

YÜKSEK DERİŞİMDE FOSFORÖZ ASİTTEN POTASYUM FOSFİT TUZLARI ÜRETİMİNDE REAKTÖR İŞLETİM TÜRÜNÜN ETKİSİ

Zeynep YILMAZER HİTİT^{1*}, Pınar AYGENER², Elçin Elmas AK³, Kemal KESENCİ⁴, Suna ERTUNÇ⁵, Bülent AKAY⁶

¹ Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0001-9078-191X>

² Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-8767-5654>

³ Ar-Ge Merkezi, Safa Tarım A.Ş, Konya, Türkiye

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0001-6210-1788>

⁴ Ar-Ge Merkezi, Safa Tarım A.Ş, Konya, Türkiye

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-0767-1029>

⁵ Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-0139-7463>

⁶ Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-2541-490X>

Anahtar Kelimeler

Fosforöz asit
Nötralleşme Tepkimesi
Potasyum Fosfit Tuzu
Mono ve Dipotasyum Fosfit
Reaktör Türü

Öz

Fosforöz asit ile potasyum hidroksitin nötralleşme tepkimesi sonucu oluşan potasyum fosfit tuzlarının (monopotasyum fosfit ve dipotasyum fosfit tuzları) üretimi; farklı işletim türleri ile üretim gerçekleştirilerek, işletimlerin prosese etkisinin incelenmesi ve tepkimeye ilişkin bilinmeyen unsurların saptanması, tepkimenin gerçekleştirileceği reaktörün ve işletim türünün, stokiyometrik oranın tespiti gerçekleştirilmiştir. Optimum işletim koşullarının belirlenmesi için farklı derişim oranlarında fosforöz asit ve potasyum hidroksit çözeltileri hazırlanarak deneyler yapılmıştır. Ekzotermik tepkime boyunca salınan ısının ve işletim türünün ilişkisini incelemek için deneyler yarı-kesikli, kesikli ve sürekli işletim türlerinde gerçekleştirilmiştir. Ekzotermik reaksiyon sonucu oluşabilecek patlama, sıçrama gibi durumların etkisini gözlemleyebilmek, ürün spesifikasyonlarını değerlendirmek için deneyler asit üzerine baz ve baz üzerine asit beslemesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. İki deney setinde de bir farklılık olmadığı saptanmıştır. Aynı zamanda yapılan deneyler sonucunda tepkime stokiyometrisinin 1:1.5 (asit:baz) molarite oranında gerçekleştirilmesi gerektiği ortaya konulmuştur. Yarı-kesikli reaktör sistemi yerine borsal bir reaktör sisteminde girdilerin reaktör boyunca belirli aralıklarla beslenmesini ve böylece ani patlama, sıçrama, sıcaklık yükselmesi ve reaksiyon hızının önüne geçilmesini sağlayacak aynı zamanda da bu besleme yöntemiyle ürün verimliliğini artırmayı amaçlayan borsal reaktör tercih edilmiştir. Deney sonucunda istenilen pH değeri olan 6,5 civarına ulaşılmış, reaktör içerisindeki sıcaklık kontrol edilebilmiş, istenen derişimlerde potasyum ve fosfor içeren ürün elde edilmiştir.

EFFECT OF REACTOR OPERATION TYPE ON THE PRODUCTION OF POTASSIUM PHOSPHITE SALTS FROM HIGH CONCENTRATION OF PHOSPHOROUS ACID

Keywords

Phosphorous Acid
Neutralization Reaction
Potassium Phosphite Salt
Mono and Dipotassium
phosphite

Abstract

In the production of potassium phosphite salts (monopotassium phosphite and dipotassium phosphite salts) formed as a result of the neutralization reaction of phosphorous acid and potassium hydroxide. Production was carried out with different operating modes, examining the effect of operations on the process and determining the unknown factors related to the reaction, determining the reactor and operating type in

* Sorumlu yazar; e-posta : zyilmazer@ankara.edu.tr



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Reactor type

which the reaction will be carried out, and the stoichiometric ratio. In order to determine the optimum operating conditions, experiments were carried out by preparing phosphorous acid and potassium hydroxide solutions at different concentrations. To investigate the relationship between the heat released by the reaction and the operating modes, experiments were carried out in semi-batch and batch and continuous operating modes. In order to observe the effect of explosion and splashing that may occur as a result of exothermic reaction and to evaluate the product properties, both acid-on-base and base-on-acid feeding experiments were carried out. No difference was found between the two experimental sets. It has also been shown that the reaction stoichiometry should be done at a molarity ratio of 1:1.5 (acid:base). Instead of a semi-batch reactor system, a tubular reactor has been preferred in a tubular reactor system, which will ensure that the inputs are fed through the reactor at regular intervals, thus preventing sudden explosion, splashing, temperature rise and reaction rate, while at the same time aiming to increase the product efficiency with this feeding method. As a result, the desired pH value of 6.5 was reached, and the product containing potassium and phosphorus at desired concentrations was obtained by controlling the temperature in the reactor.

