %75'lik asit) ilave edilmiştir. Granülleşme oluşmaya başlamıştır. Üretim TSP üretim yöntemine yakındır. Yaptıkları çalışmada; %75'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmış olup, Granül boyutu (mm)=-18.35+0.75 x % Asitlendirme şeklinde ampirik bir formülasyon geliştirmişlerdir. Materyal içerisinde yer alan Al, Fe, Mg bileşiklerinin fazlalığı yüksek asit sarfiyatına sebep olmaktadır. Üretilen granüller

endüstri standartlarını karşılayacak şekilde TSP'ye benzer çikmiştir.

Krishnamurthi vd. (1995)'te odunun yanması sonucu oluşan küllerin potasyumca ( $K_2CO_3$  formunda) zengin olduğunu asitli topraklarda pH'ın düzeltilmesinde faydalı olduğunu belirtmiştir. Ayrıca KCl üzerinden  $K_2SO_4$  üretimi olan Mannheim sürecini açıklamıştır. Bu süreç KCl'nin  $H_2SO_4$  ile tepkime verip  $KHSO_4$  ve KCl fazlası ile de  $K_2SO_4$  eldesi gaz olarak da HCl kazanıldığı %50  $K_2O$  ihtiva eden bir süreçtir. Schuldz vd. (2000)'de doğal kompleks tuzlardan kainite ( $KCl.MgSO_4.3H_2O$ ) ve langbeinite ( $K_2SO_4.2MgSO_4$ ) ve carplantian poly mineral cevherlerinden potasyumlu gübre eldesi açıklanmıştır. Süreçde Kainite liç edilerek schonit ( $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$ ) formuna gelir ve  $MgCl_2$  ayrılır. Schonitin ise aynı şekilde liç ile  $K_2SO_4$  ve  $MgSO_4$  olarak ayrıldığı belirtilmiştir.

Becker (1989), Gowarikar vd. (2008) ve Regard vd. (1991)'de konsantr kaya fosfattan fosforik asit, SSP (Süper Fosfat) ve TSP üretiminin kimyasal teknolojik temellerini uygulama, süreçler ve farklılıklarını ortaya koymuştur.

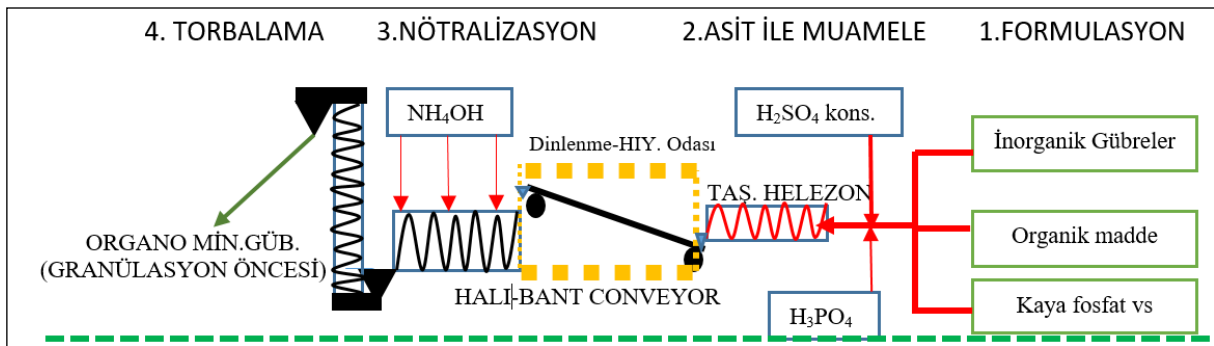
Polat vd. (2007; 2013)'de özellikle Türkiye düşük tenörlü kullanılmayan fosfat yataklarının teorik gereksinimleri kadar asitlendirme ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  ve  $H_2SO_4$  ile) sonucu elde edilen gübre örneklerinin tarımda kullanılabilirliğini test etmişlerdir. Bu çalışmada Mardin Mazıdağı cevher zenginleştirme tesisi çıktısı %32,25  $P_2O_5$  içerikli kaya fosfatın kullanım için asit ihtiyacı 100 kg kaya fosfat başına 80 kg %98'lik  $H_2SO_4$  konsantr gereksinimi tespit

edilmiş, asitlendirme ile elde edilen ülkemiz diğer düşük tenörlü fosfat yatakları da dahil olmak üzere sera şartlarında kontrole göre daha yüksek verim sağladığı fakat optimum gübrelemeden biraz daha düşük kaldığı gözlenmiştir.

Çöteli vd. (2009)'de ülkemiz asit karakterli topraklarda cevher zenginleştirme yapılamayan düşük tenörlü kaya fosfatın direk olarak toprağa uygulamasını önermiştir.

Elmo (1988; 1995)'de süspanse ve katı organik gübreler üretimi konusunda metod geliştirmiştir. Değişik (N-P-K) formlarda değişik kaynaklı organik madde, su, sülfürik asit, fosforik asit, kaya fosfat ve amonyak kullanımı ve oranları anlatılmıştır. Önceki çalışmaların endüstriye uygulanması amacı ile organik maddenin kısmi parçalanmasının yapıldığı (daha küçük moleküllere dönüştürüldüğü), organik bazlı gübrelerin üretilebileceği, sürekli tür üretim yapabilecek bir endüstriyel tesisin ana çizim ve yerleşimlerini vermiştir. Sürecin ana teması mikronize hale getirilmiş katıların üzerine  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$  ilavesi, dinlendirilmesi ve nihai ürünün sıvı amonyak ile nötralizasyonu şeklindedir. Sürecin teknik temeli dahilinde anlatım amaçlı çizimi Şekil 3'de verilmiştir.

