

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**FOSFOJİPSTEN AMONYUM SÜLFAT ve HİDROKSİAPATİT ÜRETİM
PROSESİ GELİŞTİRİLMESİ ve OPTİMİZASYONU**

Cemre AVŞAR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2023**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

FOSFOJİPSTEN AMONYUM SÜLFAT VE HİDROKSİAPATİT ÜRETİM PROSESİ GELİŞTİRİLMESİ VE OPTİMİZASYONU

Cemre AVŞAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Üniversite-Sanayi iş birliği kapsamında yürütülen bu Doktora Tez çalışmasında fosfatlı gübre üretim prosesinde yan ürün olarak oluşan fosfojipsin (PG) amonyum sülfat (AS) ve hidroksiapatit (HAP) üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliğini hedefleyen proses geliştirilmesi ve optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması ile PG yönetimi açısından endüstriye yenilikçi bir bakış açısının kazandırılması ve geliştirilecek proseste sürdürülebilir ve yerli hammadde kaynaklarının kullanılmasıyla ulusal öncelikler kapsamındaki teknoloji geliştirme, ürün üretimi ve Döngüsel Ekonomi hedeflerine uyum hazırlığı hedeflenmiştir. Tez çalışması kapsamında örnekleme işlemi sonrası PG numunesinin tuz çözeltileri ile saflaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. PG'nin H_3PO_4 ile alkali koşullarda reaksiyonu ile AS ve HAP üretimi prosesinin geliştirilmesi amacıyla temel olarak 1/5, 1/7,5 ve 1/10 katı/sıvı (g/mL) oranlarında pH:9, 10 ve 11'de AS ve HAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında proses iyileştirici çalışmalar sonrası elde edilen bulgular doğrultusunda elde edilen AS ürününün azot ve kükürt içeriği saf AS ürünü ile karşılaştırmalı olarak analiz edilmiş; ürün saflığı, kütlece dönüşüm ve reaksiyon verimi hesaplamaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen HAP numuneleri elementel içeriği analiz edilerek Ca/P oranları belirlenmiş, numunelerin porselen endüstrisinde kullanılabilirliği yorumlanmış ve reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ve HAP ürünleri karakterizasyon çalışmaları doğrultusunda ürün kalitesi ve proses maliyeti açısından optimum proses koşulları belirlenmiştir. Optimum proses koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda %63 reaksiyon verimi ile %94,95 saflıkta AS ürünü elde edilmiştir. HAP numuneleri Ca/P oranı porselen endüstrisinde kullanılan ticari kemik külü ile karşılaştırmalı analiz edilmiş ve sırasıyla 2,091 ve 2,098 olarak belirlenmiştir.

Haziran 2023, 216 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfojips, geri dönüşüm, amonyum sülfat, hidroksiapatit, döngüsel ekonomi

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DEVELOPMENT and OPTIMIZATION of AMMONIUM SULFATE AND HYDROXYAPATITE PRODUCTION PROCESS FROM PHOSHOGYPSUM

Cemre AVŞAR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Suna ERTUNÇ

Process development and optimization studies were conducted for the production of ammonium sulfate (AS) and hydroxyapatite (HAP) from phosphogypsum (PG), by-product of phosphate fertilizer production process, within the scope of this Ph.D. Thesis, which is held in co-operation between University and Industry program. It was aimed to provide a novel approach to the industry in terms of PG management within the compliance with technology development objectives, Circular Economy, and national priorities by utilizing sustainable and domestic raw materials. PG sampling and further salt solution treatments were performed for purification. Further AS and HAP production studies were conducted through PG- H_3PO_4 reaction at alkali conditions (pH 9, 10 and 11) and 1/5, 1/7,5 and 1/10 solid/liquid (g/mL) ratio. After process modification studies within reaction sets, nitrogen and sulfur content of produced AS samples were characterized in comparison with pure AS product. Product grade, mass conversion (%) and reaction efficiency were calculated. HAP samples were characterized by Ca/P content, and their utilization in bone china production was investigated. Optimum process conditions were determined in terms of product grade and process economic analysis. Optimum process conditions resulted 63% reaction efficiency and 94,95% grade AS product. Ca/P ratio in the HAP samples were analyzed in comparison with commercial bone ash sample and determined as 2,091 and 2,098, respectively.

June 2023, 216 pages

Key Words: Phosphogypsum, recycle, ammonium sulfate, hydroxyapatite, circular economy

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bilgi, öneri ve yardımları ile bana destek olarak tez çalışmalarımın gelişme sürecine büyük katkı sağlayan danışman hocam Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sn. Doç. Dr. Suna Ertunç'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına ek olarak, Toros Tarım Ar-Ge Merkezi bünyesinde fosfojips alanında altyapısı geliştirilen diğer çalışmalarda bana güvenen, kılavuzluk eden, çalışmalarına sanayi bakış açısı kazandırmaya destek olarak akademi-sanayi entegrasyonunda büyük katkı sağlayan değerli yöneticilerim Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Araştırma, Planlama ve Koordinasyon Genel Müdür Yardımcısı Sn. Nermin Aka ve Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Ar-Ge Merkezi Müdürü Sn. Didem Tümük'e çok teşekkür ederim.

Sadece fosfojips alanında değil, gübre endüstrisi ile ilgili diğer çalışma konularında bana desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve bu alanda verdiğimiz emeklerin makale çalışmaları ile taçlanmasında büyük bir katkısı olan değerli yöneticim Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Ar-Ge Merkezi Şefi Sn. Dr. Ahmet Ozan Gezerman'a teşekkürü borç bilirim.

Mersin'de bulunmam sebebiyle, proje ile ilişkili Ankara'da yapılması gereken yönetsel süreçlerin tamamlanmasında bana büyük destek olan ekip arkadaşım Sn. Ertuğrul Çelik'e teşekkür ederim.

6 Şubat 2023 tarihli deprem felaketinde kaybettiğimiz sevgili kuzenim Sn. Aslı Alıracı Üstündağ'a ve yetiştirdiği iki meleğe, Anıl Üstündağ ve Alkın Üstündağ'a, olan özlemimizi dile getirmek isterim.

Desteği, sürekli teşvik edici tutumu ve sonsuz sevgisi ile beni yetiştiren, son bir yıldır annemiz, babamız, anneannemiz, kısaca her şeyimiz olan, ilk öğretmenim, annem Zübeyde Avşar'a teşekkürden çok daha fazlasını borçluyum. Ablam ve benim adıma şunu diyebilirim, iyi ki eğitim hayatımız senin özverili emeklerin ile başladı, sadece bizi yetiştirdiğin için değil, eğittiğin için de sana minnet borçluyuz. Değerli ablam, en yakın arkadaşım ve babamdan sonra benim akademik rehberim Doç. Dr. Ayşegül Avşar Tuncay'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Kan bağı ile olmasa da can bağı ile bağlı olduğum abim Sn. Baki Tuncay'a, şartlar ne olursa olsun destek ve yardımlarını esirgemediği için teşekkür ederim. 2013 yılında hazırladığım Yüksek Lisans tezimin

teşekkür sayfasında henüz o zaman dünyaya gelmemiş olan sevgili yeğenim Sedef Tuncay, hayat enerjin ve gözündeki ışık hiçbir zaman solmasın, başarılarla dolu bir hayatın olsun dilerim. Ailemizin en yeni üyesi sevgili yeğenim Defne Tuncay, aramıza iyi ki katıldın, hayatımız senin o güler yüzünle daha renkli ve eğlenceli oldu. Ablan için içimden geçirdiğim dileklerin hepsi senin için de geçerli.

Son satırları yazmak çok zor, fakat sevgili babam Prof. Dr. Dursun Avşar'a ayırmak istiyorum. 2017 yılında yarıda bıraktığım doktora eğitimim sonrası gözlerinde gördüğüm hayal kırıklığı, 2019 yılında başladığım yepyeni doktora eğitimi sürecinin haberini verdiğimde ışıltıya dönüşmüştü. 2020'de konan teşhis ve devamında atlatmaya çalıştığımız o 27 ay, sadece senin değil bütün ailemizin en zor günleri oldu. Sağlığınla ilgili verdiğin savaşa rağmen çalışmayı asla bırakmayan, son konuşmamızda bile umutsuzluğa asla düşmeyen, sağlıklı günlerde yapacaklarımıza dair planlar yapan bir baba olduğun için seninle gurur duyuyorum. Ablam ve benim eğitim hayatlarımıza verdiğin titiz ve özenli yaklaşımla birlikte, yaptığım işe değer katmam gerektiğini bana öğrettiğin için sana minnet borçluyum. Aramızdan ayrılışın sadece ailemizin değil, Türk Deniz Bilimleri camiası için de büyük bir kayıp oldu. Mezuniyetimi görebilmeni ve gözlerindeki o gurur dolu ışıltıyı görebilmeyi çok isterdim. Işıklar içinde uyu...

Bu tez çalışması TÜBİTAK 2244 Sanayi Programı kapsamında Ankara Üniversitesi ve Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. iş birliği ile yürütülen 118C085 No'lu Gübre Üretim Prosesinde Atık Geri Dönüşümü ve Uygulamaları başlıklı proje ile desteklenmiştir.