Araştırma Makalesi

Başvuru Tarihi : 03.08.2021
Kabul Tarihi : 27.10.2021

Research Article

Submission Date : 03.08.2021
Accepted Date : 27.10.2021

1. Giriş

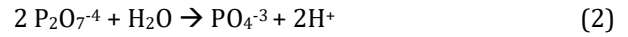
Potasyum tuzları olarak formüle edilen fosfonik asit, çeşitli meyve, sebze ve süs bitkilerindeki bazı bitki patojenik bakteriler olan oomycete ve ascomycete mantarlarına karşı koruyucu etkisi olan sistemik fungusitlerdir. Hem yapraklardan hem de köklerden hızla emilir ve hem akropetal hem de bazipetal translokasyon sergilerler. Etki biçimleri, sporların çimlenmesini ve gelişimini engellemektir. Ek olarak, fitoaleksin ve patogenez ile ilgili proteinlerin doğrudan veya dolaylı üretimini indükleyerek fungal veya bakteriyel patojenlere karşı bitki savunma mekanizmalarının indüksiyonunu gerçekleştirirler. Fosforoz asit (fosfonik asit), Mono- ve di-potasyum fosfonat (fosfit) iyonlarının bir karışımını içeren tuzların üretiminde kullanılan aktif bileşendir. Fosfonik asit, amonyum, sodyum veya potasyum tuzları olarak piyasada bulunmakta ve ürünlerin aktif bileşen içeriği genellikle fosforoz asit eşdeğeri olarak ifade edilmektedir. Piyasada bulunan ve teknik konsantrelerden üretilen potasyum formülasyonları, yaklaşık % 32 fosfit iyonları, % 20,0'a kadar potasyum içermektedir (Trinchera ve diğ., 2020).

Fosfor bazlı gübreler, azot ve potasyum ile birlikte dünya genelinde tarım için kritik olan üç besleyiciden biridir. Fosfor bazlı tüm önemli gübreler fosfat iyonu (PO_4^{3-}) içerir. Bazen de bir miktar polifosfat, yani $P_2O_7^{4-}$ bileşime dahil edilir.

Polifosfatlar, pirofosfatlar olarak da adlandırılır ve Eşitlik (1)'de gösterildiği gibi yoğunlaştırılmış fosfat iyonları (PO_4^{3-}) tarafından oluşturulan iyonik türlerdir.



İlave fosfat iyonları daha uzun polifosfatlar oluşturmak için polifosfat $P_2O_7^{4-}$ ile reaksiyona girebilirler. Polifosfat oluşumu yüksek girdi derişimleri ve yüksek reaksiyon sıcaklıkları, ardından da hızlı soğutma ile gerçekleşir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda Eşitlik 2'de gösterildiği gibi polifosfattaki kimyasal bağlar hidrolize olabilir ve fosfat iyonu (PO_4^{3-}) ve asit oluşur (California Fertilizer Association, 1995).



Polifosfitlerin alkali metal ve organik esterlerini tanımlayan birkaç akademik çalışma yayınlanmıştır. Payne and Skledar alkali metal fosfitlerin termal bozunması ile pirofosfatların sentezini tanımlamışlardır (Grant, Payne, ve Skledar 1964).

Potasyum fosfit gibi inorganik fosfit bileşiklerinin mantar öldürücüler (fungisit) olarak faydalı olduğu bilinmektedir. Bitkiler tarafından emilen potasyum fosfit, bitki patojenleri üzerinde doğrudan antifungal etkisi olan fosfit iyonları olarak hücrelere dahil edilir. Potasyum fosfit ister yaprağa ister toprağa uygulansın, floem ve de ksilemde yer değiştirebilir oluşu kök kaynaklı hastalıkları kontrol etmekte yardımcı olur. Aynı zamanda potasyum fosfit fitotoksik değildir. Patojen direncinin düşük oluşu dolayısıyla organik tarımda hem küratif tedavi için hem de koruyucu olarak kullanılabilir (Förster, Adaskaveg, Kim ve Stanghellini, 1998).

Ekonomik gübrelemede, bitkinin maksimum yararlanma yüzdesinin sağlandığı uygulama dozu seçilmektedir. Bitkiler besin miktarlarının büyük bir kısmını toprak suyunda erimiş olan tuzlardan sağlarlar.

Bu durumda bitkilerin topraktan doğrudan aldığı bitki besin maddeleri miktarları sınırlandırılmış olmaktadır. Bu durum da araştırmacıları toprakta ve suda eriyen besin maddesi miktarının belirlenmesine zorlamıştır. (Achary ve diğ., 2017). Bununla birlikte, fungusitler gibi tüm ticari kimyasalların çevreye duyarlılık açısından toprağa az beslenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, aynı performans ve dozda geliştirilmiş gübrelere ihtiyaç vardır.

