

## Çelikhane Cürufundan ve Tufalından Bitki Besin Elementlerinin Geri Kazanımı ve Bu Elementlerin Bitki Büyümesine Etkisi

<sup>1\*</sup>Aydeniz Demir Delil, <sup>1</sup>Dilan Yıldırım ve <sup>1</sup>Nurcan Köleli

<sup>1</sup>Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çiftlikköy, Mersin

Geliş Tarihi: 2017-01-04 Kabul Tarihi: 2017-01-31

### Öz

Bu çalışmanın amacı, demir-çelik endüstrisinden kaynaklanan ve tehlikesiz atık olarak nitelendirilen çelikhane cüruf ve haddehane tufalından, demir (Fe) ve diğer bitki besin elementlerinin geri kazanımı ve bu elementlerin bitki büyümesine etkisini ortaya koymaktır. Cüruf ve tufal örnekleri öğütüldükten sonra toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek için Cd-Cu-Ni-Pb-Zn-Cr başta olmak üzere Be-B-Ti-V-Cr-Mn-Fe-Co-Ni-Cu-Zn-As-Se-Sr-Mo-Cd-Sb-Ba-Pb içeriği induktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)'nde belirlenmiştir. Ark ocağı cürufu, ızgara altı cürufu ve tufalin % olarak Fe içeriği sırayla 23, 55 ve 40 olarak bulunmuştur. İkinci aşamada demirli gübre çözeltisi hazırlamak için en fazla Fe konsantrasyonuna sahip olması nedeniyle ızgara altı cürufu (%55 Fe) ve tufal (%40 Fe) örneği, şelatlayıcı ajan (etilendiamin tetra asetik asit) EDTA ve konsantre nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile çözünürleştirilmiştir. Hazırlanan demirli gübre çözeltisinin element içeriği ICP-MS'te tekrar belirlenmiştir. Çözünürleştirme sonrasında hazırlanan demirli gübre çözeltisinin sırasıyla kütlece %6 ve %2 oranında suda çözünür Fe içerdiği belirlenmiştir. Daha sonra hazırlanan demirli gübre çözeltisi 0, 4 ve 8 mg/kg olmak üzere 3 ayrı dozda, laboratuvar ortamında yetiştirilen mısır (*Zea mays*) bitkisine uygulanmıştır. Toplam sekiz hafta süreyle yetiştirilen mısır bitkisinde Fe dozu arttıkça kuru madde miktarında, klorofil içeriğinde ve Fe alımında artış elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Tufal, cüruf, demir-çelik, demir noksanlığı, gübre

## Recovery of Plant Nutrition Elements from Steel Slag and Influence of These Elements on the Plant Growth

<sup>1\*</sup>Aydeniz Demir Delil, <sup>1</sup>Dilan Yıldırım ve <sup>1</sup>Nurcan Köleli

<sup>1</sup>Mersin University, Faculty of Engineering, Dept. Environmental Engineering, Çiftlikköy, Mersin

### Abstract

The aim of this study, recovery of iron (Fe) and other plant nutrients in the steel making slags and mill scales resulting from the iron and steel industry which classified as non-hazardous wastes were examined. The other purpose of this study was to investigate the impact of these elements on plant growth. After steel slags and mill scales were grinded, concentration of Cd-Cu-Ni-Pb-Zn-Cr-Be-B-Ti-V-Cr-Mn-Fe-Co-Ni-Cu-Zn-As-Se-Sr-Mo-Cd-Sb-Ba-Pb in the wastes were analyzed with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS) in order to determine the total nutrient and potential of pollutant.

The initial total Fe content of arc furnace slag, slag of under the grid and mill scales were 23%, 55% and 40% respectively. In the second step to prepare ferrous fertilizer solution from wastes of iron and, slag of under grid and mill scales were chosen because of them Fe concentrations are higher than other sample. For this purpose, samples of slag and scale were solubilized with chelating agent ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA) and concentrated nitric acid (HNO<sub>3</sub>). Element content of the fertilizer solution ferrous prepared with EDTA and HNO<sub>3</sub> was also determined in ICP-MS. After solubilization process, water-soluble Fe contents of the fertilizer solution ferrous for EDTA and HNO<sub>3</sub> were determined in order of 6% and 2% by mass, respectively. Then, ferrous fertilizer solution was applied to be 0, 4 and 8 mg/kg to three different doses to plants of *Zea mays* grown in the laboratory conditions.