Çöteli vd. (2009) ve Polat vd. (2013)'de ülkemizde bulunan cevher zenginleştirme çalışmaları ile zenginleşmeyen, Hatay Yayladağ, Adıyaman Tut ve Mardin Mazıdağı yöresindeki bazı düşük tenörlü ( $P_2O_5$  %3-10) ham kaya fosfatların sadece asitlendirme ile elde edilecek ürünlerin tarımda kullanılabileceğini tarımsal testler ile tespit etmişlerdir.



Şekil 3- Sürekli tarz organik ve organomineral gübreler üretimi (Elmo,1995'ten değiştirilmiştir).



TAGEM (2018)'de Türkiye gübre gereksinimi için gübre besin maddeleri olan N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve K<sub>2</sub>O açısından ihtiyaç duyulan miktar = Tahmini üretim-Tahmini tüketim şeklinde oluşturdukları projeksiyon sonucu azot açısından kullanımın AB ülkelerindeki miktar olan 12 da/kg'ın, fosfor açısından 2,97 da/kg'ın ve potasyum açısından 3,31 da/kg'ın çok altında olması nedeni ile ithalat ve üretimin devam ettirilmesi gereği öngörülmüştür.

ICL endüstri Amsterdam'da asitleme yolu ile aktif çamur küllerinden PK'lı gübreler üretimi amacı ile yatırım yapmakta olup 2025 yılında tamamlanması düşünülmektedir (Langeveld, 2019). Silolar gravimetrik olarak akarken pnömatik yolla miksere taşınmaktadır. Yapılan asitleme ünitesi akım şeması aşağıdaki gibi temsili çizilmiştir (Şekil 4).

Karabacak (2021)'da atık çamur külünden fosfor kazanımı amaçlı ticari bazı süreçleri prensip ve etki/ürün listeleterek ortaya koymuştur (Çizelge 4). Üzerinde çalıştığı materyal BUSKİ örnekleri olup kül içeriği 2 farklı örnekte P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> % 17,36-11,49; K<sub>2</sub>O içeriği 3,70-3,16 arasındır.

## 2.2. Yapılan Teknolojik Çalışmalar

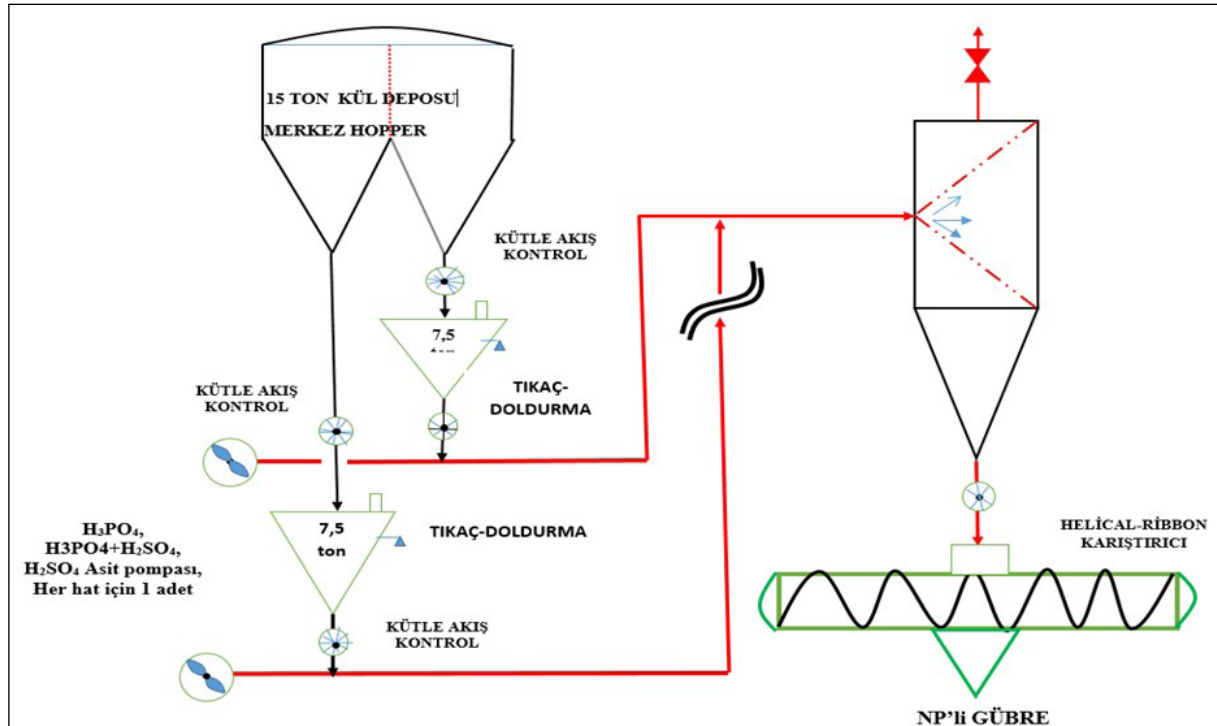
### 2.2.1. Malzeme

Santral küllerinin bertarafı ve ekonomiye kazandırılabilirliği üzerinde çok miktarda çalışma yapılmış olmakla birlikte, farklı olan santral külleri üzerinde ana yapıyı görmek için Sakarya ilinde kurulu bir biyokütle termik santrallinden alınan test örnekleri üzerinde XRF ile analize tabi tutulmuştur (Çizelge 5).