Bu bağlamda, potasyum fosfit, üç kritik bitki besin maddesinin ikinci önemli besini olan potasyumu sağlayacağı için özellikle yararlı olacaktır. Dahası bir polifosfitin, polifosfattaki bilinen yavaş salım avantajlarını sağlaması beklenebilir.

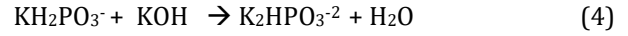
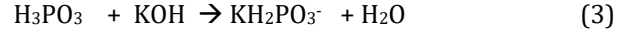
Potasyum fosfit bileşikler, "biyopestisitler" olarak sınıflandırılır. Bu itibarla, aktif bileşen olan fosforoz asidin mono- ve di-potasyum tuzları, sentezlenmiş aktif bileşenlerdir. Bitki patojenlerine karşı doğrudan toksik etki gösterirler. Ayrıca bitkilerin doğal savunma mekanizmalarını hastalık bastırma veya yok etme yoluyla aktive ederler. Böylece ikili bir etki modu (double effect) sağlarlar.

Potasyum fosfitler bitki tarafından sistematik olarak emilir ve hem floem hem de ksilem yoluyla bitki içinde hareketlidir. Kök sistemi dahil olmak üzere, bitkilerin damar sisteminde sistemik olarak yukarı ve aşağı hareket ederek maksimum ve verimli kullanım için bitki yaprak dokusu ve kökleri tarafından hızla emilirler. Etki tarzının iki katlı olduğu düşünülmektedir, ilk olarak mantarın içinde "patojeni duvarla örerek, hastalık veya böcekler tarafından saldırıya uğradığında çevredeki hücreleri öldürerek ve daha fazla mantar büyümesini engelleyerek etki eder. Bu hastalıklı bir bölgenin çevresinde sararma şeklinde görülür.

İkinci olarak, bitki hızlı sitolojik etki yoluyla kendi bağışıklık savunma sistemini aktive eder, diğer hücrel fitoaleksinin birikimlerini ve metabolik değişiklikleri ve diğer direnç indükleyicileri tetikleyerek daha fazla tepki verir. Bitkinin geri kalanı, diğer bölgelerinde enfeksiyona veya saldırıya karşı direncini artırmak üzere başka bileşikler üretmeye başlar. Bu iki tür yanıt, sistemik edinilmiş direnç (SAR) ve indüklenmiş direnç (IR) olarak bilinir.

Fosfitler, çok sayıda mantar patojenine karşı oldukça seçici, toksik olmayan fungusitlerdir ve Phytophthora, Rhizoctonia, Pythium ve Fusarium'un bitki hastalığı izolatlarına ve diğer bitki hastalıklarına karşı koruyucu ve iyileştirici yanıtlar verir.

Mono ve di potasyum fosfit bileşikler genel olarak bir kesikli reaktöre sulu bir potasyum hidroksit çözeltisi yüklenerek fosforoz asit ile reaksiyonu sonucu gerçekleştirilir (Eşitlik 3 ve 4). Fosforoz asit, potasyum hidroksite önce yavaşça, ardından reaksiyonun sonuna doğru daha hızlı bir şekilde eklenmektedir.



Tüm bu açıklamaların ışığında, bir tarım fungusiti olarak arttırılmış etkililiğe sahip bir potasyum polifosfit bileşiminin hazırlanması için ekonomik ve daha güvenli bir ticari işleme ihtiyaç olduğu kaçınılmazdır. Bu amaçla yüksek derişimlerde girdiler kullanılarak yüksek potasyum ve fosfor içerikli ürün elde edilmesi, bu ürünün güvenli çalışma koşullarında yüksek verimlerde alternatif geliştirilmiş reaktör işletim şekilleriyle üretilmesi önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın birçok açıdan önem taşıdığı düşünülmektedir. Bu çalışmanın kapsamı, farklı işletim türlerinde ürün eldesi, girdilerin (asit ve baz) reaktöre farklı besleme sıralarıyla beslenmesi, maksimum girdi çözünürlük değerlerinde ve dolayısıyla maksimum verimde ürün elde edilmesinden oluşmaktadır. Aynı zamanda endüstride ve literatürde bilinenin aksine yeni bir işletim sistemiyle (kesikli reaktör yerine borusal akışlı reaktör) çalışılması bu çalışmanın yenilikçi yönünü ortaya koymaktadır.