Cemre AVŞAR
Ankara, Haziran 2023

1 Mayıs 2022 tarihinde aramızdan ayrılan babam Prof. Dr. Dursun Avşar'a, saygı,
sevgi ve özlemle...

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1 Küresel Nüfus Artışı ve Gıda Talebi	10
2.2 Mineral Gübreler ve Tarımsal Uygulamalarda Verimlilik	11
2.3 Mineral Gübrelerin Çevresel Etkileri	12
2.4 Fosfatlı Gübreler	13
2.5 Yaş Proses ile Fosforik Asit Üretimi	14
2.6 Fosfojips	15
2.7 PG Yığınının Olası Çevresel Etkileri	18
2.8 PG'nin Çevresel Etkilerini Azaltmaya Yönelik Yapılan Çalışmalara Örnekler.....	20
2.9 PG'nin Yeniden Kullanım Alanları	21
2.10 PG'nin Geri Dönüşümünün Önemi	24
2.11 Türkiye'de Gübre Sektörünün Genel Durumu	25
2.12 Hidroksapatit Kristalleri Üretiminde PG'nin Kullanımı	28
3 MATERYAL ve YÖNTEM	33
3.1 PG Örneklemesi Çalışması	33
3.2 PG Ön Yıkama Çalışmaları	35
3.3 Alkali Ortamda PG-H ₃ PO ₄ Reaksiyonu ile AS ve HAP Üretimi Çalışmaları	37
3.3.1 Araştırma hipotezinin geliştirilmesi	37
3.3.2 Deney modeli ve reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi	41
3.3.3 Faktör aralıklarının belirlenmesi	42
3.3.4 Reaksiyon çalışmaları	45
3.3.5 Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi sonrası proses iyileştirme çalışmaları	48
3.3.6 Porselen endüstrisine numune gönderimi için ölçek büyütme çalışması	49
3.4 Analiz Çalışmaları	51
3.4.1 Yaş yakma metodu	51
3.4.2 Gravimetrik sülfat analizi	52
3.4.3 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizleri	54

3.4.4 İyon kromatografi (IC) analizleri	56
3.4.5 UV spektrofotometre analizleri	57
3.5 AS Ürünlerinde Karakterizasyon Çalışmaları	58
3.6 HAP Ürünlerinde Karakterizasyon Çalışmaları	59
3.7 Elde Edilen AS Ürünlerinin Yönetmelik Esasında İçerik Kontrolü	59
3.8 Geliştirilen Proseste Maliyet Analizi	60
4 BULGULAR ve TARTIŞMA	61
4.1 Örnekleme Yapılan PG Yığını Analizleri	61
4.2 Harman PG Numunesinde Partikül Boyutunun Kimyasal İçeriğe Etkisi	67
4.2.1 Harman PG numunesinin partikül boyutu dağılımı	68
4.2.2 PG numunelerinin içerik analizleri	68
4.3 PG'nin Tuz Çözeltilerinde Yıkama Deneyleri	71
4.3.1 Ultra saf su (UPW) ile yıkama deneyleri	73
4.3.2 Deniz suyu ile yıkama deneyleri	75
4.3.3 %5 NaCl ile yıkama deneyleri	79
4.3.4 %10 NaCl ile yıkama deneyleri	83
4.3.5 Flor giderimi için optimum yıkama koşullarının belirlenmesi	87
4.3.6 Flor giderimi için belirlenmiş optimum koşulların deneysel doğrulama çalışması	95
4.4 PG'den AS ve HAP Üretimi Çalışmaları	96
4.4.1 1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmaları	96
4.4.1.1 Optimum reaksiyon pH'ının belirlenmesi	97
4.4.1.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi	99
4.4.1.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi	101
4.4.1.4 IC analizi, ürün saflığı ve reaksiyon verimi hesaplamaları	102
4.4.1.5 Dumas metodu, gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırılması	104
4.4.2 1/7,5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmaları	106
4.4.2.1. Optimum reaksiyon pH'ının belirlenmesi	106
4.4.2.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi	107
4.4.2.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi	108
4.4.2.4 IC analizi, ürün saflığı ve reaksiyon verimi hesaplamaları	109
4.4.2.5 Dumas metodu, gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırılması	111
4.4.3 1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmaları	112
4.4.3.1 Optimum reaksiyon pH'sının belirlenmesi	113
4.4.3.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi	114
4.4.3.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi	115
4.4.3.4 IC analizi, ürün saflığı ve reaksiyon verimi hesaplamaları	117

4.4.3.5 Dumas metodu, gravimetrik SO_4^{2-} analizi ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırılması	119
4.5 Deniz Suyu ile Optimum Yıkama Koşullarında Ön İşlemden Geçirilmiş PG ile 3 Farklı k/s (g/mL) Oranı için Belirlenmiş Optimum pH Koşullarında AS ve HAP Üretimi Çalışmaları	121
4.5.1 Reaksiyona genel bakış	121
4.5.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi	122
4.5.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO_4^{2-} analizi	123
4.5.4 IC analizi, ürün Saflığı ve Reaksiyon Verimi Hesaplamaları	124
4.5.5 Dumas metodu, gravimetrik SO_4^{2-} analizi ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırılması	126
4.6 Kristalizasyon Katkısı Deneyleri	127
4.6.1 Elde edilen nihai AS ürünlerinde kütlece artış miktarları	130
4.6.2 AS ürünlerinde IC analizi	133
4.6.3 Kristalizasyon katkısıyla elde edilen AS ürünlerinde toplam azot analizi	135
4.7 AS ve HAP Ürünlerinde ICP-OES Analizi	136
4.7.1 AS ürünleri ICP-OES analizi	136
4.7.2 HAP ürünleri ICP-OES analizi	138
4.8 HAP Ürünlerinin Kemik Porseleni Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	139
4.9 Proseste Ölçek Büyütme Çalışması	140
4.9.1 Ölçek büyütme çalışması AS numuneleri FT-IR ve XRD analizleri	141
4.9.2 Ölçek büyütme çalışması HAP numuneleri FT-IR ve XRD analizleri...	143
4.10 Optimum Proses Koşullarının Belirlenmesi	146
4.10.1 Reaksiyon parametrelerinin etkisi	146
4.10.2 Deniz suyu ile ön yıkama işleminin etkisi	150
4.10.3 Kristalizasyon katkısı etkisi	152
4.10.4 Optimum proses koşullarında iyileştirme deneyleri	153
4.10.4.1 Filtratın geri besleme çalışmaları	154
4.10.4.2 %1 oranında kristalizasyon katkısı kullanımı	155
4.10.4.3 Çekirdek kristalizasyonu deneyi	156
4.10.5 Optimum proses koşullarında elde edilen AS ve HAP ürünlerinin ticari alternatifleri ile karşılaştırma analizleri	157
4.11 Optimum Koşullarda Elde Edilen AS Ürününün Yönetmelik Kriterleri Açısından İncelenmesi	161
4.12 Proses Optimum Koşullarında Hammadde Birim Maliyet Analizi	162
5 SONUÇ	167
KAYNAKLAR	181
EK 1 ICP Mix IV Standart Çözeltisi İçeriği	198
EK 1 ICP Mix XVI Standart Çözeltisi İçeriği	199

EK 1	ICP-OES PG Metodunda Belirlenmiş Element Konsantrasyon Aralıkları	200
EK 2	IC- Anyon ve Katyon Standart Çözeltilerinin Konsantrasyon Aralıkları	201
EK 3	Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik limit değerleri	202
EK 3	Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik limit değeri	203
EK 4	Örnekleme Yapılan PG Yığını ICP-OES Analizi Sonuçları	204
EK 5	Yıkama Çözeltileri Başlangıç Derişim Değerleri	208
EK 6	Yıkama Çözeltilerinde PG Çözünürlük Değerleri	209
EK 7	Deniz Suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl Çözeltileri ile Yıkama İşlemi Sonucu Flor Giderimi Çalışması ANOVA Analizi	210
	ÖZGEÇMİŞ	211

SİMGELER DİZİNİ

k/s	Katı/Sıvı (g/mL) oranı
K	Reaksiyon Denge Sabiti
rpm	Dakikada devir sayısı
T	Sıcaklık (°C)
t	Süre (saat)

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
AS	Amonyum Sülfat
DAP	Diamonyum Fosfat
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GAEC	Yunan Atomik Enerji Komisyonu
HAP	Hidroksiapatit
İC	İyon Kromatografi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
IFA	Uluslararası Gübre Birliği
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi
MAP	Monoamonyum Fosfat
NIST	Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü
OFAT	Bir Seferde Bir Faktör Stratejisi
PG	Fosfojips
SAYEM	Sanayi Yenilik Ağları Mekanizması
TENORM	Teknolojik Olarak Geliştirilmiş Doğal Oluşan Radyoaktif Malzemeler
TSP	Üçlü Süperfosfat
UPW	Ultra Saf Su
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
XRD	X Işını Difraksiyon Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Yaş proses ile H_3PO_4 üretimi	15
Şekil 3.1	Toros Tarım Mersin Üretim Tesisi PG sahaları	33
Şekil 3.2	Toros Tarım Mersin Üretim Tesisi PG sahaları	34
Şekil 3.3	Örnekleme yapılan PG numunelerinin kurutma işlemi	35
Şekil 3.4	Merseburg Prosesi akım şeması	39
Şekil 3.5	Önerilen reaksiyon dizisi akım şeması	40
Şekil 3.6	(a) Belirli k/s (g/mL) oranında hazırlanmış PG/su süspansiyonu, (b) H_3PO_4 ve NH_4OH eklemesi sonrası, (c) Reaksiyon bitimi ...	45
Şekil 3.7	Katı ve sıvı fazın ayrılma işlemi	46
Şekil 3.8	Reaksiyon sonrası sıvı (a) ve katı (b) fazlar	47
Şekil 3.9	Elde edilen AS kristalleri	47
Şekil 3.10	PG/su süspansiyonuna H_3PO_4 beslemesi	49
Şekil 3.11	NH_4OH beslemesi	50
Şekil 3.12	Reaksiyon bitiminde süzme işlemi	50
Şekil 3.13	Metil oranj (a) ve %37 HCl (b) eklemesi sonrası çözelti	53
Şekil 3.14	$BaCl_2$ (a) eklemesi sonrası ve (b) kalsinasyon sonrası krozede kalan $BaSO_4$	54
Şekil 4.1	Örnekleme yapılan noktaların konumları	62
Şekil 4.2	Harman PG numunesinde ağır metal içeriği (ppm)	64
Şekil 4.3	Harman PG numunesinde CaO, MgO ve P_2O_5 içeriği (%)	64
Şekil 4.4	Cd, Pb ve Zn elementlerinin derinliğe bağlı derişim değışimleri	65
Şekil 4.5	Cr, Mn ve Ni elementlerinin derinliğe bağlı derişim değışimleri	66
Şekil 4.6	Fe elementinin derinliğe bağlı derişim değışimi	66
Şekil 4.7	PG numunelerinde partikül boyutuna göre kimyasal içerik dağılımı	69
Şekil 4.8	Farklı yıkama çözeltilerinde sıcaklığa göre flor giderimi (%)	89
Şekil 4.9	Farklı sıcaklıklarda yıkama çözeltilisine göre flor giderimi (%) ...	90
Şekil 4.10	Farklı sıcaklıklarda yıkama çözeltilisine göre flor giderimi (%) ...	91
Şekil 4.11	Ultra saf su ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiğı ((a. T-t, b. T- k/s (g/mL) oranı etkileşimleri))	92
Şekil 4.12	Deniz suyu ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiğı ((a. T-t, b. /- k/s(g/mL) oranı etkileşimleri))	92
Şekil 4.13	%5 NaCl çözeltisi ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiğı ((a. T-t, b. T-k/s (g/mL) oranı etkileşimleri))	93
Şekil 4.14	%10 NaCl çözeltisi ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiğı ((a. T-t , b. T- k/s(g/mL) oranı etkileşimleri))	93
Şekil 4.15	Anhidrit jips ($CaSO_4$) ile hazırlanan reaksiyon karışımı ((a) H_3PO_4 eklemesi sonrası, (b) Topaklaşmaların oluşumu)	97
Şekil 4.16	Buharlaştırma işlemi sonrası krozeler (sırasıyla: katkısız, kütlece %2, 4 ve 6 H_2SO_4 katkılı)	128