İlk gözlem olarak materyalde madencilik açısından 4 farklı örnek üzerinde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bileşiminin %13,72, K<sub>2</sub>O içeriğinin %26,14, MgO ve CaO miktarlarının da yeterli seviyelerde olduğu, tuz ve Cl içeriklerinin %5'ler civarında olduğu görülmüştür. Yapının tamamen hayvan besleme amacı ile kullanılan yemler içerisinden gelen premik ve melas içeriğinden ayrıca P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve Ca içeriğinin yumurta kırık parçalarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

### 2.2.2. Malzemelerde Mevsimsel Kimyasal Yapı Değişimin İzlenmesi

Malzemeler üzerinde ilk XRF analizlerinden sonra detaylı analizler yapılmıştır. Detaylı analizlerde gübre



Şekil 4- 15 t/h kapasiteli sürekli süreç olarak PK'lı gübreler üretimi için atık çamur küllerinden depolama, karıştırma taşıma ve asitleştirme amaçlı tesis akım şeması (Langeveld, 2019'dan modifiye edilmiştir).

Çizelge 4- Fosfor içeriği yüksek küllerden fosfor kazanımı amaçlı genel süreçler (Karabacak, 2021).

Metod	Referans	Prencip	Etki/ Ürün
Kimyasal Ekstraksiyon (Asit liçi)	Stark vd. 2006	HCl ile ekstraksiyon Ektarkte edilen fosfor miktarının incelenmesi.	1 M HCl' de % 80'den fazla fosfor salımı gerçekleşmiştir. Fosforun yanı sıra ağır metaller de ekstrakte edilmiştir.
Kimyasal Ekstraksiyon (Baz liçi)	Stark vd. 2006	NaOH ile ekstarksiyon. Ekstarkte edilen fosfor miktarının incelenmesi.	1 M NaOH'da %50'den fazla fosfor salımı gerçekleşmiştir. Ekstrakte edilen ağır metal salımında asit liçine göre daha az olduğu belirlenmiştir.
Kalsiyum fosfat çöktürme	Franz, 2008	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile ekstraksiyon İyon değişimi ile ağır metallerin çözeltilen uzaklaştırılması. Kireç suyu kullanılarak kalsiyum fosfatın çöktürülmesi.	Kalsiyum fosfat gübresi (yüksek fosfor, düşük ağır metal seviyesine sahip)
Strüvit çöktürme	Xu vd. 2012	HCl ile ekstraksiyon.İyon değişimi ile ağır metallerin uzaklaştırılması. MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O ve NH <sub>4</sub> Cl ilavesi. Mg:N:P oran ve pH ayarlama.	Strüvit eldesi (Yüksek fosfor biyo yararlanımına, düşük ağır metal seviyesine sahip)
Kimyasal ekstraksiyon (Şelat ajanı liçi)	Li vd. 2018	Şelat ajanları (EDTA ve EDTMP) ile ekstraksiyon. (Stark vd., 2006).	DTA'da yaklaşık %25, EDTMP'de %15 fosfor olduğu belirlenmiştir.
Termokimyasal Süreç	Adam vd. 2009	Külün klor donörüyle (MgCl <sub>2</sub> /CaCl <sub>2</sub> ) karıştırılması. 1000 °C sıcaklıkta ağır metallerin, ağır metal klorürleri şeklinde uçucu forma dönüştürülerek külden uzaklaştırılması.	Gübre olarak kullanılabilen kül (biyo yararlanımı yüksek, ağır metal içermeyen)
Elektrodiyalitik Süreç	Guedes vd. 2014	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile ekstarksiyon. Çözeltildeki fosforun anot elektrota, ağır metallerin katod elektrota taşınması.	Fosforca zengin çözelti (düşük ağır metal içeren)

yönetmeliğinde yer alan analiz yöntemi esas alınmıştır. Nemi 105°C'de alınmış mikronize haldeki malzeme kral suyunda çözülmüş Spektro ARCOS ICP-OES ile P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Na gibi ana bileşenler, ppm seviyesinde Cu, Zn gibi bitki besin elementleri ve Cd, Cr, Co, Ni, Pb, gibi toksik ağır metaller ve As analizleri TS EN 13650 standardına göre yapılmıştır (Çizelge 6).

Materyaller Bursa-BUSKİ'ye ait atık çamur külü, Sakarya, Manisa ve Konya yöresinden temin edilen tavuk altlığı yakan termik termik santral külleridir. Uzun bir mevsimsel periyod dahilinde toplam 101 adet örnek üzerinde çalışılmıştır (Şekil 5). Bu tür bir yaklaşımın sebebi mevsimsel etkiler, çiftlik atıklarının birbirinden farklılık göstermesi, kullanılan yem miktarları ve cinsi, yumurta üretimi ve etlik piliç, hindi üretimi, diğer kanatlıların üretimlerindeki değişimlerin gözlemlenmesidir.