\*Corresponding author: Address: Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering Mersin University, 33342, Mersin TURKEY. E-mail address: demiraydeniz@gmail.com, Phone: +903243610001 Fax: +903243610032

In Zea mays grown for eight weeks in laboratory; amount of dry matter, chlorophyll content, and intake of Fe have increased with increasing doses of Fe.

**Keywords:** mill scale, slag, iron&steel industry, ferrous deficiency, fertilizer

## 1.Giriş

Dünya'nın en önemli demir-çelik üreticilerinden biri olan Türkiye demir çelik sektörü, birçok sanayi koluna hammadde sağlaması açısından ülke ekonomisi ve sanayileşmede öncü sektörler arasındadır. Türkiye, 2012 yılında gerçekleştirdiği 35.9 milyon tonluk üretimiyle, 2011 yılı verilerine kıyasla (34,1 milyon ton), 2 sıra birden yükselerek, yılı dünyanın en fazla ham çelik üreten 8'inci ülkesi olarak tamamlamıştır. Türk demir-çelik sektörü 2012 yılında da 5.2 oranındaki üretim artışı ile, en büyük 10 çelik üreticisi arasında, üretimini en hızlı arttıran ülke konumunu muhafaza etmiştir [1].

Türkiye imalat sanayi içerisinde bu derece yüksek üretim kapasitesi ile ön plana çıkan demir-çelik sektörü, aynı zamanda önemli oranda da doğal kaynak tüketimine ve atık oluşumuna neden olmaktadır. Türkiye'de demir-çelik endüstrisinde, 2009 yılı sonu itibarıyla 24 adet tesis faaliyet göstermekte olup bu faaliyet sonucu oluşan cüruf miktarının yaklaşık olarak yıllık 5 milyon ton olduğu bildirilmektedir. Söz konusu atıkların yaklaşık % 87'si işletmelerde bekletilmekte, % 12'si düzenli depolanmakta ve % 1'i ise geri kazanılmaktadır. Geri kazanımı gerçekleştirilemeyen cüruflar ise çevre sorunu oluşturmanın yanı sıra, oluşturulması gereken depolama alanlarının büyüklüğü nedeniyle ortaya çıkan maliyetler, depolama seçeneğini ekonomik olmaktan çıkarmaktadır [2].

Doğal kaynaklar üzerindeki baskının artması, yenilenemeyen kaynakların hızla tükenmesi ve atık yığınlarının oluşturduğu çevresel sorunlar nedeniyle son yıllarda, atık miktarının azaltılması, yeniden değerlendirilebilmesi, böylece kaynakların daha etkin kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmaya başlamıştır.

Türkiye demir-çelik sektörü, üretim faaliyetleri sonucu yüksek miktarlarda cüruf ve tufal oluşması nedeniyle ülkemizde en büyük atık üreticisi sektörler arasındadır. Tehlikesiz atık olarak nitelendirilen cüruf ve haddehane tufalının atık yönetimi konusu ülkemiz demir-çelik sektörünün geneli için olduğu gibi bölge firmaları açısından da önemli bir sorundur. Bölgede bu derece önemli bir sorun haline gelen cüruflara sürdürülebilir bir atık yönetim/değerlendirme

yaklaşımının henüz üretilmemiş olması, ilgili demir-çelik firmalarının rekabet gücünü olumsuz yönde etkilemektedir.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, demir-çelik cüruflarının içindeki değerli metallere geri kazanımının mümkün olması nedeniyle, söz konusu atıkların düzenli depolanması yerine geri kazanım alternatifini öncelikli yöntem olarak değerlendirmektedir.

Dünya genelinde çeşitli ebatlarda sınıflandırılmış cüruflar; karayollarında asfalt kaplama malzemesi olarak (yüzey, temel ve dolgu malzemesi), tarım toprağını iyileştirme malzemesi olarak; çimento klinkeri için hammadde olarak; betonarme için ince agrega olarak; (cürufun hızlı soğutulması halinde) ve çeşitli amaçlarla dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [3].