2. Yöntem

2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Nötralize edilmiş bir fosforoz asit çözeltisi hazırlamak için, fosforoz asit ve potasyum hidroksit, damıtılmış su içinde ayrı ayrı çözülmüştür. Çalışmalarda kullanılan fosforoz asit çözeltisi ve potasyum hidroksit çözeltisi teorik olan en yüksek çözünürlük değerlerinde hazırlanmıştır. Teorik olarak maksimum çözünürlük verileri incelendiğinde, fosforoz asidin sudaki çözünürlüğünün 300 gram fosforoz asit/ 100 ml su; potasyum hidroksitin sudaki çözünürlüğünün ise 124 gram potasyum hidroksit/ 100 ml su olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Registration Report Part A: Risk Management BFA1-14, 2017). Bu amaçla 1420 gram fosforoz asit 590 gram suda, 1200 gram potasyum hidroksit ise 1000 gram suda çözülmüştür. Böylece maksimum verimde ürün elde etmek adına maksimum girdi derişimleriyle tepkime gerçekleştirilmiştir. Bu değerler 1:1.5 (A:B) girdi oranı olarak belirlenmiştir. Potasyum hidroksit çözünme işleminde ısıyı serbest bırakırken, fosforoz asit ısıyı emer. Bu maddelerin çözünmesi neticesinde fosforoz asitin sıcaklığı -5 °C'ye, potasyum hidroksitin sıcaklığı ise 82 °C'ye ulaşmıştır. Hazırlanan H₃PO₃ ve KOH çözeltileri oda sıcaklığına gelmesi için bekletilmiş, H₃PO₃ çözeltisi oksijenle tepkimeye girmeyecek bir şekilde kapalı muhafaza edilmiştir. Hazırlanan fosforoz çözeltisinin yoğunluğu 1,5 g/L, potasyum hidroksit çözeltisinin yoğunluğu ise 2,1 g/mL'dir. İletkenlik değerleri ise sırasıyla 38 ve 40 mS/cm'dir. Nötralize edilmiş fosforoz asit çözeltisi

fosfor iyonunun oksidasyonunu önlemek için kapalı ortamda muhafaza edilmiştir.

Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

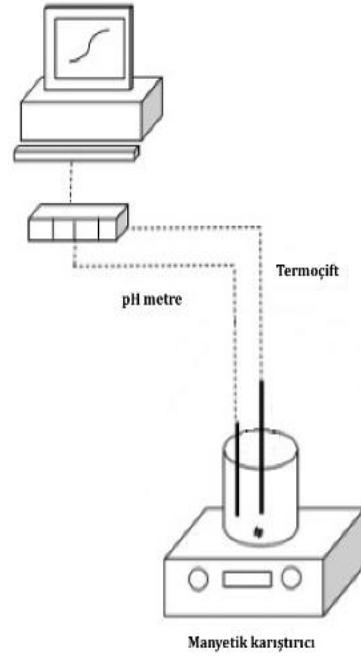
2.2. Deney Sistemi

Manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş 250 mL hacimli cam beher, reaksiyon kabı olarak kullanılmıştır. pH ölçmek için pH metre ve sıcaklık ölçümü için termocift bulunmaktadır. Sisteme asit ve bazı beslemek için iki adet WPI (World Precision Instruments) Peri-Star model peristaltik pompa bulunmaktadır. Nötralize edilmiş fosforoz asit çözeltisinin pH değerleri ise online bilgisayara bağlı pH metre ile anlık okunmuş ve kaydedilmiştir. Nötralizasyon deneylerinde Kesikli (KT) ve yarı kesikli (YKT) işletimlerin (baz üzerine asidin beslendiği (YKT1), asidin üzerine bazın beslendiği (YKT2) ve asit ve bazın birlikte sabit düşük akış hızında beslendiği, eş zamanlı yavaş beslemeli yarı-kesikli tepkime kabı (YKT3) deney sistemleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 2'de ise sürekli işletilen borsal reaktörün (PAT) yer aldığı deney sistemi verilmiştir.

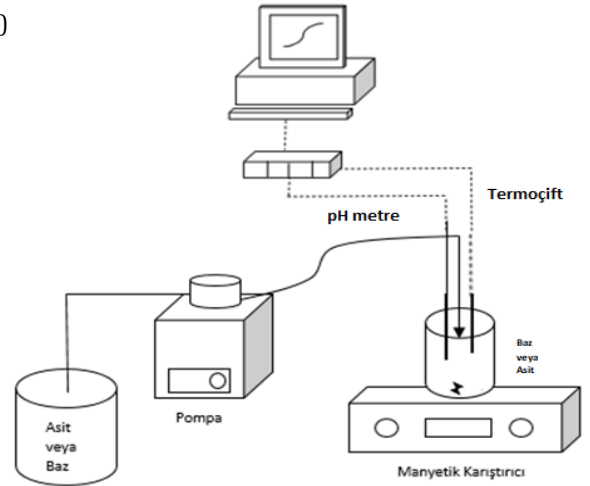
2.3. Deney Yöntemi

Kesikli işletim deneylerinde fosforoz asit ve potasyum hidroksit deney başlangıcında aynı anda sisteme beslenmiştir (Şekil 1a). Yarı-kesikli işletimler önce asit üzerine baz ve sonra baz üzerine asit beslenmesi şeklinde iki şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1b). Sürekli işletimlerde ise asit ve baz sisteme belirlenen düşük hızlarda karıştırmalı reaktöre ve borsal akış reaktörüne beslenmiştir (Şekil 2). Reaksiyonlar esnasında sıcaklık, pH verileri sürekli olarak kaydedilmiştir. Girdi besleme sırasının ve ekzotermik bir üretim tepkimesi olan potasyum fosfit tuzlarının farklı işletim tiplerinde üretilmesinin, tepkime süresince neden olabileceği riskler analiz edilmiş ve ürün verimine etkisi incelenmiştir. Yüksek besleme hızlarının, reaksiyonun yatışkın durumdan ani olarak sapmasına neden olduğu görülmüş ve bu nedenle girdiler mümkün olan en yavaş hızda reaktöre beslenmiştir. Bunun yanı sıra ekzotermik tepkimenin sıcaklık artışı, ceketli borsal akışlı reaktörde gerçekleşen üretim tepkimesiyle önlenmiştir.