### 2.3. Materyallerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> İle Asitlendirme Çalışmaları

Öncelikle H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanarak 100 g başına değişik g/mol oranlarında asit ilavesi ile külden gelen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'nin suda çözünür P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> olarak nasıl değiştiğine bakılmıştır. Asitlendirme aşamasında sıcaklık çok hızlı 90-110°C'lere kadar yükselmekte olup kontrollü şartlarda bu işlemin yapılması gerekmektedir. Maksimum 5 dk. İçerisinde reaksiyon tamamlanmakta, fakat hızlı soğuma sonucu sıcak dış macunu kıvamındaki asitlendirilmiş materyal soğuyarak katılaşmaktadır. Bu nedenle çok hızlı bir şekilde granül işlemi yapılmalıdır.

$$\text{Verim} = 100 * \frac{(\text{Külden kazanılan suda erir } P_2O_5 \text{ (g)})}{(\text{Külden gelen toplam } P_2O_5 \text{ (g)})}$$

Görüldüğü üzere 100 g termik santral külü başına (0,6 g/mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,1 g/mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) asit bile net %71,59'lik P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kazanımı sağlamaktadır (Çizelge 7).

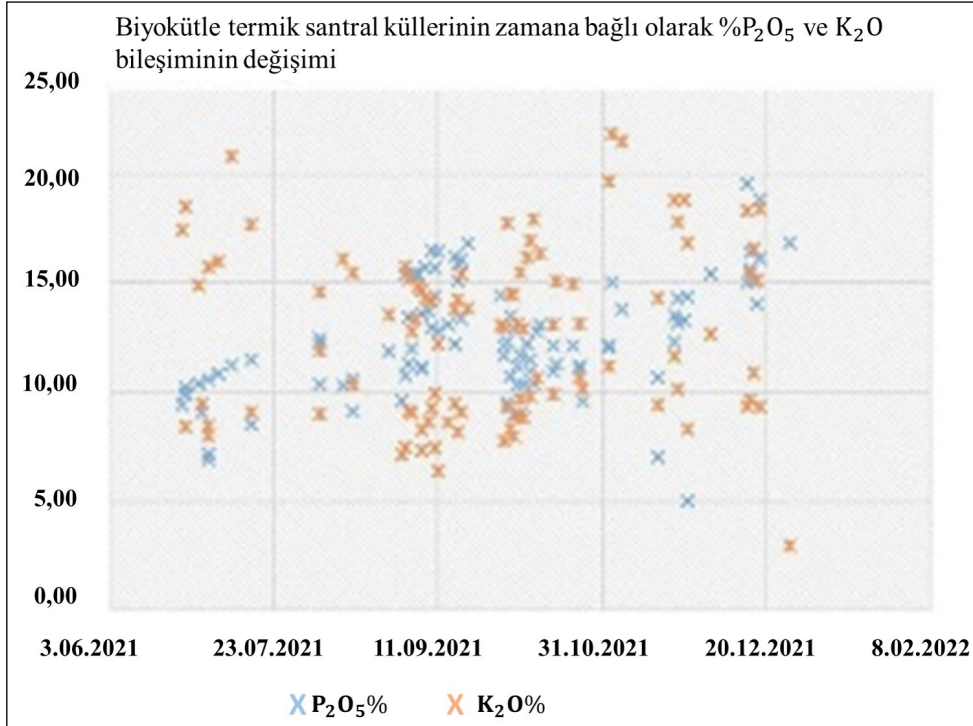
Çizelge 5- Tavuk altlığı ve tavuk gübresi yakan termik santralden alınan farklı örneklerin kimyasal analizi (% w/w).

	1	2	3	4	ORT
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87	1,43	2,96	1,9	1,79
Ateş kaybı	3,92	-	-	11,65	7,785
BaO		0,0283	0,0485		0,0384
Br		0,00845	0,00476		0,007
<b>CaO</b>	<b>17,07</b>	<b>27,8</b>	<b>31</b>	<b>28,7</b>	<b>26,14</b>
Cl		6,9	4,93	3,9	5,24
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,0127	0,00502		0,009
CuO		0,0815	0,0722		0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	1,63	2,16	1,1	1,46
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>25,57</b>	<b>22,3</b>	<b>16,4</b>	<b>14,7</b>	<b>19,74</b>
<b>MgO</b>	<b>9,28</b>	<b>3,98</b>	<b>5,2</b>	<b>4,8</b>	<b>5,82</b>
MnO	0,5	0,52	0,586	0,3	0,48
MoO <sub>3</sub>		0,00528	0,00476		0,005
Na <sub>2</sub> O	3,73	3,56	3,36	2,8	3,37
NiO		0,0175	0,0154		0,017
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>17,79</b>	<b>10,8</b>	<b>13,4</b>	<b>12,9</b>	<b>13,72</b>
PbO	-	-	0,00396	-	0,004
Rb <sub>2</sub> O	-	0,0158	0,0171	-	0,016
SiO <sub>2</sub>	6,42	4,33	7,31	5,6	5,915
SO <sub>3</sub>	13,29	15,9	-	10,8	13,33
SrO	<0,05	0,147	0,25	0,1	0,167
TiO <sub>2</sub>	-	0,537	0,434	0,3	0,42
ZnO	0,87	1,43	2,96	1,9	1,79
ZrO <sub>2</sub>	3,92	-	-	11,65	7,785

Çizelge 6- Tavuk altlığı küllerinin bileşimi kimyasal karakterizasyonu (% w/w).