Şekil 4.17	Buharlaştırma işlemi sonrası elde edilen katı ürün (sırasıyla: katkısız, kütlece %2, 4 ve 6 H ₂ SO ₄ kullanılan)	129
Şekil 4.18	Katkısız (sol) ve kütlece %6 oranında H ₂ SO ₄ (sağ) kullanılan numuneler	129
Şekil 4.19	Kütlece %2 (a), %4 (b) ve %6 (c) oranında H ₂ SO ₄ kullanılan numuneler	130
Şekil 4.20	Kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumlarda elde edilen AS kristali miktarında artış (%)	133
Şekil 4.21	AS numuneleri FT-IR spektrumları	141
Şekil 4.22	AS numuneleri XRD spektrumları	142
Şekil 4.23	HAP numuneleri FT-IR spektrumları	143
Şekil 4.24	HAP numuneleri XRD spektrumu	144
Şekil 4.25	Standart kemik külü ve HAP numunesi ile hazırlanan kalıp görseli	145
Şekil 4.26	1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde farklı jips kaynaklarına oranla PG numunesinin etkinlik karşılaştırması	147
Şekil 4.27	3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonların verim karşılaştırması	148
Şekil 4.28	1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında elde edilen AS ürünleri kimyasal özellikleri karşılaştırması	149
Şekil 4.29	1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında elde edilen HAP ürünleri Ca/P oranları.....	150
Şekil 4.30	PG'nin ön yıkama işleminin reaksiyon verimi ve ürün özelliklerine etkisi	151
Şekil 4.31	Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında kristalizasyon katkısı ile elde edilen AS ürün miktarları	152
Şekil 4.32	Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumda elde edilen kristal miktarında artış (%)	153
Şekil 4.33	Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında filtratın geri beslemesi etkisi	154
Şekil 4.34	Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında filtratın geri beslemesi etkisi	155
Şekil 4.35	Kütlece %1 oranında kristalizasyon katkısı kullanımı ile elde edilen AS kristallerinin görünümü	156
Şekil 4.36	Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında çekirdek kristalizasyonunun etkisi	157
Şekil 4.37	Saf AS (Sigma Aldrich) ve optimum koşul AS ürünü XRD spektrumları	158

Şekil 4.38	Saf AS (Sigma Aldrich) ve optimum koşul AS ürünü IC kromatogramları (kasyon-amonyum)	159
Şekil 4.39	Saf AS (Sigma Aldrich) ve optimum koşul AS ürünü IC kromatogramları (anyon-sülfat)	159
Şekil 4.40	Ticari kemik külü ve optimum koşul HAP ürünü XRD spektrumları	160



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	PG'nin fiziksel özellikleri	16
Çizelge 2.2	Farklı PG numunelerinin kimyasal içerikleri	17
Çizelge 3.1	Box- Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deney deseni	37
Çizelge 3.2	Girdilerin ve ürünlerin 25 °C'de standart molar Gibbs oluşum enerjileri	41
Çizelge 3.3	OFAT deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deney deseni	44
Çizelge 3.4	Akredite laboratuvar PG analizi sonucu	55
Çizelge 4.1	Örnekleme yapılan PG yığnında noktaların derinliğe bağlı içerik değişimi	63
Çizelge 4.2	Örnekleme yapılan noktaların ortalama derişim değerleri	67
Çizelge 4.3	Harman PG numunesinin partikül boyutu dağılımı	68
Çizelge 4.4	Harman PG numunelerinin kimyasal içerikleri	69
Çizelge 4.5	Partikül boyutu azalması ile ağır metal derişimlerinde azalma (%)	70
Çizelge 4.6	Partikül boyutu azalması ile CaO ve SO ₄ ²⁻ derişiminde artış (%)	70
Çizelge 4.7	Harman PG numunesi ve yığının derişim profili sonuçlarının karşılaştırılması	71
Çizelge 4.8	Harman numuneye göre ultra saf su ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	73
Çizelge 4.9	Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre ultra saf su ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	74
Çizelge 4.10	Harman numuneye göre deniz suyu ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	76
Çizelge 4.11	Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre deniz suyu ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	77
Çizelge 4.12	Deniz suyu ile yıkama çalışmasında yıkama suyu IC analizi sonuçları	78
Çizelge 4.13	Harman numuneye göre %5 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	80
Çizelge 4.14	Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre %5 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	81
Çizelge 4.15	%5 NaCl çözeltisi yıkama çalışmasında yıkama suyu IC analizi sonuçları	82

Çizelge 4.16	Harman numuneye göre %10 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	84
Çizelge 4.17	Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre %10 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)	85
Çizelge 4.18	%10 NaCl çözeltisi yıkama çalışmasında yıkama suyu IC analizi sonuçları	86
Çizelge 4.19	Yıkama çözeltilerinde flor giderim değerleri (%)	89
Çizelge 4.20	Flor giderimi deneysel doğrulama çalışması	94
Çizelge 4.21	Reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri (1/5 k/s (g/mL) oranı)	98
Çizelge 4.22	Toplam azot analizi sonuçları (1/5 k/s (g/mL) oranı)	100
Çizelge 4.23	Gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi sonuçları (1/5 k/s (g/mL) oranı, pH 11)	101
Çizelge 4.24	IC analizi sonuçları (1/5 k/s (g/mL) oranı)	102
Çizelge 4.25	Reaksiyon verimi hesabı (1/5 k/s (g/mL) oranı)	104
Çizelge 4.26	Dumas metodu ve IC (NH ₄ _N) sonuçlarının karşılaştırılması (1/5 k/s (g/mL) oranı)	105
Çizelge 4.27	Gravimetrik SO ₄ ²⁻ ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması (1/5 k/s (g/mL) oranı, pH 11)	105
Çizelge 4.28	Reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)	107
Çizelge 4.29	Toplam azot analizi sonuçları (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)	108
Çizelge 4.30	Gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi sonuçları (1/7,5 k/s (g/mL) oranı, pH 10)	109
Çizelge 4.31	IC analizi sonuçları (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)	110
Çizelge 4.32	Reaksiyon verimi hesabı (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)	111
Çizelge 4.33	Dumas metodu ve IC (NH ₄ _N) sonuçlarının karşılaştırılması (1/7,5 k/s (g/mL) oranı, pH 10)	112
Çizelge 4.34	Gravimetrik SO ₄ ²⁻ ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması (1/7,5 k/s (g/mL) oranı, pH 10)	112
Çizelge 4.35	Reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri (1/10 k/s (g/mL) oranı)	113
Çizelge 4.36	Toplam azot analizi sonuçları (1/10 k/s (g/mL) oranı)	115
Çizelge 4.37	Gravimetrik SO ₄ ²⁻ analizi sonuçları (1/10 k/s (g/mL) oranı, pH 10)	116
Çizelge 4.38	pH:10'da üretilen AS numunelerinde N ve S miktarları (%) (1/10 k/s (g/mL) oranı)	116
Çizelge 4.39	IC analizi sonuçları (1/10 k/s (g/mL) oranı)	117
Çizelge 4.40	Reaksiyon verimi hesabı (1/10 k/s (g/mL) oranı)	118
Çizelge 4.41	Dumas metodu ve IC (NH ₄ _N) sonuçlarının karşılaştırılması (1/10 k/s (g/mL) oranı)	120