a)



b)

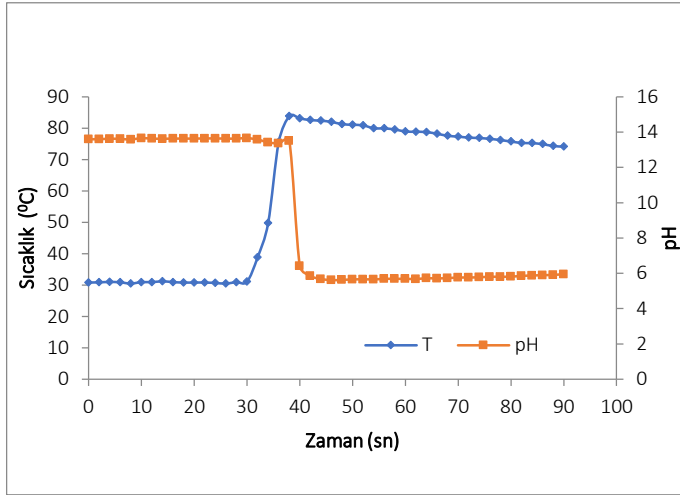


Şekil 1. Kesikli ve Yarı-Kesikli İşletimler İçin Nötralizasyon Deney Sistemleri a) Kesikli İşletim (KT), b) Yarı Kesikli İşletim (YKT)

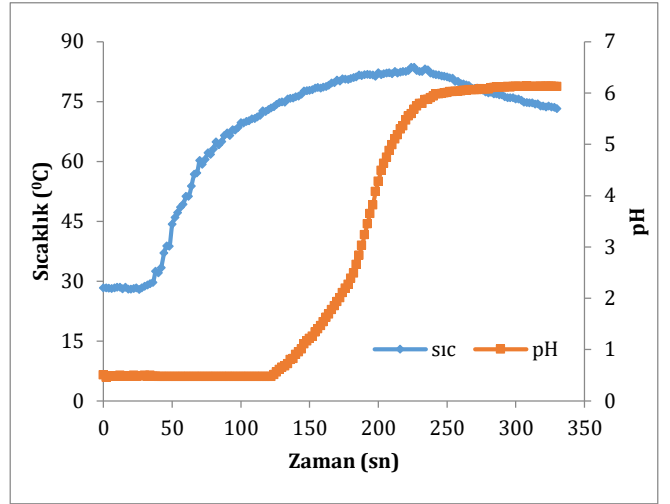
2.4. Analiz

2.4.1. Toplam Fosfor Analizi

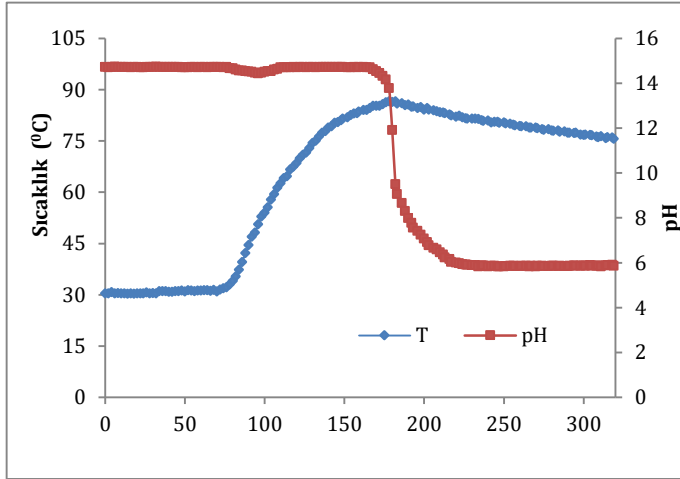
0,2 g sıvı gübre örneğine hacimce 6:1 oranında nitrik asit ve hidroklorik asit eklenir. Çözelti yakıldıktan sonra 50 mL saf su eklenir. 250 mL'lik balon jøjeye süzülür ve 250 mL çizgisine tamamlanır. Balon jöjeden alınan 20 mL çözelti, kalibrasyonu yapılmış pipetle yeni boş bir behere beslenir. Çözelti üzerine 65 mL saf su, 15 mL nitrik asit ve 50 mL kinolin çözeltisi eklenir. 250 °C'de çözeltiler kaynatılır. Soğuyan çözelti vakumla potalara süzülür ve beher saf su ile yıkanır. 250°C 'de potalar bekletilir. Desikatörde tam soğuma gerçekleşikten