	Ort.%	Max %	Min %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,38	19,53	4,98
K <sub>2</sub> O	12,75	27,0	2,94
CaO	16,05	19,24	10,57
MgO	6,56	11,50	1,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94	7,03	0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,75	16,97	2,88
Na <sub>2</sub> O	6,47	27,38	4,79
Cd ppm	1	3	0
Cr ppm	121	995	16
Co ppm	8	25	3
Pb ppm	232	691	14
Cu ppm	432	1024	141
Zn ppm	950	3997	100
As ppm	15	27	3

Not:  
1-Kül numuneleri yüksek alkali karakterli olup pH(1/10) örneğe göre 11-13 aralığındadır.  
2-1 değerli kation ve anyonlar tamamen suda çözünür formdadır.  
3-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> açısından bağlı olduğu katyona göre % 0,5-1,5 arası suda çözünür formdadır.

Şekil 5- Biyokütle yakan Konya, Sakarya, Manisa ve Bursa-BUSKİ -Termik santral külleri bileşiminin mevsimsel (2021-2022 dönemi 8 ay) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve K<sub>2</sub>O değişimi.

Çizelge 7- Külün asitlendirme denemeleri (kütle balans hesapları).

	1	2	3	4
H29-Kül,				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % 14,36, K <sub>2</sub> O% 19,64, Al %1,98, Fe %1,44	100	100	100	100
%85'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	69,17	0	36,8	40
%75'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	45	0	0
%98 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	5	10	0
Su (g)	9,22	0	6	6,5
Toplam (g)	188,39	150	152,8	146,5
Son tartım (g)	174,95	140,63	143,25	133,03
% Nem	7,13	6,25	6,25	14,99
Toplam % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ANALİZ)	32,52	26,85	25,82	29,29
Suda çözümlü % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ANALİZ)	30,1	20,79	20,16	21,89
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Suda/Toplam	<b>92,55</b>	<b>26,85</b>	<b>78,07</b>	<b>74,74</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (gmol)	0,100	0,050	0,100	0,000
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (gmol)	0,600	0,344	0,319	0,347
H <sup>+</sup> (Toplam H <sup>+</sup> ) g/ 100 g kül	2,000	1,133	1,157	1,041
Külden gelen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	14,36	14,36	14,36	14,36
Total P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	56,90	37,76	36,99	38,96
Suda çözümlü P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	52,65	29,24	28,87	29,12
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 'den gelen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	42,37	22,55	22,54	24,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kazanımı (g)	10,28	6,69	6,33	4,62
NET Verim %	<b>71,59</b>	<b>46,59</b>	<b>44,08</b>	<b>32,17</b>

#### 2.4. PK'lı Gübre Eldesi İçin Yapılan Çalışmalar

Bir büyük beher içerisinde daha önce tartılmış halde hazırlanmış %98'lik 14,7 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 96 g %75'lik BAGFAŞ'a ait H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> üzerine alınan 100 g kül yavaş yavaş tamamı bitene kadar karıştırılır. Numune sıcaklığı 110°C'ye ulaşır. Bir miktar uçucu halde H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>+CO+Cl vs. uzaklaşır. Ürün süspansiyon halde olup yavaş yavaş önce diğ macunu kıvamına ulaşarak daha sonra da katılır. Kırılan nihai ürün 105°C'de 1 gece kurutulur. Analize alınır.

Bu gübre ülkemiz mevzuatına göre ekonomik olabilecek 0-30-10 şeklinde satılabilecek bir gübre türüdür. Fosfor ve potasyum eksikliğinde kullanılabilir. Sadece üretim aşamasında helezonik bir taşıyıcıda asitlendirme yapılmalı materyal katılaşmadan granülleştirilmelidir. Endüstriyel uygulamalarda ayrı bir yol olarak granülasyon tamburunda ve aynı anda granülasyon yapılabilir. Bu çalışmada kullanılan kül; materyaller içerisinde rastgele seçilen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeriği %14,36, K<sub>2</sub>O içeriği %16,83 olan bir numunedir (Çizelge 8 ve 9). Sonuçlar özellikle suda

erir P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> miktarı ve diğer parametreler test edilerek doğrulanmıştır. Suda çözümlü P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analizi yönetmelik analiz metodu çerçevesinde yalnızca su ile çözümlenen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analizidir.

Çizelge 8- Külden üretilmiş yüksek fosforlu P-K gübresinin hazırlanması ve kimyasal bileşimi.

ADI	MIKTAR ( g)
SANTRAL KÜLÜ	100,00
%75'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , BAGFAŞ)	96,00
%98'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,70
TOPLAM	210,70
NET (kuru baz)	168,54
KİMYASAL BİLEŞİM ( 0-30-10+MgO+S)	
Suda Erir P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Min- % 30
K <sub>2</sub> O %	9,99
Min SO <sub>3</sub> %	10,09
CaO %	13,83
MgO %	2,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,73
ZnO %	0,39
MnO %	0,10

Çizelge 9- 0-30-10 tür bir inorganik gübre tasarım hesap tablosu.

	kg	%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kg	K <sub>2</sub> O kg	S kg	Ca kg	Mg kg	Fe kg	Zn kg	Mn kg
Santral Külü	100	47,46	14,36	16,83	3,59	16,53	3,66	1,24	0,77	0,19
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % 98'lik	14,70	6,98	-	-	4,56	-	-	-	-	-
%75'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (BAGFAŞ)	96,00	45,56	52,09	-	-	-	-	-	-	-
TOPLAM kg	210,70	100,0	66,46	16,83	8,06	16,53	3,66	1,24	0,77	0,19
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	K <sub>2</sub> O %	SO <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	ZnO %	MnO %
*Kuru baz % (Nem, CO <sub>2</sub> , uçucular vs olmayan hali)	168,54	85,03	39,43	9,99	11,95	13,83	3,60	1,05	0,57	0,15
Suda çözümlü form (min)	ANALİZ →		34,85	9,72	10,09	13,73	2,51	0,73	0,39	0,10

\* Kuru baz, işlem sonucu 1 saat kurutmadan sonra (105 °C'de) kalan numune miktarıdır.  
Ulusal kimyevi gübre mevzuatı dahilinde, analizler açısından uygunluğu test edilmiştir.