Çizelge 4.42	Gravimetrik SO_4^{2-} ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması (1/10 k/s (g/mL) oranı, pH 10)	120
Çizelge 4.43	Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenen optimum pH koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon genel özeti	122
Çizelge 4.44	Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenen optimum pH koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon genel özeti	123
Çizelge 4.45	Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşullarında gerçekleştirilen deneylerde AS numunelerinin gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçları	124
Çizelge 4.46	Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşullarında gerçekleştirilen deneylerde AS numunelerinin IC analizi sonuçları	125
Çizelge 4.47	Reaksiyon verimi hesabı (Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşulları)	125
Çizelge 4.48	Dumas Metodu ve IC ($\text{NH}_4\text{-N}$) sonuçlarının karşılaştırılması (Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşulları)	126
Çizelge 4.49	Gravimetrik SO_4^{2-} ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması (Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşulları)	127
Çizelge 4.50	Kroze tartım sonuçları	131
Çizelge 4.51	Kullanılan katkı miktarına göre elde edilen ürün miktarı değerleri (%).....	131
Çizelge 4.52	Katkı kullanılan ve kullanılmayan durumlarda net nihai ürün miktarı artışı (%)	132
Çizelge 4.53	Kristalizasyon katkısı numuneleri IC analizi sonuçları	134
Çizelge 4.54	Kristalizasyon katkısı numunelerinde toplam azot analizi sonuçları	135
Çizelge 4.55	AS ürünlerinde ağır metal içeriği (ppm)	137
Çizelge 4.56	AS ürünlerinde bitki besin maddesi içeriği (ppm)	137
Çizelge 4.57	HAP ürünleri ağır metal içeriği (ppm)	139
Çizelge 4.58	HAP ürünlerinde Ca/P içerikleri	140
Çizelge 4.59	AS numunelerine ait fonksiyonel grupların dalga sayıları (cm^{-1})	142

Çizelge 4.60	HAP numunelerine ait fonksiyonel grupların dalga sayıları (cm^{-1})	143
Çizelge 4.61	Optimum proses koşullarında üretilen AS ürününün ilgili Yönetmelikler kapsamında belirlenmiş limit değerler açısından değerlendirilmesi	161
Çizelge 4.62	Proseste kullanılan hammaddelerin birim maliyetleri	163
Çizelge 4.63	1 ton PG tüketimi durumu için reaksiyon stokiyometrisi	163
Çizelge 4.64	1 ton AS üretimi durumu için reaksiyon stokiyometrisi	163
Çizelge 4.65	1 ton PG tüketimi durumunda proses hammadde maliyeti	164
Çizelge 4.66	1 ton PG tüketiminde kristalizasyon katkısı kullanımı durumu için proses hammadde maliyeti	164
Çizelge 4.67	1 ton AS üretimi durumunda proses hammadde maliyeti	165
Çizelge 4.68	1 ton AS üretiminde kristalizasyon katkısı kullanımı durumu için proses hammadde maliyeti	165

1. GİRİŞ

Güncel projeksiyon çalışmalarına göre, dünya nüfusunun 2030 yılına kadar %15 oranında büyüme göstereceği ve 2050 yılı itibariyle yaklaşık 9 milyara ulaşacağı öngörülmektedir. Artan nüfusa bağlı olarak, gıda ihtiyacı da doğru orantılı bir şekilde artış eğilimi göstermektedir. Gıdaya olan ihtiyacı karşılayabilmek amacıyla tarım ile ilgili endüstriyel alanlarda ve tarımsal uygulamalarda verimi arttırmaya yönelik iyileştirme çalışmalarının gerçekleştirilmesi gittikçe önem kazanmaktadır.

Bitki besin elementleri, bitkilerin sağlıklı büyüme ve gelişme sürecine katkı sağlayan ve bitki fizyolojisinde gerçekleşen çeşitli fonksiyonların sağlıklı bir şekilde ilerlemesine destek olan elementler olarak tanımlanmakta olup, makro ve mikro besin elementleri olmak üzere iki genel sınıfa ayrılmaktadır. Bitki besleme alanında azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K), bitkilerde sağlıklı bir büyüme döneminin gerçekleşebilmesi için gerekli olan temel bitki besin elementleri olarak tanımlanmıştır. Temel bitki besin elementlerinin topraktaki derişimi, toprak örtüsünün bulunduğu coğrafi konuma, toprağın tekstür ve strüktür gibi fiziksel yapısına ve mevsimsel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Tarımsal üretimde birim alandan elde edilen verimde artışı sağlayabilmek için öncelikle gübre uygulamasının yapıldığı toprak yapısının incelenmesi, bitki besin içeriğinin tespit edilmesi ve yetersiz olan besinlerin ekimi yapılan bitkinin ihtiyaçlarını karşılayacak oranda toprağa ilave edilmesi gerekmektedir. Bir başka deyişle, tarımsal uygulamalarda verim artışını sağlayabilmek amacıyla, toprak yapısında noksanlık gösteren bitki besin elementlerini bitkiye sağlayacak formülasyona sahip gübrelerin uygulanması gerekmektedir. Bu noktada, en önemli tarımsal girdilerden biri olan mineral gübreler devreye girmektedir. Tarımsal uygulamalarda mineral gübrelerin kullanımı ile yüksek verim elde edilmekte ve gübreleme sonrası toprakta sınırlı miktarda bulunan besinlerin derişiminde artış sebebiyle dolaylı olarak toprak yapısında da iyileşme gözlemlenmektedir.

Fosfor (P), bitki köklerinin ve çiçek, meyve, tohum gibi bitki üreme organlarının sağlıklı bir şekilde gelişmesi için önemli olan temel bitki besin elementlerinden biridir ve toprakta bulunan fosfor derişimi genellikle bitkilerin sağlıklı bir büyüme süreci geçirebilmesi için yetersizdir. Bu sebeple, bitkilerin fosfor ihtiyacını karşılayabilmek amacıyla fosfatlı gübreler kullanılmaktadır.

Fosfatlı gübreler, gübreleme uygulamasının yapıldığı toprak ve bitkinin ihtiyacını karşılayacak şekilde geliştirilen ve farklı kimyasal bileşik formlarında ve derişimde fosfor içeren formülasyonlara sahip fosforik asit (H_3PO_4) tuzları temelli mineral gübrelerdir. Fosfatlı gübrelerin üretim prosesinde kullanılan başlıca hammadde H_3PO_4 'tür. H_3PO_4 , yaş ve termal proses olmak üzere iki farklı yöntemle üretilmektedir. Fosfatlı gübre üretim prosesinde hammadde olarak kullanılan H_3PO_4 üretimi, endüstriyel ölçekte ekonomik olması sebebiyle yaş proses ile gerçekleştirilmektedir.

Yaş proses, doğal fosfat kayasının sülfürik asit (H_2SO_4) ile çözündürülmesi esasına dayanmaktadır. Reaksiyon sonucu H_3PO_4 ve ana yapısı jips ($CaSO_4$) olan ve fosfajips (PG) olarak adlandırılan yan ürün oluşmaktadır. Reaksiyon stokiyometrisine göre oluşan PG'nin net miktarı proses verimine göre 4-6 ton arasında değişiklik gösterebilmekte olup, 1 ton H_3PO_4 üretimi için ortalama 5 ton da PG oluşmaktadır. Bu oran, dünya genelinde yıllık 280- 300 Mton PG oluşumuna tekabül etmektedir.

Doğal fosfat kayası apatit ($Ca_5(PO_4)_3F$) yapısındadır ve içerisinde fosfat, florür, ağır metaller (Cd, Cu, Cr, Pb) ve doğal radyonüklidleri (^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{210}Pb) barındırmaktadır. Bu safsızlıkların bir bölümü H_3PO_4 yapısına geçerken, bir bölümü de proses gereği oluşan yan ürünün (PG) yapısına geçmektedir. PG, yaş prosesin uygulama prosedürüne bağlı olarak genellikle dihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), bazen de dihidrat yapı ile hemihidrat ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) veya susuz ($CaSO_4$) jips karışımı formunda oluşmaktadır. PG içerisinde ayrıca reaksiyona girmemiş fosfat kayası ve CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 grupları gibi katı reaksiyon artıkları ve florosilikat grupları bulundurmaktadır. PG'nin ayrıca As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg gibi ağır metal ve nadir toprak elementleri bulundurduğu da bilinmektedir. Bazı ülkeler, PG yapısında bulunan bu safsızlıklar sebebiyle PG'nin

bertarafı ve kullanımı ile ilgili yerel kısıtlamalar getirmiş olsa bile, dünya genelinde PG'nin düzenli kullanımına yönelik bir uygulama henüz mevcut değildir.

Yaş proses ile oluşan PG çamur halindedir ve genellikle filtreleme işleminden geçirildikten sonra yığınlar halinde depolama alanına gönderilmektedir. Uzun süren depolama süreci boyunca PG içerisindeki safsızlıkların suya ve toprağa sızması ve PG kaynaklı ağır metal kirlenmeleri, radyonüklidlere maruziyet gibi çevresel endişeler bulunmaktadır. Bu sebeple, her yıl büyük miktarlarda oluşan ve düzenli bir şekilde biriken PG yığınlarının geri dönüşümünün mümkün kılınmasına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır.

Uluslararası Gübre Birliği (IFA) tarafından PG yönetimi, geri kullanım çalışmaları ve tarımsal faaliyetlerde kullanılarak değerlendirilmesi gibi farklı alternatif kullanım alanlarını ele alan 2 farklı rapor yayınlanmıştır. 2016 yılında yayınlanan “Phosphogypsum: Sustainable Management and Use (PG 1)” raporunda döngüsel ekonomi hedefleri kapsamında PG'nin bertaraf işleminin tercih edilmemesi gerektiği ve geri dönüştürülebilir bir hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi gerektiği vurgulanmaktadır. 2020 yılında yayınlanan “Phosphogypsum: Leadership, Innovation, Partnership (PG 2)” raporunda ise sürdürülebilir kalkınma ve sosyal ihtiyaçları karşılayabilme hedefleri kapsamında PG'nin tarım ve farklı türlerdeki yapı malzemesi sektörlerinde hammadde olarak kullanılabilme potansiyeli vurgulanmaktadır. Raporda dünyada önde gelen çeşitli endüstriyel kurumlar tarafından gerçekleştirilen çalışmalara yer verilmiş olup, yenilikçi yöntemler üzerinde araştırmaların sürdürülmekte olduğu ve bu konunun gün geçtikçe daha fazla önem kazandığı belirtilmiştir. Fakat, bu çalışmalar henüz araştırma aşamasındadır ve ulusal/uluslararası otoritelerin onayladığı bir uygulama henüz mevcut değildir. PG yönetimi, bertarafı ve geri kazanımı gibi konularda yönetmelik bazında da güncellemelerin yapılacağı öngörülmektedir.