Demir-çelik endüstrisinden kaynaklanan haddehane tufali ve cüruflar, demir içeriği oldukça fazla olan atıklar olması sebebiyle ekonomik değeri yüksek atıklar statüsündedir. Bu atıkların, Fe içeren sıvı gübre olarak değerlendirilmesi ülke ekonomisi açısından özel bir önem arz etmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada demir-çelik endüstrisi atıklarının, yukarıda sayılan yeniden kullanma yöntemlerinden biri olan tarım toprağını iyileştirme malzemesi (gübre) olarak kullanılması planlanmıştır.

Bu çalışmanın amacı tarım topraklarından Fe eksikliğinin giderilmesi için demir-çelik endüstrisinden çıkan ve tehlikesiz atık niteliği taşıyan cüruf ve tufalden Fe içeren tarımsal inorganik gübre elde etmektir. Böylece çevre sorunu yaratan ve ekonomik olarak da büyük kayıplara sebep olan cüruf ve tufalin ekonomiye kazandırılması hedeflenmiştir.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Tufal ve cürufların elementel analizleri

Çalışmada materyal olarak demir-çelik endüstrisi atıkları ark ocağı cürufu, ızgara altı cürufu ve tufali kullanılmıştır. Ark ocağı ve ızgara altı cürufu ile haddehane tufal örneği laboratuvarında öğütülerek boyutları 80 mikrona getirilmiştir. Daha sonra toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek

amacıyla atıkların toplam element içeriği ICP-MS'de belirlenmiştir. Kullanılan materyallerin element içerikleri TS EN 13650 metoduna göre belirlenmiştir [4].

## 2.2. Izgara altı cürufu ve tufal örneğinin çözünürleştirilmesi

Atıkların element içeriği belirlendikten sonra, demirli gübre çözeltisi hazırlamak için en fazla Fe konsantrasyonuna sahip olması nedeniyle ızgara altı cürufu (% 55 Fe) ve tufal % 40 Fe) örneği, şelatlayıcı ajan EDTA ve konsantre HNO<sub>3</sub> ile çözünürleştirilmiştir. Çözünürlük deneylerinde her atıktan 2 g alınarak başlangıçta reaksiyonun hızlanması için 2 mL saf su ilave edilmiştir. Fe-EDTA sıvı gübre hazırlamada ızgara altı cüruf ve tufal örneğinin üzerine 2 g EDTA ilave edilerek 10 mL saf su ilave edilmiştir. Fe-NO<sub>3</sub> sıvı gübre hazırlamada ise 2 g ızgara altı cüruf ve tufal örneğinin üzerine 10 mL konsantre HNO<sub>3</sub> ilave edilerek karışımlar 2 saat süre ile 150 rpm'de çalkalanmıştır. Daha sonra, son hacimleri saf su ile 250 mL'ye tamamlanan karışımlar 2 saat süre ile 150 rpm'de tekrar çalkalanarak filtre edilmiştir. Çözeltilerin başlangıç pH'ları ölçülerek NaOH çözeltisi ile pH'sı 6'ya ayarlanmıştır. Elde edilen besin çözeltilerinin ICP-MS'de element analizi yapılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan çözeltinin, jel fazında olup suda çok kolay çözünmediği gözlenmiştir.

## 2.3. Toprak örneğinin alınması, toprakta yarayışlı demir miktarının belirlenmesi ve alınan toprakta bitki yetiştirilmesi

Bu aşamada ise Fe içeriği yüksek olan ızgara altı cüruftan elde edilen iki besin çözeltisinin, mısır kuru madde verimi, klorofil içeriği ve Fe alımına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilir demir miktarına bağlı olarak mısır bitkisinin cüruftan elde edilen demirli gübrelemeye cevabını ortaya koymak ve bunun ticari olarak piyasada satılan formlarıyla karşılaştırmaktır. Bu amaçla Adana'dan bir tarım arazisinde 0-30 cm derinliğinden alınan bir toprak örneği laboratuvara getirilerek kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten geçirildikten sonra nem içeriği belirlenmiştir.