Şekil 3. Kesikli İşletimde Sıcaklığın ve pH'nın Zamanla Değişimi



Şekil 5. Asit Üzerine Baz Beslenen Yarı-Kesikli İşletimde (YKT2) Sıcaklığın ve pH'nın Zamanla Değişimi



Şekil 4. Baz Üzerine Asit Beslenen Yarı-Kesikli İşletimde (YKT1) Sıcaklığın ve pH'nın Zamanla Değişimi

3.2.2. Asit üzerine Baz beslemesi (YKT2)

KOH çözeltisi pompa ile 30 mL/ dk düşük akış hızında (63 g/dk, yoğunluk=2,1 g/mL) içerisinde H_3PO_3 bulunan sisteme beslenmiştir. Tepkime yaklaşık 220 saniyede tamamlanmıştır. Deney sırasında sistemde sıcaklık artışı ile birlikte buhar çıkışı gözlenmiştir.

pH değeri deney başlangıcında reaktörde H_3PO_3 bulunmasından dolayı 0.11 dir. Sisteme 30 ml/ dk (63 g/dk, yoğunluk=2,1 g/mL) ayarlanmış pompa ile KOH beslemesi yapılmaya başlandığında bir süre pH değeri sabit kalmaya devam etmiştir. Eklenen KOH miktarı arttıkça nötralizasyon tepkimesi gerçekleşmeye başlamış ve pH değeri yaklaşık 6 olmuştur (Şekil 5).

Kontrollü ve yavaş besleme yapıldığında, sistemin yatışkın koşulunun aniden değişmediği ve ek olarak sıcaklık ve pH değişimlerinin hızlı gerçekleşmediği görülmektedir. Bu durum, sistem dinamiğinin korunması adına istenen bir durumdur.

3.2.3 Eş zamanlı yavaş beslemeli yarı-kesikli işletim (YKT3)

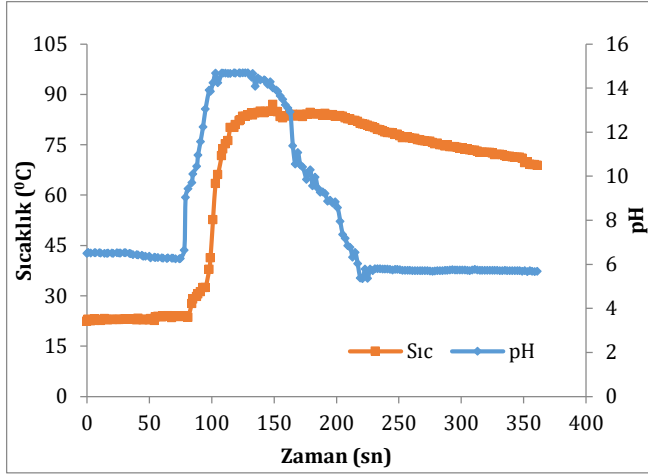
H_3PO_3 , 30 mL/dk (45 g/dk, yoğunluk=1.5 g/mL) ayarlanmış pompa ile KOH, 40 mL/ dk (84 g/dk, yoğunluk=2,1 g/mL) ayarlanmış pompa ile aynı anda sisteme beslenmiştir.

Tepkime 150 saniye sürmüştür. KOH ve H_3PO_3 'ün tepkimeye girdiği anda fiziksel olarak köpürmeler ve sıçramalar gerçekleşmiştir. Tepkime sıcaklığı 25°C'den 88°C'ye kadar artmıştır. pH değeri 14 değerinden yaklaşık olarak 6 değerine azalmıştır. Sisteme H_3PO_3 ve KOH aynı anda beslenmesine rağmen sisteme beslenen baz miktarı asitten daha fazla olduğundan başlangıç pH değeri 14'lerde kalmıştır. Tepkime sonunda asit ve baz tükendiğinde tepkimemizin son pH değeri 6 olarak gözlenmiştir (Şekil 6).

3.2.4 Sürekli işletim (PAT)

1500 gram H_3PO_3 500 g suda çözülerek %75 (ağ/ağ) yoğunluğu 1,5 g/mL olan 2000 gram fosforoz asit çözeltisi hazırlanmıştır. 1200 gram potasyum hidroksit çözeltisi hazırlanarak 1000 gram suda çözülerek %55 (ağ/ağ) yoğunluğu 2.1 g/mL olan 2200 gram KOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden 900 gram fosforoz asit ve 1200 gram potasyum hidroksit çözeltisi borusal akış reaktöre beslenmiştir. Bu miktarlar teknikte yaklaşık 2000 gramlık bir ürün hazırlanmasına

karşılık gelen miktarlardır. H_3PO_3 sisteme A₁ girişinden beslenmiş, KOH sisteme B₁ girişinden beslenmiştir. Deney yaklaşık 1700 saniye sürmüştür.