PG'nin geri dönüşümüne yönelik uygulamalar genellikle çimento sektöründe priz geciktirici katkı malzemesi olarak, yol yapımında dolgu malzemesi olarak ve yapı sektöründe alçıpan yapımında gerçekleştirilmektedir. Bu alanlara ek olarak zirai amaçlı toprak düzenleyici olarak kullanımı da bulunmaktadır. Yapısında fazla miktarda sülfat

bulundurması sebebiyle sodyum sülfat ve amonyum sülfat yapımında ikincil bir hammadde kaynağı olarak da kullanılabilir. Fakat içerisinde bulunan ağır metal ve radyonüklid miktarlarına bağlı olarak yukarıda belirtilen alanlarda kullanımı kısıtlıdır ve dünya genelinde oluşan PG'nin sadece %15'i geri dönüştürülebilmektedir. PG'nin yapı itibarıyla farklı endüstriyel alanlarda kullanıma uygun olma potansiyelinin bulunması, yığınların çevreye zarar vermeden, ekonomik anlamda değerlendirilebileceği alternatif kullanım alanlarının araştırılmasını önemli kılmıştır.

Amonyum sülfat (AS), amonyum formunda kütlece %21 azot, sülfat formunda kütlece %24 kükürt içeren bir gübre türüdür. Türkiye'de 2016 yılında nitratlı gübre kullanımına getirilen kısıtlamalar sebebiyle AS tüketiminde de artış gözlemlenmiş olup, kısıtlamaların 2020-2030 yıllarını kapsayacak 10 yıllık dönemde devam etmesi beklenmektedir. Buna bağlı olarak AS'ın gübre pazarında ulaştığı payın artması öngörülmektedir. Literatürde endüstriyel atıkların ikincil hammadde kaynağı olarak kullanılması ile ilgili yapılan çalışmalarda sülfatlı bileşiklerin sentezinin yüksek verimlilik gösterdiği belirtilmiştir.

Hidroksiapatit (HAP) kristalleri ise hem doğal hem sentetik olarak bulunmaktadır ve kemik grefti, diş implantları yapımı, biyoaktif seramik kaplama gibi kemik dokusu mühendisliği alanında yaygın olarak kullanılan en popüler biyoseramik malzemelerden biridir. Sentetik HAP kristallerinin uygulama alanı yaygınlaşmasına rağmen, malzemenin pahalı ve karmaşık üretim yöntemleri sebebiyle, basit ve uygun maliyetli kaynaklardan elde edilen üretim yöntemlerine odaklanan çalışmalar da önerilmiştir. PG, yapısında kalsiyum ve fosfor bulundurması sebebiyle HAP kristalleri üretimi için uygun bir potansiyel malzeme olma özelliğini taşımaktadır. PG'nin ikincil bir hammadde kaynağı olarak kullanılması, etkili bir atık yönetimi stratejisi için yeni bir yaklaşım olma özelliği göstermektedir.

Tez çalışmasında öncelikle AS ve HAP üretiminde kullanılması planlanan PG'nin ön işlem olarak tuz çözeltilerinde yıkama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yıkama çalışmalarında Toros Tarım A.Ş. Mersin Üretim Tesisi doğu PG sahasında, yığının tamamını temsil edecek şekilde belirli aralıklarla farklı derinliklerden alınan numunelerin homojen şekilde harmanlanması ile oluşturulan model PG numunesi kullanılmıştır.

Hazırlanan model PG numunesi, partikül boyutu dağılımının derişim profiline etkisinin gözlemlenmesi amacıyla kaba elekten geçirilmiş ve bir kısmı $<125 \mu\text{m}$ boyutuna elenmiştir. İki farklı partikül boyutu dağılımına sahip model PG numunesinin derişim profili ICP-OES analizi ile oluşturulmuştur. Tuz çözeltileri ile yıkama deneyleri partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ 'ye düşürülmüş model PG numunesi ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sıcaklık (T), katı/sıvı oranı (k/s) (PG/ tuz çözeltisi) oranı, tuz çözeltisinin türü ve yıkama süresi (t) parametrelerinin PG'den flor ve ağır metal giderimine etkisi ile yıkama işlemi sonucunda PG'den kalsiyum ve sülfat kaybı incelenmiştir. Ultra saf su, %5 NaCl, %10 NaCl ve deniz suyu çözeltileri ile gerçekleştirilen yıkama deneyleri istatistiksel deney tasarımı dayalı optimizasyon çalışmaları Box- Behnken deney tasarım matrisine göre hazırlanmış deney deseni ile gerçekleştirilmiştir. Giderim oranları incelendiğinde, Box- Behnken deney tasarım matrisinde çalışılan çoklu parametreler içerisinde flor giderimi sonuçlarının sıcaklığa bağlı olarak tutarlı değişiklik gösterdiği gözlemlenmiş olup, Design Expert yazılımı ile optimum flor giderimi koşulları belirlenmiştir.

Yıkama çalışmalarında Design Expert yazılımı tarafından belirlenmiş olan optimum koşullarda yıkama deneyi gerçekleştirilerek doğrulama çalışması yapılmıştır. Alkali ortamda PG ve H_3PO_4 reaksiyonu ile AS ve HAP üretimi çalışmaları 1/5 ve 1/10 k/s oranlarında gerçekleştirilmiştir. Farklı partikül boyutuna sahip model PG numunesi ile elde edilen reaksiyon verimi ile karşılaştırma amacı ile çalışılan iki farklı k/s oranında farklı jips kaynakları kullanılmıştır. 1/5 k/s oranında gerçekleştirilen deneylerde kalsiyum-sülfat kaynağı olarak hemihidrat jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ticari amaçlı toprak düzenleyici olarak kullanılan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaba elekten geçirilmiş harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve partikül boyutu $<125\mu\text{m}$ 'ye elenmiş harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. 1/10 k/s oranında gerçekleştirilen çalışmalarda kalsiyum-sülfat kaynağı olarak anhidrit jips (CaSO_4), öğütülmüş anhidrit jips (CaSO_4), hemihidrat jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ticari jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve partikül boyutu $<125\mu\text{m}$ 'ye elenmiş harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. 1/5 ve 1/10 k/s oranlarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları sonucu elde edilen AS ürünlerinin kütlece azot ve kükürt içerikleri toplam azot analizi, iyon kromatografi (IC) analizi ve gravimetrik sülfat analizi ile belirlenmiştir. Teorik olarak AS ürününde olması gereken kütlece %21 azot ve %24 kükürt ve bu değerlere eşdeğer olarak kütlece %27,27

amonyum ve %72,72 sülfat içeriklerine en yakın değerlerin elde edildiği pH koşulları belirlenmiştir. AS ürünlerinin elementel içeriği ise indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile analiz edilmiş, ilgili yönetmelikte belirlenmiş limit değerleri ile uyumluluğu karşılaştırılmıştır.

Reaksiyonda girdi olarak kullanılan PG'nin dönüşümünü ve elde edilen net AS ürünlerinin miktarını arttırabilmek için literatürde kristalizasyon katkılarının kullanıldığı belirtilmektedir. Buna göre, kristalizasyon katkısının elde edilen AS kristali miktarına etkisini inceleyebilmek amacıyla ön denemeler gerçekleştirilmiş ve buharlaştırma ile kristalizasyonda filtrata eklenen kristalizasyon katkısı ile elde edilen AS ürün miktarının, kristalizasyon katkısı eklenmeyen kontrol numunelerine göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

1/5 ve 1/10 k/s (PG/ultra saf su) oranında gerçekleştirilmiş olan alkali ortamda PG-H₃PO₄ reaksiyonu çalışmalarına ek olarak, orta nokta olarak belirlenen 1/7,5 k/s oranında reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Önceki denemelerde farklı jips kaynakları ile gerçekleştirilen AS üretimi çalışmalarında saf CaSO₄ (anhidrit), hemihidrat CaSO₄ (CaSO₄.1/2 H₂O) ve model PG numunesi (harman ve partikül boyutu <125 µm harman PG numunesi) kullanılmış olup, reaksiyon verimi ve kütlece dönüşüm açısından model PG numunesinin daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple, orta nokta olarak belirlenen k/s oranı 1/7,5 deneylerinde hammadde olarak, harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm harman PG numunesi kullanılmış, reaksiyon verimi, kütlece dönüşüm ve AS ürünü analiz sonuçlarına göre optimum pH koşulu belirlenmiştir.

3 farklı k/s oranında (1/5, 1/7,5 ve 1/10) gerçekleştirilmiş olan AS üretimi çalışmalarında pH optimizasyonu çalışmalarının devamında kullanılan PG numunesinin ön saflaştırma işleminden geçirilmesinin ürün kalitesine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda, tuz çözeltileri ile yıkama çalışmalarında tuz çözeltisi türü, sıcaklık (T), yıkama süresi (t) ve katı/sıvı (k/s) oranı parametreleri bazında elde edilen giderim verisi doğrultusunda Design Expert yazılımı tarafından belirlenmiş optimum yıkama koşullarında yıkanmış olan PG numunesi ile AS üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiş, elde edilen bulgular aynı koşullarda ön işleminden geçirilmemiş PG ile elde edilen bulgular ile karşılaştırılmıştır.