Plastik bir kapalı kaptaki saklanan toprak örneğinin 10 g'ında DTPA yöntemi ile ekstrakte edilebilir yarayışlı Fe miktarı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)'da belirlenmiş ve kritik Fe konsantrasyonunun altında (<4,5 mg/kg Fe) olduğu tespit edilmiştir.

Daha sonra elde edilen besin çözeltisinin bitki Fe alımına ve bitki büyümesine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Fe noksanlığı gösteren toprakta laboratuvar koşullarında yetiştirilen mısır (*Zea mays*) bitkisinin 3 ayrı dozda verilen Fe içeriği yüksek besin çözeltisine tepkisi incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan toprağın yarayışlı Fe içeriği başlangıçta DTPA yöntemi ile test edilmiştir. Bir sonraki aşamada ise, çimlenmeden 1 hafta sonra 0 (kontrol), 4 ve 8 mg/kg olacak şekilde hazırlanan besin çözeltileri toprağa uygulanmış ve ürünler 8 hafta sonra hasat edilerek ürünlerin kuru madde verimi, klorofil içeriği ve Fe konsantrasyonu belirlenmiştir. Toplam iki ay süre ile yetiştirilen bitkilerde yetiştirme süresince fenolojik gözlem yapılarak genç ve yaşlı yapraklarda klorofil içeriği SPAD değeri olarak belirlenmiştir. Yaprakların klorofil içeriği son yıllarda yaygın bir şekilde klorofil-metre (SPAD-metre) cihazı ile belirlenmiştir.

## 3. Bulgular

### 3.1. Tufal ve cürufların elementel analiz sonuçları

Laboratuvarda öğütülerek boyutları 80 mikrona getirilen ark ocağı ve ızgara altı cürufu ile haddehane tufali örneğinin toplam besin elementi ve kirletici potansiyelini belirlemek için toplam element içeriği ICP-MS'de gerçekleştirilmiştir. Tablo 1'de örneklerin ICP-MS'te belirlenen toplam element sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 1'de görüldüğü üzere yapılan analizde en fazla Fe konsantrasyonu ızgara altı cüruf ve tufalde elde edilmiştir. Ark ocağı cürufu ile ızgara altı cüruf ve tufalde yapılan toplam metal analizinde Fe konsantrasyonu sırasıyla 227109, 548547 ve 401654 mg/kg olarak bulunmuştur. Örneklerin % olarak Fe içeriği; ark ocağı cüruf, ızgara altı cüruf ve tufal için sırasıyla 23, 55 ve 40 bulunmuştur.

Tablo 1. Araştırmada kullanılan tufal ve cürüfların elemental analiz sonuçları

Element	Ark Ocağı Cüruf	Izgara Altı Cüruf	Haddehane Tufali	Sınır Değer*	Birim
Be	27	17	22		Ppm
B	63	10	1		Ppm
Ti	2076	131	ND**		Ppm
V	316	16	ND		Ppm
Cr	2117	557	ND	350	Ppm
Mn	23488	2786	ND		Ppm
Fe	227109	548548	401655		Ppm
Co	58	73	29383		Ppm
Ni	48	399	5669	120	Ppm
Cu	309	1826	1953	450	Ppm
Zn	187	ND	2441	1100	Ppm
As	ND	8	5		Ppm
Se	142	80	ND		Ppm
Sr	344	46	ND		Ppm
Cd	6	6	ND	3	Ppm
Ba	1233	173	ND		Ppm
Pb	138	134	ND	150	Ppm
Hg	ND	ND	ND	5	Ppm
Fe	23	55	40		%

\* Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral Gübreler ve toprak düzenleyiciler ile Mikrobiyal, Enzim İçerikli ve Diğer Ürünlerin Üretimi, İthalatı ve Piyasaya Arzına Dair Yönetmelik kapsamında uygun görülen ağır metal sınır değerleri  
\*\* ND: Belirlenemedi

### 3.2. Izgara altı cürufu ve tufal örneğinin çözünürleştirilmesi

Izgara altı cürufu ve tufal örneğinin Fe içeriğinin yüksek olması nedeniyle, bunların uygun çözücüler ile çözünür forma getirilmesi amacıyla laboratuvarda EDTA ve konsantre HNO<sub>3</sub> ile çözünürlük deneyleri gerçekleştirilmiştir.