## 2.5. NPK'lı Gübreler Üretimi

Yukarıdaki örnekte olduğu gibi çok değişik uygulamalar ile değişik formülasyonlarda P-K bileşiminde inorganik gübreler üretimi mümkündür.

Bu gübreler özellikle meyve ve sebze gübreleme uygulamalarında tavsiye edilebilir. Çizelge 10'da iki adet özel gübre formülasyonu verilmiştir. Üretimin yönetmelik çerçevesinde analizler ile doğruluğu test edilmiştir.

Çizelge 10- 2 farklı NPK'lı inorganik gübre formülasyonu.

	10-10-10+MgO (kg)	7-21-9+MgO (kg)
Santral Külü	100,00	60,00
%98'lik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45,00	18,00
%75'lik H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	19,00	28,00
Üre	42,00	16,25
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00	-
TOPLAM	211,00	122,25

## 2.6. NPK-lı Organomineral Gübreler Üretimi

Çalışmalarda Elmo (1995) süreci çerçevesinde üretim yapılmıştır. N-P-K majör ve minör elementler açısından hesaba dökülmüş kütle balansı programı ile çalışılmıştır.

Laboratuvar ölçeğinde yapılan üretim çalışmalarında izlenen yol, mikronize hale getirilmiş organik + inorganik materyal (kül+ inorganik gübreler) hesaplanan oranda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve/veya H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aynı anda çok iyi bir şekilde karıştırılır. Yaklaşık 2 saatlik bir karıştırma sonucunda pH (1/10) ölçümü yapılır. Çıkan ürün 70°C'de 1 saat hijyenizasyona (ısıtım işlem) tabi tutulmuştur. pH 4,5-7 arasında kalacak şekilde sıvı %7'lik amonyak çözeltisi ile karıştırılarak nötrale edilmiştir. Fındık gübresinin pH değeri 7,5-8,5 aralığına çekilmiştir. Burada esas kriter; organik gübre yönetmeliğine uygun vasıfta, bileşim ve ağır metal içerikleri belirli bir değeri aşmayan organik ve inorganik yapının karışımı inorganik gübrelere göre daha etkili bir gübre üretimidir. Kullanılan organik madde leonardid olarak tanımlanan organik madde içeriği %65, humik+fulvik asitler toplamı %42 olan ticari bir üründür.

Üre, DAP, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşimi test edilmiş ticari gübre örnekleridir. Ekonomik açıdan bu materyaller borlu, demirli, çinko ve manganlı sülfatlar vb. gibi daha da çeşitlenebilir. Üretilen gübreler analiz edilerek (Çizelge 11) üretilebilirliği ve yönetmeliğe uygunluğu test edilmiştir. Burada Karadeniz bölgesi toprakları için özellikle fındık gübreleme amaçlı 10-6-6, meyve ve sebze yetiştiriciliği amacı ile 10-10-

Çizelge 11- Değişik NPK'lı organomineral gübre bileşimleri.

Bileşen	10-6-6 Fındık Gübresi	10-10- 10+MgO+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Meyve -Sebze amaçlı	8-20-7 + 2MgO Genel amaçlı
Santral Külü (H29)	29,8	-	32,79
BUSKİ-Kül	-	22,57	1,95
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %98'lik	11,63	11,29	3,90
H <sub>2</sub> O	1,45	-	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %85'lik	3,49	7,90	15,59
Üre	13,96	18,06	10,71
Diamonyum Fosfat (DAP)	-	4,51	10,71
Mono Potasyum Fosfat ( MKP)	0,06	-	-
Leonardit	31,27	18,06	23,38
Melas-Şlempe	-	-	0,19
Potasyum sülfat (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,29	17,61	0,49
Sıvı Amonyak %7'lik	7,27	-	0,10
Çinko Sülfat (ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)	0,29	-	0,19
Borik asit (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0,49	-	-
TOPLAM	100,00	100,00	100,00

10 ve DAP eşdeğeri organomineral NPK'lı 3 örnek verilmiş olup, çalışmalarda mikronize edilmiş organik ve inorganik katı faz karışımı üzerine asitler yavaş yavaş ve kademeli olarak en son ise pH kontrolü amacı ile sıvı %7'lik amonyak verilmiş olup, 1 gün dinlendirilmesinden ve granül aşamasından sonra direkt pazarlanabilecek gübreler elde edilmiştir. Üretilen gübreler yönetmelik çerçevesinde analiz edilmiş satılabilir vasıfta olduğu gözlenmiştir. Gübre %15'ten daha az nemli olup direk granülasyon ile 4 mm tanecek boyutunda satılabilir bir gübredir.