Elde edilen AS miktarını arttırmaya yönelik ön deneme olarak gerçekleştirilen kristalizasyon katkısı deneyleri harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan PG numunesi ile gerçekleştirilmiştir. Kütlece %2, %4 ve %6 oranında H₂SO₄ kullanımı ile elde edilen AS ürününün, hiç katkı kullanılmadan elde edilen AS ürününe göre nitel ve nicel karşılaştırması yapılmıştır.

PG-H₃PO₄ reaksiyonda AS ürününe ek olarak hidroksiapatit (HAP) ürünü de oluşmaktadır. Fakat, elde edilen HAP ürününün PG kaynaklı safsızlıkları içermesi sebebiyle biyomalzeme olarak kullanıma uygun olmayacağı düşünülmektedir. Kemik porseleni üretiminde hidroksiapatit ürününün kullanımına yönelik literatürde çalışmalar bulunmakta olup, malzemenin uygunluğu Ca/P oranına göre belirlenmektedir. Bu kapsamda, elde edilen HAP numunelerinin ICP-OES analizi gerçekleştirilmiştir.

AS ve HAP ürünlerinin kalite kriterleri açısından en uygun değerlerin elde edildiği optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiştir. Prosesin olası ölçek büyütme çalışmalarında verimini yükseltmek amacıyla proses iyileştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, belirlenmiş olan optimum proses koşullarında filtratın geri beslenmesi, kristalizasyon katkısı olarak filtratın kütlece %1'i oranında H₂SO₄ kullanımı ve filtratın kütlece %1'i kadar saf AS ürünü eklenerek çekirdek kristalizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması boyunca farklı k/s oranı, pH, model PG numunesinin partikül boyutu, kullanılan model PG numunesinin ön safsızlık gideriminin yapılmış olup olmaması, elde edilen AS kristallerinin miktarını arttırmak amacıyla filtrata farklı kütlece oranlarda eklenen kristalizasyon katkısı, filtratın reaksiyona geri beslenmesi veya çekirdek kristalizasyonu gibi proses iyileştirme çalışmaları doğrultusunda elde edilen AS ve HAP ürünlerinin kalite kriterleri açısından en uygun değerlerin elde edildiği reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Optimize edilen reaksiyon koşullarında elde edilen AS ürünü içeriği Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelerle Dair Yönetmelik kapsamında belirlenmiş olan limit değerler ile karşılaştırılmış ve ürünün Yönetmelik bazında kirletici içeriği incelenmiştir. Belirlenen optimum reaksiyon koşullarının olası ölçek büyütme çalışması durumunda prosesin ekonomik

değerlendirmesi Ocak 2023 itibari ile Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Planlama Bölümü'nden temin edilen güncel olan hammadde birim maliyet bilgileri kullanılarak 1 ton PG tüketimi ve 1 ton AS üretimi koşulları için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

PG'den AS ve HAP üretimi prosesinde gerçekleşen reaksiyon dizisinin mekanizma basamaklarının belirlenmesi ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla PG'den AS üretiminin gerçekleştirildiği Merseburg Prosesi de detaylı olarak incelenmiştir. Literatür araştırmaları doğrultusunda hazırlanan “A Review on Ammono-Carbonation Reactions: Focusing on the Merseburg Process” başlıklı derleme makale Chemical Review and Letters dergisinden kabul almış olup, [10.22034/CRL.2022.329067.1154](https://doi.org/10.22034/CRL.2022.329067.1154) doi numarası ile Mart 2022'de yayınlanmıştır.

1. TİK dönemi çerçevesinde gerçekleştirilmiş olan tuz çözeltileri ile yıkama çalışmalarında elde edilen deneysel bulgular ile hazırlanan “Effect of salt solution treatment on impurity removal: A case study on phosphogypsum” başlıklı araştırma makalesi Environmental Quality Management dergisinden kabul almış olup, <https://doi.org/10.1002/tqem.21929> doi numarası ile Kasım 2022'de yayınlanmıştır.

1. TİK dönemi çerçevesinde gerçekleştirilmiş flor giderimi ve optimizasyonu çalışmalarında elde edilen deneysel bulgular ile hazırlanan “Flouride removal from phosphogypsum: A study on pre-industrial scale and its mathematical analysis” başlıklı araştırma makalesi ise Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly dergisinden <https://doi.org/10.2298/CICEQ230203009A> doi numarası ile kabul almıştır, çalışma henüz yayınlanmamıştır.

Bu Doktora Tez çalışması TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı kapsamında Ankara Üniversitesi yürütücülüğünde Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. ile iş birliği çerçevesinde “Gübre Üretim Prosesinde Atık Geri Dönüşümü ve Uygulamaları” projesi kapsamında yürütülmüştür. Çalışma ile fosfatlı gübre üretim prosesinde atık olarak oluşan PG'nin AS ve HAP üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliğini hedefleyen bir proses geliştirilmesi ve optimizasyonu ile PG yönetimi açısından endüstriye yenilikçi bir bakış açısının kazandırılması ve geliştirilecek proseste sürdürülebilir ve yerli

hammadde kaynaklarının kullanılmasıyla ulusal öncelikler kapsamındaki teknoloji geliştirme ve ürün üretiminin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Küresel Nüfus Artışı ve Gıda Talebi

Küresel nüfusta gözlemlenen düzenli artış enerji, su ve gıda alanlarında da kalıcı bir talep artışına sebep olmaktadır. 2050 yılı itibariyle dünya nüfusunun yaklaşık 9 milyara ulaşacağı ve gıda talebini karşılamak amacıyla da gıda üretiminde yaklaşık %70 oranında bir artışın yaşanacağı öngörülmektedir (Cheong vd., 2020; Ulusal ve Avşar, 2020). Küresel nüfusta gözlemlenen sürekli artış sebebiyle, gıda talebini karşılayabilmek amacıyla tarımsal faaliyetler üzerinde baskı oluşmaktadır. Büyük miktarlarda gıdanın çevresel açıdan güvenli ve sürdürülebilir yöntemlerle üretilmesi son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Roell ve Zurbriggen, 2020; Avşar, 2022).

Tarımsal uygulamalarda mevcut verimliliğin artırılması gerekmektedir. Mineral gübreler daha yüksek verim ve daha nitelikli besin içeriğine sahip mahsul elde etmek ve gıda güvenliğini sağlamak hususlarında önemli rol oynamaktadırlar (Avşar ve Ulusal, 2021; Abbate vd., 2023; Skowronska ve Filipek, 2014). Dolayısıyla, gübrelerin fiziksel mukavemetini arttırmak, besin içeriğini iyileştirmek, toprağa salınım kinetikleri ve besin sağlama verimliliğinin iyileştirilmesi gibi birçok alanda güncel çalışmalar yürütülmektedir (Uddin vd. 2023; Koomen vd., 2023; Arora vd., 2018).

Güncel projeksiyonlar gelecekte gıda talebini azaltmak ve arz- talep arasında bir denge sağlamak için beslenme şeklinin ayarlanması ve gıda israfının mümkün olduğunca azaltılması gerekliliğini vurgulamaktadır. Küresel gıda üretiminin artırılması için sulanan alan ve gübreleme miktarının artırılması, su ve gübrenin daha verimli kullanılması gibi öneriler bulunmaktadır (Tian vd., 2021).

2005-2050 yılları arasında küresel mahsul talebinin %100-110 oranında artacağı öngörülmektedir. Gübre kullanımının ise bu acil ihtiyacı karşılamak amacıyla son 50 yılda 15- 194 Mton arasında doğru orantılı olarak arttığı tahmin edilmektedir (Fatima vd., 2021). Zirai uygulamaların çevresel etkilerinin olduğu bilinen bir gerçektir, fakat uygulama miktarındaki artışın gelecekte ne tür etkilerinin olacağı henüz belirsizdir. Bu

belirsizlik, yaygın olarak kullanılan mineral gübrelerin deniz, tatlı su ve karasal ekosistemler üzerindeki etkisi açısından bazı çevresel kaygılara yol açmaktadır.

Sınırlı kaynakların tüketimi ve sürekli artan dünya nüfusu, kaynaklarda önemli bir azalmaya neden olmadan yüksek verimli tarımsal çıktılar için yenilikçi teknolojilerin gerekliliğini vurgulamaktadır (Zhang vd., 2015). Daha çevre dostu ve sürdürülebilir yaklaşımlar kavramı içerisinde daha yüksek verim elde etmek için alternatif yaklaşımların belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu sebeple hem mühendislik hem de bitki besleme ilkelerini uygulayan disiplinler arası araştırmalar, çevre dostu yaklaşımlarla verimliliği ve beslenme kalitesini arttırmak için yenilikçi çözümlere odaklanmalıdır (Lal, 2008; Nyamangara vd., 2019).

2.2 Mineral Gübreler ve Tarımsal Uygulamalarda Verimlilik

Tarımda kaliteli üretimin sağlanması ve toprak verimliliğinin korunması için bitki besleme alanı en önemli disiplinler arasında bulunmaktadır. Bitkilerin sağlıklı bir şekilde gelişimlerini sürdürüp tamamlayabilmeleri için gerekli olan temel besin elementleri olan azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) toprağın yapısında değişken miktarlarda bulunmaktadır. Bu besin elementlerinin miktarı; toprağın tekstür ve strüktür gibi fiziksel ve kimyasal yapısına, toprak örtüsünün bulunduğu coğrafi konuma ve yağış, kuraklık gibi hava şartlarına ve mevsimsel koşullara bağlıdır. Mineral gübreler, toprağın yetersiz besin içeriğine sahip olduğu durumda bitkilerin besin ihtiyacını karşılamaktadır. Mineral gübrelerin kullanımı ile bitkilerin birincil (N, P, K) ve ikincil (S, Mg, Ca) besinler olarak sınıflandırılan makro besin ihtiyacı karşılanmaktadır. Bitkilerin mikro besin ihtiyaçları (Cu, Mn, Fe, Zn, B) ise, kimyasal formülasyonuna göre farklı oranlarda mikro besinleri içeren mineral gübrelerle sağlanmaktadır (Kandpal, 2021). Tarımsal üretimde yeterince verim alabilmek için toprağın besin maddesi içeriğinin tespit edilmesi ve yetersiz olan besin maddelerinin uygun içerikli mineral gübreler aracılığı ile toprağa kazandırılması gerekmektedir. Bu noktada devreye giren mineral gübreler, tarımda en önemli temel girdilerden biri olma özelliğine sahiptir.