9 Mart 2012 tarihli ve 28288 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmeliğe göre Fe içeren maddeden asit ya da şelatlayıcı bir madde ile hazırlanan demirli gübre çözeltilisinin kütlece en az % 2 suda çözünür Fe içermesi gerekir.

Izgara altı cüruf ve tufalden HNO<sub>3</sub> ile elde edilen gübrenin TS EN 13650 metoduna göre yapılan elemental analiz sonucu Tablo 2'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere hazırlanan gübre

çözeltilisinin suda çözünür Fe içeriği cüruf ve tufalde sırayla kütlece % 4,41 ve 2,14 oranında olup yönetmelikte istenen ve sınır değer olan % 2'den daha büyüktür. Izgara altı cüruf ve tufalden EDTA ile elde edilen gübrenin suda çözünür Fe içeriği sırayla % 3,75 ve % 3,02 oranında bulunmuştur (Tablo 2).

Tablo 2. Izgara altı cüruf ve tufalden EDTA ve HNO<sub>3</sub> ile hazırlanan besin çözeltilisinin element içeriği

Element	EDTA		HNO <sub>3</sub>		Sınır Değer*
	Izgara Altı Cüruf	Tufal	Izgara Altı Cüruf	Tufal	
B (ppb)	13688	11966	12663	1156	
Na (ppm)	13813	12988	7113	7013	
Mg (ppm)	518	480	176	50	
Al (ppm)	38	33	0,1	8	
Si (ppm)	10,3	9,1	24	22	
P (ppm)	12,4	3,5	1,0	0	
K (ppm)	15	15	14	32	
Ca (ppm)	7538	6678	4386	799	
Ti (ppm)	2,1	1,8	1,1	0,3	
V (ppm)	ND	ND	0,4	ND	
Cr (ppm)	1,0	0,80	0,4	0,5	350
Mn (ppm)	69	57	21,4	4	
Fe (ppm)	37507	30239	44081	21400	
Co (ppb)	290	177	120	548	
Ni (ppm)	0,2	0,1	0,1	0,7	120
Cu (ppm)	1,0	0,9	0,5	3,5	450
Zn (ppm)	2,1	2,0	1,5	0,3	1100
As (ppb)	40	32	70	844	
Se (ppb)	301	305	297	260	
Sr (ppm)	2,6	2,2	0,8	0,1	
Mo (ppb)	144	128	641	1294	
Ag (ppb)	0	48	0	0	
Cd (ppb)	88	90	93	79	3
Sb (ppb)	61	59	64	261	
Sb (ppb)	92	85	156	429	
Ba (ppm)	2,3	1,9	1,9	0,6	
Pb (ppb)	105	122	1740	504	150
Fe (%)	3,75	3,02	4,41	2,14	

### 3.3. Hazırlanan besin çözeltilisiyle (gübre) farklı dozlarda gerçekleştirilen saksı denemesi

DTPA yöntemi için Lindsay ve Norvell [5] toprakta kritik Fe değerinin 4,5 mg/kg olduğunu, 4,5 mg/kg'ın üzerinde demir içeren topraklarda bitkilerin demir uygulamalarına olumlu cevap vermediklerini bildirmişlerdir [6-9]. Bu amaçla Adana'dan alınan toprak örneğinde ilk etapta yapılan toprak analizinde DTPA ile belirlenen bitkiye yarayırlı form 4,22 mg/kg olarak belirlenmiştir. Toprak pH'sı ise 7,7 olup hafif alkalin sınıfındadır. Bilindiği üzere Çukurova Bölgesi toprakları genellikle alkalin karakterli, kireç içeriği yüksek, Fe içeriği düşük alüviyal topraklardır. Bu nedenle seçilen toprak örneğinin çalışma için uygun olduğu düşünülmüştür.

Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında yürütülen saksı denemesinde mısır bitkisi yetiştirilmiştir. Mısır, dünyada ve Türkiye'de çok geniş ekim alanına sahip önemli bir bitkidir. Ülkemizde özellikle Çukurova bölgelerinde Mısır

tarımı yaygın olarak yapılmaktadır. Mısır bitkisi Fe noksanlığına karşı hassasiyet göstermektedir. Cüruftan EDTA ve  $\text{HNO}_3$  ile elde edilen ve pH'sı 6'ya ayarlanan iki sıvı gübrenin Fe konsantrasyonu sırayla 37507 ve 44081 mg/L olarak bulunmuştur. Laboratuvar şartlarında tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 paralelli yapılan denemede 100 g toprağa ekimden iki hafta sonra çözelti halinde 0, 4 ve 8 mg/kg dozlarında ızgara altı cüruftan hazırlanmış FeEDTA (% 3,75 Fe ve pH 6),  $\text{FeNO}_3$  (% 4,41 Fe ve pH 6) çözeltisi uygulanmıştır. Elde edilen gübrelere ilaveten analitik saflıktaki  $\text{FeNO}_3$  (MA: 404 g/mol) ve Fe-EDTA (MA: 367,05 g/mol)'dan hazırlanan sıvı gübreler mısır bitkisine 0, 4 ve 8 mg/kg Fe olacak şekilde uygulanmıştır.

Yürütülen saksı denemesinde cüruftan  $\text{HNO}_3$  ve EDTA ile ayrı ayrı hazırlanan 0, 4 ve 8 mg/kg Fe dozlarındaki besin çözeltisinin mısır büyümesine etkisi Şekil 1'de gösterilmiştir.



a)



b)

Şekil 1. Cüruftan  $\text{HNO}_3$  (a) ve EDTA (b) ile hazırlanan ve farklı dozda uygulanan Fe'nin mısır bitkisinin gelişimi üzerine etkileri

Şekilden görüldüğü gibi her iki besin çözeltisinin dozu arttıkça bitki büyümesi de artış göstermiştir. Tablo 3'te Cüruftan  $\text{HNO}_3$  ve EDTA ile hazırlanan ve farklı dozda uygulanan Fe'nin mısır bitkisinin SPAD Değeri, Kuru Madde Verimi ve Fe konsantrasyonu üzerine etkisi FeEDTA ve  $\text{FeNO}_3$  gübresi ile karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.

Tablo 3. Cüruftan  $\text{HNO}_3$  ve EDTA ile hazırlanan ve farklı dozda uygulanan Fe'nin mısır bitkisinin SPAD Değeri, Kuru Madde Verimi ve Fe konsantrasyonu üzerine etkisi ve FeEDTA ve  $\text{FeNO}_3$  gübresi ile karşılaştırılması

Uygulama	Doz mg/kg	Kuru Madde g/1 bitki	SPAD Yaşlı	SPAD Genç	Fe, mg/kg KM
Kontrol	0	0,50	13	21	273
Curuf-EDTA	4	0,89	9	17	284
Curuf-EDTA	8	0,93	10	20	785
Curuf- $\text{NO}_3$	4	0,65	13	19	109
Curuf- $\text{NO}_3$	8	1,03	11	16	212
Fe-EDTA	4	1,03	5	20	138
Fe-EDTA	8	1,12	13	24	190
Fe- $\text{NO}_3$	4	0,40	13	17	169
Fe- $\text{NO}_3$	8	0,44	14	17	590

#### 4. Değerlendirme ve Sonuç

Bitkisel üretimde Fe noksanlığı, verim ve kalite parametrelerini etkileyen yaygın beslenme sorunlarıdır. Demir noksanlığı bitkisel üretimde olduğu gibi insan beslenmesi için de günümüzde hala önemli bir beslenme sorunudur. Türkiye'de yapılan çalışmalarda Fe noksanlığının tarım yapılan alanlardaki topraklarda % 27'ler düzeyine ulaştığı saptanmıştır [10]. Topraklarda toplam Fe miktarı genelde yüksek olmasına karşın bitkiye yararlı formda bulunan Fe miktarı azdır. Toprak faktörlerinden dolayı ortaya çıkan Fe noksanlığı problemine karşı alınabilecek en iyi ve hızlı önlemlerin başında Fe içeren gübrelere topraktan veya yapraktan bitkiye uygulanması gelmektedir.