### 3. Sonuçlar

Ülkemiz sanayisine mahsus olarak bu tür özel küller son yıllarda ortaya çıkmış olup sadece termik santral girdi malzemelerinin özelliğinden kaynaklanmakta; uygulamada çoğu zaman ağırlıklı olarak tavuk çiftlikleri talaşlı atığı (tavuk gübresi) kullanılmakta ise de, kullanılan yem ve etlik-yumurtalık tavuk işletme farklılıklarından kül bileşiminde farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Yine de sektörde kullanılacak

yapıdadır. Ayrıca bazı işletmeler tavuk altlığına kazan sistemine besleme öncesi farklı organik materyali (odun, kereste vs gibi) pelet halinde katmaktadır. Yakıt olarak bu malzemeler yüksek uçucu madde içeren kuru halde hayvan gübresi (tezek) gibi yanan malzemelerdir.

Tarım uygulamalarının sürdürülebilirliği, insan sağlığı ve doğal çevrenin korunması açısından bakıldığında mevcut sistemin uzun süre devam ettirilemeyeceği, gıda güvenliği ve insanlığın refah düzeyinin korunması açısından gelecekte önemli risklerle karşılaşılacağı açıktır. İleriki yıllarda kül yapıları kısmen fosfor ve potasyum açısından değişebilecek olsa da iyi bir potas ve fosfor kaynağı olarak ortaya çıkmıştır.

Ayrıca benzer fakat daha kirli yapıda olan kanalizasyon arıtım çamurlarının yakılması sonucu oluşan kentsel atıklar daha yüksek P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ihtiva etse de içerdikleri Al, Fe içerikleri nedeni ile işlenmesi daha zor malzeme olarak ortaya çıkmaktadır. Ülkemiz çevre mevzuatına göre şu an bu malzemelerin tarımda kullanımına izin verilmemektedir. Fakat bu yapı atık çamurlar için olup 750-1100°C aralığında tamamen yanmış patojenik açıdan sorunu kalmamış bu malzemelerin fosfor kaynağı olarak yurtdışında olduğu gibi yurt içinde de kullanımına izin verilmesi ekonomiye katkı sağlayacaktır.

- Araştırma kapsamında çok net bir şekilde ülkemizde fosfor ve potasyum kaynağı olarak biyokütle kökenli özellikle tavuk çiftlik atığı gübrelerin yakıldığı termik santral külleri büyük bir alternatif malzeme olarak ortaya çıkmıştır.
- Kül içerikleri olarak P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> açısından 0,6 g/mol/100 g kül başına H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> uygulaması sonucu %70'ler civarı suda çözünür P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> haline gelebilmektedir.
- Kül içeriğinde yer alan K<sub>2</sub>O ise Cl ve Na gibi tamamen suda çözünür pozisyonda olup potasyum açısından direkt tarımda kullanılacak vasıftadır. Özellikle meyve, sebze ve ağırlıklı olarak üzüm bağlarında kimyevi gübre olarak ulusal mevzuatımıza uygundur.

- $K_2O$  içeriğinin tamamen suda çözünür olması nedeni ile potasyum madenciliği açısından basit flotasyon teknikleri ile kolaylıkla  $KCl$ ,  $KCO_3$  olarak kazanılabileceği veya direkt sıvı kısmın buharlaştırılması ile %50-70  $K_2O$  aralığında yüksek potas içerikli gübre hammaddesi üretilebilirliği öngörülmektedir. Ayrıca çözünen K bileşiklerinin sülfolanması ( $H_2SO_4$ ) ile  $Cl^-$ dan arındırılmasında da yardımcı olacaktır.
- Mevcut malzeme yataklarından inorganik ve organik gübre sektöründe çok değişik alternatifte gübreler üretilebilirliği ortaya çıkmıştır.
- Dünyada özellikle tavuk çiftlik atığı gübrelerin yakılarak enerji eldesi ülkemize ait bir uygulama olup zaman içerisinde bu kül miktarlarının günlük 1000 ton/günlere ulaşacağı tahmin edilmektedir.
- Bu çalışmada yer alan şehir endüstriyel arıtma çamuru külleri diğer biyokütle küllerine göre fosfor açısından %18'ler civarına yükselmekte, potasyum ise %3-5'ler civarına kadar düşmektedir. İlerisi için yüksek atık potansiyelleri ile değerlendirilebileceği görülmektedir. Sadece bu atıklar incelenen tavuk çiftlik atıklarından ağır metal kirliliği açısından daha kirliliği olup kaya fosfat yataklarına göre kimyasal açıdan daha temiz gözükmektedir. Endüstri özellikle inorganik gübrelerde bunu tolere edebilmektedir.

### Değerlenen Belgeler

- Adam, C., Peplinski, B., Michaelis, M., Kley, G., Simon, F.G. 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*, 29(3): 1122–1128.
- Becker, P. 1989. *Phosphate and Phosphoric Acid: Raw materials, Technology and Economics of wet Process*. Second Edition, Marcel Dekker, New York.
- Bhalla, S. K., Gregory, J., Deven, K., Sarabjit, S., Michael, A. R. 2019. Process for manufacturing liquid and solid organic fertilizer from animal manure. US Patent No: 10, 343, 953 B2.
- Bhalla, S. K., Hooper, D. K., Laughlin, M. A., Casassa, J. 2022. Nutritional compositions for plant and soil. U.S. Patent No. 11,299,437.