Tarımda verimliliği arttırmaya çalışırken toprak örtüsünü ve doğal tarım kaynaklarının korunması, yüksek verim sağlayarak çiftçinin yaşam kalitesinin yükseltilmesi ve hızla artan dünya nüfusunun ihtiyacı olan yeterli ve kaliteli gıda temini ile besin güvenliğinin sağlanması tarımda sürdürülebilirliğin temel ilkeleridir. Gıda talebinin artması ile doğru orantılı olarak mineral gübrelere olan talebin artması önümüzdeki 80 yıl içinde tükenme riski ile karşı karşıya kalması beklenen sınırlı miktardaki küresel kaynakların sürekli tüketimine sebep olmaktadır (Dawson ve Hilton, 2011). Bu olgu, gübre üretiminde sürdürülebilirliğin sağlanmasına yönelik araştırmaların gerekliliğini zorunlu kılmıştır.

Ekilebilir alanların daha iyi değerlendirilmesi, aynı alandan yüksek besin değerli daha fazla miktarda mahsul elde edilmesi, tarımsal faaliyetlerde kaliteli girdilerin kullanılması, verimliliği arttırmaya yönelik bilinçlendirme çalışmalarının yürütülmesi, insan refahı ve sürdürülebilir kalkınmanın en önemli unsuru olan gıda güvenliği konuları göz önünde bulundurulduğunda, gübre sektörü sürdürülebilir kalkınma hedefleri doğrultusunda besin güvenliğine katkıda bulunacak stratejik bir öneme sahiptir (Manimaran ve Prakash, 2018).

2.3 Mineral Gübrelerin Çevresel Etkileri

Daha yüksek verim elde etmek yaygın olarak kullanılan mineral gübreler yeşil devrimden bu yana önemli bir tarımsal girdi olmuştur (Raliya vd., 2018). Artan nüfusun gıda talebini karşılamak için mevcut çözüm yaklaşımı, gübrelerin yoğun kullanımına dayanmaktadır. Bununla birlikte, geleneksel üretim süreçleri, mineral gübreye olan talebi karşılamakta yetersiz kalabilmektedir. Yüksek talep ile düşük arz arasındaki ters orantı ise gübre fiyatlarında artışa neden olmaktadır. Bu durumda, mineral gübreler sadece maliyetli olmakla kalmayıp, aynı zamanda aşırı kullanım koşulları altında bazı çevresel etkilere de yol açmaktadırlar.

Sera gazı emisyonlarının en önemli kaynaklarından birisi de tarımsal uygulamalardır. Aşırı gübre kullanımı ve beraberinde tarım arazilerine karışan pestisit ve herbisitler yağmur sularına karışarak sucul yaşam için tehlike oluşturmaktadır. Farklı gübre ve böcek ilacı türleri kullanımı ile toprağın asiditesinin artmasına ve toprak mikrobiyal çeşitliliğini

etkileyen ağır metallerin birikmesine neden olmaktadır (Sen vd., 2021). Güvenilir gıda elde etmek için mineral gübre tüketiminin artması ile hava, su, toprak kirliliği oluşmakta; sucul ekosistem ve toprak mikroorganizmaları üzerinde olumsuz etkiler gözlemlenmektedir.

Endüstriyel bir ürün olan mineral gübrelerin birtakım olumsuz çevresel etkileri sadece aşırı tüketim sonucunda değil; üretim prosesi sürecinde sera gazı emisyonu, atık ürün oluşumu gibi faktörler olarak da gözlemlenebilmektedir. Bu sebeple mineral gübrelere alternatif organik, organomineral, mikrobiyal gübreleme ürünleri geliştirilmekte ve bu ürünlerin bitkilerin vejetatif gelişimi üzerine etkileri ve tüm prosesin çevresel etkileri üzerinde de çalışmalar sürdürülmektedir (Said Abbas vd., 2021). Mineral gübrelere alternatif ürünlerin geliştirilmesi çalışmalarında üretimden tüketime kadar olan süreçte meydana gelen çevresel etkilerin azaltılmasının yanı sıra, bitkilerin ihtiyacı olan besin elementlerinin etkili bir şekilde alımını sağlayacak yenilikçi ürünlerin geliştirilmesi de önem taşımaktadır.

2.4 Fosfatlı Gübreler

Bitkilerin enerji metabolizmasında ve biyokimyasal süreçlerde önemli bir rol oynayan fosfor, dokuların daha sağlam olmasını sağlayarak bitkinin hastalıklara ve zararlılara karşı dayanıklılığını arttırmaktadır.

Türkiye'deki tarım arazilerinin büyük bölümünde fosfor eksikliği gözlemlenmektedir. Bu eksikliği gidermek ve bitkilerin sağlıklı bir şekilde gelişimlerini tamamlayıp verim artışı sağlayabilmek amacıyla fosfatlı gübreler kullanılmaktadır. Mineral gübrelerin uygulanmasıyla fosfor alım verimliliği %5-30 aralığında kalmaktadır (Sanivada vd., 2017). Nispeten düşük fosfor alım verimliliğinin üstesinden gelmek için de mineral gübrelerin tüketiminde aşırı kullanım yapılmaktadır. Fosfor, bitkiler tarafından monoamonyum fosfat (MAP), diamonyum fosfat (DAP) veya üçlü süperfosfat (TSP) gibi fosforik asitten türetilen fosfat tuzları yoluyla alınmaktadır. Bu nedenle fosforik asit, fosfat bazlı mineral gübrelerin üretiminde ana hammadde olarak kullanılmaktadır (Liu ve Lal, 2014; Karshiev vd., 2021).

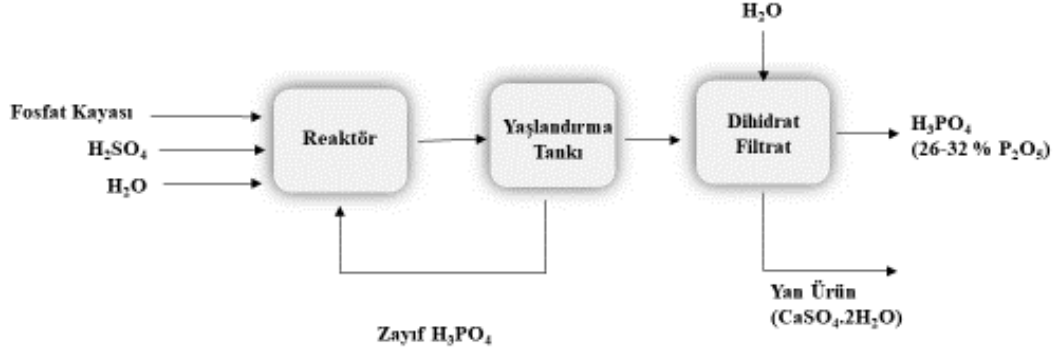
Fosfatlı gübrelere olan talep artışı, bu ürünlerin üretiminde hammadde olarak kullanılan fosforik asit talebini de arttırmakta, bu durum da endüstriyel ölçekli fosforik asit üretim kapasitesine artış olarak yansımaktadır.

2.5 Yaş Proses ile Fosforik Asit Üretimi

Fosforik asit (H_3PO_4) üretimi termal ve yaş proses olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmaktadır. Termal proses, yüksek saflıkta fosforik asit üretimi için uygun bir prosestir ve bu şekilde üretilen fosforik asit genellikle gıda ve farmasötik endüstriler tarafından kullanılmaktadır. Termal proses yüksek enerji maliyeti gerektirmekte ve ekipmanlarda oluşan korozyon problemi sebebiyle daha yüksek saflıkta fosforik asit üretimi yapılabilmesine rağmen endüstriyel ölçekte üretim için tercih edilmemektedir (Ma vd., 2018).

Yaş proses, doğal fosfat kayasının 70-80 °C sıcaklık aralığında sülfürik asit ile çözündürülmesi esasına dayanmaktadır. Bazı durumlarda sülfürik aside ek olarak nitrik asit (HNO_3) ve hidroklorik asit (HCl) de kullanılabilir (Karshiev vd., 2021). Bu yöntemle üretilen fosforik asit düşük saflığa sahiptir, fakat üretim prosesinin ekonomik olması sebebiyle endüstriyel ölçekli üretimde kullanıma uygundur. Dünya genelinde üretilen fosforik asidin yaklaşık %90'ı yaş proses ile üretilmekte ve %85'lik miktarı ise fosfatlı gübrelerin üretiminde kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte üretim söz konusu olduğunda yaş proses ekonomik avantaj sağladığı için, gübre endüstrisinde hammadde olarak kullanılan fosforik asit yaş proses ile üretilmektedir (IFA, 2016). Yaş proses hidrat türü ve proseste kullanılan ekipman konfigürasyonuna göre çeşitli şekillerde uygulanabilmektedir. Dünya genelinde uygulanan yaş proses çeşitleri aşağıda verilmiştir (Dartan, 2013):

- Dihidratlı yaş proses,
- Hemihidratlı yaş proses,
- Hemihidratlı rekristalizasyonlu ve tek kademeli filtrasyonlu yaş proses,
- Hemihidratlı rekristalizasyonlu ve çift kademeli filtrasyonlu yaş proses,
- Dihidratlı rekristalizasyonlu ve çift kademeli filtrasyonlu yaş proses



Şekil 2.1 Yaş proses ile H₃PO₄ üretimi

Doğal fosfat kayası apatit (Ca₅(PO₄)₃F) yapısındadır, içerisinde fosfat, florür, ağır metaller ve doğal radyonüklidler barındırmaktadır. Dünya genelinde ABD, Çin, Fas, Rusya, Tunus, Ürdün, Brezilya, İsrail, Suriye, Mısır, Kanada ve Hindistan'da geniş fosfat kayası rezervleri bulunmaktadır. Ülkemizde Mardin- Mazıdağı yöresinde fosfat kayası rezervleri bulunmaktadır fakat düşük tenörlü olması sebebiyle, gübre üreticileri fosfat kayası ithal etmektedir (Dartan, 2013). Farklı coğrafi konumlarda bulunan fosfat kayası rezervlerinin içerikleri de değişkenlik göstermektedir.