Şekil 6. Eş Zamanlı Yavaş Beslemeli Yarı-Kesikli Tepkime Kabında (YKT3) Sıcaklık ve pH Değişimi

Şekil 2'de gösterilen borusal akış rektör şemasındaki T₁, T₂, T₅, T₇ açıklıklarına sıcaklık ölçmek için termocift yerleştirilmiştir. Borusal akış rektörün A4 girişinden sıcaklık kontrolü için soğutma suyu (19 °C) girişi sağlanmış ve A2 çıkışından soğutma su çıkışı gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Şekil 7'de verilmiştir.

T₁ sıcaklığının ölçüldüğü yer, sistemde sadece H_3PO_3 olduğu noktadır. Burada KOH beslemesi gerçekleşmediğinden reaksiyon gerçekleşmemiş, sıcaklık tepkime süresince 27 °C'lerde olmuştur.

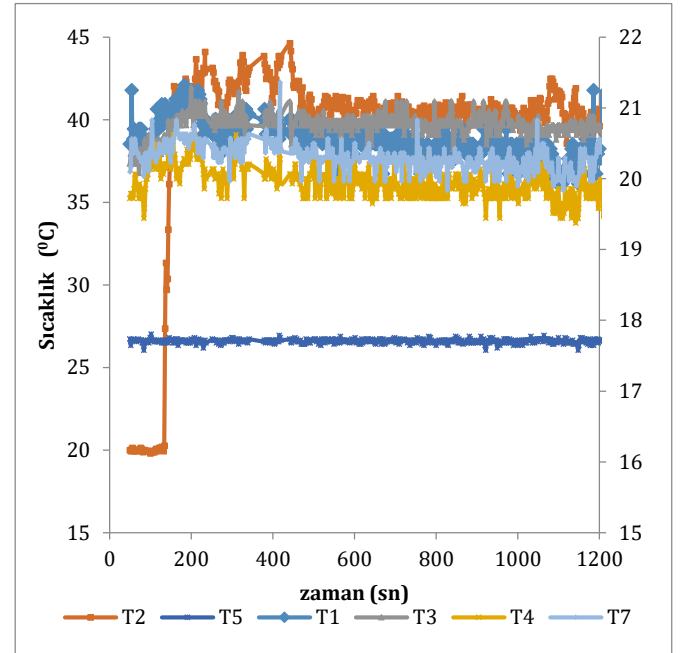
Sisteme beslenen KOH ve H_3PO_3 'ün birleştiği ve reaktörde tepkimeye girdiği yer yaklaşık olarak T₂ sıcaklığının ölçüldüğü termociftin bulunduğu yere denk gelmektedir. Ancak tepkimenin daha önce yapılan deneylerde de gözlemlendiği üzere ortalama 85 °C'lere çıkması beklenmektedir. Burada T₂ sıcaklığının ortalama olarak 43 °C'lerde olmasının nedeni reaktörün ceketinden su ile soğutma yapılarak reaktör sıcaklığının kontrol edilmesidir. Şekil 7.a'da tepkime süresince reaktörün farklı noktalarında kaydedilen zamana karşı sıcaklık verilerine yer verilmektedir.

T₃, T₄, T₅ ve T₇ sıcaklıklarının reaksiyon süresince ortalama 20 °C'lerde olduğu Şekil 7.b'de görülmektedir. Bunun sebebi sistemin üst kısmında reaksiyonun başlaması ve sistemin aşağısına doğru soğutma suyu etkisinin artmasıdır.

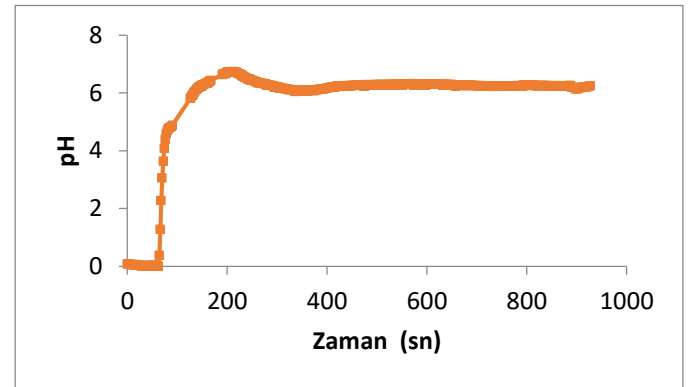
Borusal akış reaktöründe pH değeri ortalama 0,33'den 6,45 değerlerine yükselmiştir. Burada pH'ın 0,33'den başlamasının sebebi borusal akış sisteminin ilk başta tamamen H_3PO_3 ile dolması ve sonra KOH beslemesinin

yapılmasıdır.

a)



b)



Şekil 7. Borusal Akış Reaktörde Sıcaklık ve pH Değişimi
a) Borusal Akış Reaktörde (PAT), Reaktörün Farklı Bölgelerindeki Sıcaklıkların (T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, T₇) Zamanla Değişimi b) Borusal Akış Reaktörde (PAT) pH'ın Zamanla Değişimi