Çalışmada kullanılan materyallerde TS EN 13650 metoduna göre yapılan analiz sonunda elde edilen bulgular 'Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral Gübreler ve Toprak Düzenleyiciler ile Mikrobiyal, Enzim İçerikli ve Diğer Ürünlerin Üretimi, İthalatı ve Piyasaya Arzına Dair Yönetmelik' kapsamında uygun görülen ağır metal sınır değerleri esas alınarak değerlendirilmiştir (Tablo 1). Yönetmelikte sınır değer; Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr ve Hg için belirlenmiştir. Ancak çalışmada, örneklerin Mn, B, Mo gibi diğer besin elementi ve Be, Ti, V, Co, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Pb gibi diğer kirlenici potansiyeli de belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan örnekler ağır metal derişimleri açısından

karşılaştırıldığında tufal örneğinin cüruf örneklerine göre nispeten daha temiz olduğu, tufalde Cr ve Cd'ye rastlanmadığı belirlenmiştir. Izgara altı cürufunda ise tufal örneğinden farklı olarak Zn'ye rastlanmamıştır. Örneklerin üçünde Ni ve Cu derişimleri yönetmelikle belirlenmiş sınır değerleri aşmaktadır.

Hiçbir örnekte cıva'ya (Hg) rastlanmamıştır. Izgara altı cüruf örneğinin Fe derişiminin diğer iki örneğinkinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle ızgara altı cürufundan ve tufalden EDTA ve konsantre HNO<sub>3</sub> ile besin çözeltisi hazırlanmasına karar verilmiştir. Hazırlanan besin çözeltisinin ICP-MS analiz sonuçları karşılaştırıldığında (Tablo 2) cüruf ve tufal örneğinde EDTA ile hazırlanan besin çözeltisinin Fe içeriği sırayla % 3,75 ve % 3,02 iken HNO<sub>3</sub> ile hazırlanan besin çözeltisinin Fe içeriği sırayla % 4,41 ve % 2,14'tür. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere cüruf örneğinde HNO<sub>3</sub> ile daha yüksek verim elde edilirken, tufalde % 1'lik farkla EDTA'nın verimi daha fazladır. Nitrik asit, kuvvetli bir asittir ve bu nedenle cüruftaki Fe derişiminin daha fazla olması Fe'yi diğerlerine göre daha yüksek oranda çözebilmesini sağlamıştır. Diğer bir deyişle HNO<sub>3</sub>'ün cüruftaki Fe'yi diğerlerine göre daha fazla çözmesi örneğin başlangıç derişiminin fazla olmasıyla ilişkilendirilebilir. EDTA ise zayıf bir asit olup metal iyonlarıyla kuvvetli şelat oluşturma yeteneği taşıyan şelatlayıcı ajandır. EDTA proton verdiğinde, karboksil gruba bağlı olan 2 azot ve 4 oksijen atomunu kullanarak, metallere yükleri ne olursa olsun 1:1 yapıda kompleks oluşturur. Ancak oluşan metal komplekslerinin kararlılık sabitleri birbirinden farklıdır. EDTA'nın bazı metal katyonlarıyla oluşturduğu kompleksler ve oluşum sabitleri; Mg-EDTA:  $K_{olş} = 4,9 \times 10^8$ , Fe-EDTA:  $K_{olş} = 1,3 \times 10^{25}$ , Cu-EDTA:  $K_{olş} = 5,0 \times 10^{10}$ , Pb-EDTA:  $K_{olş} = 1,1 \times 10^{18}$  şeklindedir. Bu katyonlar içinde Fe, EDTA ile en kararlı kompleksi oluşturan metaldir [11].

Cüruftaki Fe derişiminin fazla olması nedeniyle EDTA'nın bu örnekteki verimi daha fazla bulunmuştur.