- Çöteli, M., Polat, H. 2009. Türkiye asit karakterli topraklarda ham kaya fosfatların kullanımı. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ekonomi Bülteni*.
- DPT. 2008. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Çalışma Grubu Raporu, 571, 522-542.
- Elmo, C. R. 1988. Fertilizer and Method. US Patent No:4.743.287
- Elmo, C. R. 1995. Method and Apparatus for Producing Organic Based Fertilizer in Continuous Process. US Patent No: 5.393.317.
- Eroğlu, G., Şahiner, M. 2020. Dünyada ve Türkiye'de Polihalid. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etüdüleri Dairesi*.
- Eyüpoğlu, F. 2002. Türkiye Gübre Gereksinimi Tüketimi ve Geleceği. *KHGM- TGAE Genel yayın 2, Ankara*.
- Franz, M. 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, 28: 1809–1818.
- Gowariker, V., Krishnamurty, V. N., Gowariker, S., Dhanorkar, M., Paranjape, K. 2008. *The Fertilizer. Encyclopedia*. John Wiley and Sons Inc. Puplication, Canada.
- Gökhan, G., Kahraman, E., Başpınar, M., Serhat, İ. 2008. Uçucu Kül Bölüm I: Oluşumu, Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları. *Yapı teknolojileri Dergisi* 2, 85 -94.
- Guedes, P., Couto, N., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. 2014. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrolytic process. *Waste Management*, 34: 886-892.
- Karabacak, E. 2021. Arıtma çamuru yakma fırını küllerinden fosfor geri kazanımı. *Bursa-Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans tezi*.
- Khomplekou, K., Tabatabai, M. A. 1994. Metal Content of Phosphate Rock. *Communications in Soil Science and Plant Anaysis* 25, 2871 – 2882.
- Krishnamurti, G. S. R., Huang, P. M., Van Rees, K. C. J., Kozak, L. M., Rostad, H. P. 1995. Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst* 120, 659–665.
- Kütük, C. 2023. Boludaki tavuk dışkılarından Kompost Gübre olarak yararlanılması. *TAİM* 1, 10, 40 – 46.

- Langeveld, K. 2019. Phosphorus Recovery into Fertilizers and Industrial Products by ICL in Europe. *Phosphorus and Recycling* 235 - 252.
- Li, J.S., Chen, Z., Wang, Q.M., Fang, L., Xue, Q., Cheeseman, C.R., Donatello, S., Liu, L., Poon, C.S. 2018. Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus. *Waste Management*, 74: 404-412.
- Lopez-Mosquera, M. E., Cabaleiro, F., Sainz, M. J., López-Fabal, A., Carral, E. 2008. Fertilizing value of broiler litter: Effects of drying and Pelletizing. *Bioresource Technology* 99, 13, 5626–5633.
- Marti, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J., Seco, A. 2010. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water research* 44(7), 2371-2379.
- McLean, E. O., Brown, D. A., Hawking, C. A. 1952. Comparative evaluation studies on rock and superphosphate (Vol. 528). Agricultural Experiment Station, University of Arkansas, College of Agriculture.
- MEW. 2000. Phosphate rock. In *Metals and mineral annual review*. The Mining Journal 110-122.
- Millsaps, C. R., Reiter, M. S., Whitehurst, B. M., Whitehurst, G. B., Maguire, R. O., Thomason, W. E. 2021. Granulated Poultry Litter Ash Acidulation and Physical Characteristics. *Transactions of the ASABE* 64(4), 1227-1235.
- Nunn, R. J., Dee, T. P. J. 1954. Superphosphate production: the Influence of various factors on the speed of reaction and the composition of the product. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 5(6), 257-265.
- Özbek, B., Uçaroğlu, S. 2022. Farklı hayvan gübrelerinin kompostlaştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi* 27, 1.
- Polat, H., Çöteli, M. 2013. Düşük tenörlü kayafosfat yataklarından pirotik asitlerle fosforlu gübre üretimi ve üretilebilecek gübrelerin tarımda kullanım olanaklarının araştırılması. KHGM. 05310A01 no.lu araştırma projesi sonuç raporu.
- Polat, H., Çöteli, M., Gencer, İ. 2007. Düşük tenörlü fosfat kayalarının basit nitrolanması ile gübre üretilebilirliği üzerine bir araştırma. *Selçuk Üniv. Ziraat Fak. Dergisi*. 21(43):(2007) 30:36.
- Regard, T., Brentnall, B. A., Rauman – Aalto, P. 1991. ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Phosphate fertilizers* 19, 421 – 463.
- Schultz, H., Bauer, G., Schachl, E., Hagedorn, F., Schmittinger, P. 2000. Potassium compounds. ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Stark, K., Plaza, E., Hultman, B. 2006. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere*, 62: 827– 832.
- TAGEM.2018. Gübre Sektör Politika Belgesi 2018-2022. TAGEM teknik yayın.
- TS EN-13650.2002.Toprak Islah edici ve gelişim düzenleyici-Kral suyunda çözünebilir elementlerin özetlenmesi. TSE.2002
- U. S. Bureau of Mines. 2001. Mineral commodity summaries (1981-2001), Phosphate rock. Washington, C. U . S. Department of the Interior.
- Ülgen, N., Alkan, B. 1984. Kaya Fosfat ve Tarımda Yeri. *Topraksu* 746.
- Ülkü, S. 1980. Türkiye Fosfat Yatakları ve Nitrofosfat, Süper Fosfat Üretimi. Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Doçentlik Tezi.
- Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G., Shao, L. 2012. Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal of Environmental Sciences*, 24(8): 1533-1538.