3.3. Ürünün Potasyum ve Fosfor içeriği

Tüm reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin gravimetrik analizi sonucunda elde edilen veriler Tablo 1'de gösterilmiştir. Stokiyometrik eşitlikten elde edilen teorik değerler ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Tablo 1

Reaksiyonların Analiz Sonuçları

	Potasyum (K) Miktarı (% a/a)		Fosfor (P) Miktarı (% a/a)		pH	
	T	D	T	D	T	D
KT	20	18.10	32	36,00	6.47	6.0
YKT1	20	19.66	32	35.02	6.47	5.5
YKT2	20	19.18	32	32.34	6.47	6.0
YKT3	20	19.72	32	31,00	6.47	5.9
PAT	20	21.91	32	32.67	6.47	6.2

T: Teorik, D: Deneysel

4. Tartışma ve Sonuçlar

Gübre özelliklerine sahip yüksek derişimde fungusit üretimi için reaktör tipleri ve işletim şekilleri karşılaştırılmıştır. Maksimum çözünürlüğe sahip yüksek derişimde fosforoz asit ve potasyum hidroksitinin sulu çözelti içinde en az yaklaşık 81 ° C' lik bir sıcaklıkta helezonik borsal akış reaktörde reaksiyona sokulması ve sulu çözeltinin hızla yaklaşık 25 ° C sıcaklığa soğutulması gerçekleştirilmiştir. Isı değıştirici ceket sayesinde reaktör içerisindeki sıcaklığın istenilen değerde olması sağlanmıştır. Borsal akış reaktöründe sıcaklık kontrolünün zor olmasına karşın, yapılan deneyler sonucunda bunun başarılı olması ve istenilen ürün spesifikasyonlarının elde edilmiş olması reaksiyonun sürekli işletilen borsal akış reaktöründe gerçekleşebileceğinin bir göstergesi olmuş, aynı zamanda yüksek verimli mono ve di potasyum fosfit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu sistem güvenli bir sistem olması ile öne çıkmaktadır. Yukarıda bahsi geçen sürekli işletim türü ile ürün karışımında istenilen fosfor ve potasyum oranına ulaşılmıştır. Yapılan fosfor ve potasyum analiz sonuçlarının ve son ürün pH değerlerinin teorik değerlerle örtüşmesi ürün veriminin yüksek olduğunu desteklemektedir.

Araştırmacıların Katkısı

Bu araştırmada; Zeynep YILMAZER HİTİT deney tasarımı, makalenin incelenmesi, gözden geçirilmesi, düzenlenmesi, yazımı, yüklenmesi, Pınar AYGİNER, bilimsel yayın araştırması, deney tasarımı, gerçekleştirilmesi, makalenin yazımı, düzenlenmesi, Elçin Elmas AK, bilimsel yayın araştırması, deney tasarımı, gerçekleştirilmesi, Kemal KESENCİ, araştırma geliştirme, danışmanlık, Suna ERTUNÇ, deney tasarımı, analiz yöntemleri, araştırma geliştirme, Bülent AKAY, çalışmanın ortaya konması, deney tasarımı, deney malzemelerinin temini, danışmanlık konularında katkı sağlanmışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Achary, V. M. M., Ram, B., Manna, M., Datta, D., Bhatt, A., Reddy, M. K., ve Agrawal, P. K. (2017). Phosphite: a novel P fertilizer for weed management and pathogen control. *Plant Biotechnology Journal*, 15(12), 1493–1508. doi: <https://doi.org/10.1111/pbi.12803>
- California Fertilizer Association. Soil Improvement Committee. (1995). *Western fertilizer handbook*. Danville, Ill: Interstate Publishers. Erişim adresi : <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19776717642>
- Förster, H., Adaskaveg, J., Kim, D. H., ve Stanghellini, M. (1998). Effect of Phosphite on Tomato and Pepper Plants and on Susceptibility of Pepper to Phytophthora Root and Crown Rot in Hydroponic Culture. *Plant Disease*, 82 10, 1165–1170. doi: <https://doi.org/10.1094/PDIS.1998.82.10.1165>
- Grant, D., Payne, D. S., ve Skledar, S. (1964). The pyrolysis of inorganic phosphites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26(12), 2103–2111. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80155-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80155-X)
- Registration Report Part A: Risk Management BFA1-14. (2017). Germany Registration Report. Erişim adresi : https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/01_zulassungsberichte/008104-00-00.pdf?__blob=publicationFile&v=3
- Trincheria, A., Parisi, B., Baratella, V., Rocuzzo, G., Soave, I., Bazzocchi, C., Fichera, D., Finotti, M., Riva, F., Mocciano, G., Brigliadori, M. ve Lazzeri, L. (2020). Assessing the Origin of Phosphonic Acid Residues in Organic Vegetable and Fruit Crops: The Biofosf Project Multi-Actor Approach. *Agronomy*, 10, 421. doi: <https://doi.org/10.3390/agronomy10030421>