Son aşamada ise sadece cüruf örneğiyle gerçekleştirilen çözünürleştirme sonucu elde edilen besin çözeltisinin mısır bitkisinin büyümesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Mısır bitkisi ile yürütülen sakı denemesinde HNO<sub>3</sub> ve EDTA ile ayrı ayrı hazırlanan farklı Fe dozlarındaki besin çözeltisinin yetiştirilecek mısır bitkisinin büyümesine etkisi incelendiğinde, her iki besin çözeltisinde de doz arttıkça bitki büyümesinde artış olduğu tespit edilmiştir. Kıyaslamak amacıyla analitik saflıktaki FeNO<sub>3</sub>

(MA:404 g/mol) ile hazırlanan sıvı gübrede de benzer sonuç elde edilmiştir.

Hasat boyunca yapılan fenolojik gözlemlerde özellikle yaşlı yapraklarda kloroz ve nekroz gözlenmiştir (Tablo 1). Toplam sekiz hafta süreyle yetiştirilen mısır bitkisinde Fe dozu arttıkça kuru madde miktarında, klorofil içeriğinde ve Fe alımında artış elde edilmiştir. Tufal ve cürufun yapılan Fe miktarının yüksek olması ve bitki için yararlı iz elementlerini de ihtiva etmesi bu çalışmanın çıkış noktasını oluşturmuştur. Örneklerdeki Fe'nin bitkinin alabileceği forma dönüştürülmesi için yapılan deneyler, hedeflenen sonuca ulaşıldığını göstermiştir.

Böylece bu çalışmada, çevresel açıdan önemli bir problem teşkil eden demir-çelik endüstrisi atıklarının tarımsal uygulamalarda inorganik gübre olarak kullanılabilmesi ortaya konmuştur. Ülkemizdeki tarımsal faaliyetlerde Fe eksikliği için toprağa uygulanan gübreler genellikle yurt dışından ithal edilmektedir. Bu çalışmada demir-çelik endüstrisine ait atıkların hammadde olarak kullanılmasıyla tarımsal faaliyetlerde kullanılacak gübre elde edilmiş olup, atıklar katma değeri yüksek başka bir ürüne dönüştürülmüştür.

#### Referanslar

- [1] <http://www.dcu.org.tr/tr/page.asp?id=6>, (Erişim zamanı; Ocak, 3, 2017).
- [2] <http://www.recyclingdergisi.com/HaberlerDetay.aspx?ID=34>, (Erişim zamanı; Ocak, 3, 2017).
- [3] Muhammet Bilen, "Çelikhane cüruflarından liç-karbonatlaştırma prosesi ile kalsiyum karbonat kazanılması" Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, 2010.
- [4] TS EN 13650, Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements
- [5] W. L. Lindsay and W. A. Norwell, "Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper", Soil Sci. Soc. Amer. J. vol. 42, no 3, pp. 421-428, Feb 1978;
- [6] V. Katkat, A. Ozgumus, H. Basar, B. Altunel, "Bursa yöresindeki şeftali ağaçlarının demir, çinko, bakır ve mangan ile beslenme durumları", Turkish J. Agric. For. vol. 18, no 6, pp. 447-456, 1994.
- [7] F. Eyupoğlu, S. Talas, "Klorotik elma ağaçlarına topraktan uygulanan demirin bakiye etkisi", Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Yıllığı, Ankara, 1996.
- [8] H. Basar, "Methods for estimating soil iron availability to chlorotic peach trees", Commun. Soil Sci. Plant Anal. vol.36, pp. 1187-1198, Jan 2005.

[9] A. Korkmaz, H. S. Şendemirci, A. Horuz, “Toprakları DTPA ile ekstrakte edilebilir Fe miktarına bağlı olarak Fasulye bitkisinin (*Phaseolous vulgaris* L. Var. Nanus) demirli gübrelemeye cevabı”, Anadolu Tarım Bilim. Derg. vol. 25, no 3, pp. 175-184, 2010.

[10] F. Eyüpoğlu, N. Kurucu, S. Talaz, U. Canısağ, “Plant available trace iron,zinc, manganese and copper in Turkish soils”, (ed. J. Ryan), Accomplishments and Future Challenges in Dryland Soil Fertility Research in the Mediterranean Area, ICARDA book, pp. 191-196, 1997.

[11] Chulsung Kim, “Extraction of lead using EDTA: Factors affecting extraction, effects of amorphous iron and recycling of used EDTA”, Ph. D. thesis, Iowa State University, Civil Engineering (Environmental Engineering), Iowa, USA, 1998.