Fosforik asit üretimi için fosfat kayaları sürekli ve sürdürülemez şekilde tüketilmektedir (Shenov ve Kalagudi, 2005). Dünya genelinde sınırlı fosfat kayası rezervi bulunmakta ve tüketim düzenli olduğu için rezervlerde sürekli bir azalma meydana gelmektedir. İleri vadede fosfat kayası rezervlerinin bulunabilirliğinin azalması sebebiyle fosfatlı gübrelerin üretiminde fosfat kaynağı olarak kullanılabilecek alternatif arayışı çalışmalarını zorunlu kılmıştır (Basavegowda ve Baek, 2021).

2.6 Fosfojips

Fosfat kayası ve sülfürik asit tepkimesi sonucu fosforik asit üretimi Eş. 1'de verilmiştir:

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 10 \text{H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{HF} \quad (1)$$

Eş. 1 kütlece ifade edilirse, 1 ton fosforik asit üretimi için yaklaşık 5 ton kalsiyum sülfat dihidrat oluşmaktadır. Yaş proses ile oluşan kalsiyum sülfat dihidrat, yapısında fosfat

kayası kaynaklı safsızlıklar (artık asitler, florürler, nadir toprak elementleri ağır metaller ve radyonüklidler) bulundurması ve bu sebeple doğal alçı kadar saf olmaması sebebiyle “fosfojips” (PG) olarak adlandırılmaktadır (Jia vd, 2021; Feng vd., 2023; Zhang vd., 2023). Üretilen PG içeriği kullanılan fosfat kayasına, yaş prosesin hemihidrat ya da dihidrat proses olmasına, üretimin yapıldığı tesisin işletim verimine, PG yığınının depolandığı alanın konumuna, yığının yaşına ve toplam hacmine bağlıdır. PG toz yapıda ve gözenekli bir malzemedir. Gözenekler içerisinde reaksiyon artığı H_3PO_4 ve H_2SO_4 bulundurması sebebiyle asidik veya zayıf-asidik özellik göstermektedir. Proses sonucu açığa çıkan PG filtrelendikten sonra içeriğindeki nem miktarı yaklaşık %20-30 arasındadır, fakat yığın halinde depolama koşulları sebebiyle PG’nin nem miktarı değişkenlik gösterebilmektedir. Tipik bir PG numunesinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir:

Çizelge 2.1 PG’nin fiziksel özellikleri (Tayibi vd. 2009)

Fiziksel Özellik	Değer
pH	3-7
Çözünürlük (pH'a bağlı)	Tuzlu suda yüksek çözünürlük (4.1 g/L)
Partikül yoğunluğu	2,27-2,40 g/cm ³
Yığın yoğunluğu	0,9-1,7 g/cm ³
Partikül boyutu	0,250-0,045 mm

PG’nin kimyasal içeriği proseste kullanılan fosfat kayasının içeriğine göre değişiklik göstermekle birlikte, genel olarak CaO , SO_4^{2-} , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 ve eser miktarda As, Ag, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg ve Se içermektedir (Kandil vd., 2017, Wu vd., 2018). Elementler ppm seviyesinde olmalarına rağmen, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından “potansiyel toksik kimyasallar” olarak sınıflandırılmaktadır. Farklı konumlardan temin edilen fosfat kayası ile H_3PO_4 üretimi sonucu oluşan farklı PG numunesinin kimyasal içerikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2’ye göre, PG kimyasal yapısının ana bileşenlerinin CaO ve SO_3^{2-} olduğu gözlemlenmektedir. Diğer bileşenler (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , P_2O_5 , F^-) proseste kullanılan fosfat kayasının kimyasal yapısına göre farklılıklar göstermektedir.

Çizelge 2.2 Farklı PG numunelerinin kimyasal içerikleri
(Tayibi vd., 2009; Kandil vd., 2017).

	Bileşen (%)								
Köken	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃ ²⁻	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F ⁻
Cezayir	31,18	0,88	0,1	0,03	0,06	40,9	1,32	0,87	1,2
Mısır	32,13	8,78	0,29	0,35	0,09	37,6	(-)	1,82	0,8
Hindistan	31,09	0,29	0,54	(-)	1,31	43,21	0,29	0,47	0,86
Türkiye	32,04	3,44	0,88	0,32	(-)	44,67	0,13	0,5	0,79
Çin	30,79	1,88	2,1	(-)	0,8	42,56	(-)	(-)	(-)
Fas	30,5	9,5	2,8	0,9	0,3	42,9	(-)	0,5	0,15
Tunus	31-32	(-)	0,1	0,1	0,4	46	0,3	1,2	1,2
ABD	25-31	3-18	0,1-0,3	0,2	(-)	55-58	(-)	0,5-4	(-)
Ürdün	28,31	8,29	0,17	0,31	0,21	40,45	0,29	1,98	0,26

PG, doğal alçıya göre daha fazla eser element ve radyonüklid içermektedir, daha büyük spesifik yüzey alanına sahiptir. Fosfat kayası içeriğindeki ²³⁸U, ²³²Th ve ²¹⁰Pb büyük oranda fosforik asit içerisine ve oradan da fosfatlı gübre yapısına geçerken, ²²⁶Ra ise PG yapısına geçmektedir. Bu sebeple, PG içerisinde ²²⁶Ra ve ²²⁶Ra'nın alfa bozunma ürünü olan ²²²Rn bulunmaktadır. ²¹⁰Pb ve ²¹⁰Po ise ²²²Rn'nin bozunma ürünleridir (Pérez-Moreno vd., 2023; Bouargene vd., 2023). Fosfat kayası yapısında bulunan ²²⁶Ra'nın %80'i PG yapısına, ²³⁸U ve ²³²Th'un sırasıyla %86 ve %70'i ise fosforik asit yapısına geçmektedir (Dartan, 2013).

Proseste kullanılan fosfat kayasının kalitesi ve proses koşullarına bağlı olarak, PG'nin kökeni olan fosfat kayasından 60 kat fazla radyoaktiviteye sahip olabildiği raporlanmıştır. PG, radyonüklid içeriğine bağlı olarak USEPA tarafından "Teknolojik Olarak Geliştirilmiş Doğal Olarak Oluşan Radyoaktif Malzeme" (TENORM) olarak sınıflandırılmıştır.

2.7 PG Yığınlarının Olası Çevresel Etkileri

Yüksek derişimde eser element ve flor içermesi sebebiyle PG yığınlarından yer altı sularına ağır metal, toplam çözünmüş katı, sülfat, florosilikat, kadmiyum ve radyonüklid

transferi gerçekleşebilmekte ve böylelikle kimyasal ve radyoaktif kirlenme meydana gelebilmektedir. Oluşan PG'nin herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmemesi ise toprak, hava ve suda çevresel kirliliğin oluşmasına sebebiyet verebilecek bir unsurdur (Wu vd., 2022a).

PG'nin toprakta depolanması sırasında içeriğindeki kirletici bileşenlerin yer altı sularına sızabilme, sedimentte ve suda radyonüklid derişiminin artması gibi ihtimaller bulunmaktadır (Tayibi vb., 2009; Gabsi vd., 2023). Bir diğer kirletici olan florür ise organik maddelerin ayrışmasını engelleyici rolü olması sebebiyle toprak ekolojisini olumsuz etkilemektedir. Florür emisyonlarının bitki dokusunda birikmesi, yer altı suyuna sızan florürün içme suyu kaynaklarına ulaşımı gibi olası etkiler sebebiyle derişiminin kabul edilebilir limitlerin üzerinde olmamasına dikkat edilmelidir. PG içeriğindeki radyonüklidlerin bitkilere ve besin zinciri ile hayvan ve insana geçme dozunun belirlenmesi de araştırılması gereken bir diğer önemli konudur (Rutherford vd., 1996; Jeyaseelan vd., 2021).

PG'nin bertarafı için dünyada yaygın olan 4 farklı metot bulunmaktadır. Bu metotlar su ortamına deşarj, maden ocaklarına doldurma, kuru yığınlaşma ve yaş yığınlaşma olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Dartan, 2013). Kuru yığınlaşma metodu, filtrelerde aynı nem içeriğine sahip PG'nin üniteden alınarak depolama alanına taşınması ve toprak üzerinde yığın şeklinde biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Filtrasyon ünitesinden alınan PG'ye su ilave edilmemektedir, bu metot ile yapılan depolama işlemlerinde toprak üzerinde veya yer altı sularında oluşabilecek kirlenme konusunda yapılan çalışmalar, toprakta çinko ve kadmiyum birikimini ve yer altı suyunda kirlenme olasılığını vurgulamaktadır (Saadoui vd., 2017; Hernández-Ceballos vd., 2015; Abdelhadi vd., 2018).

Metal içerikli bileşiklerin biyolojik olarak değerlendirilme potansiyeli toprak pH'sı, sıcaklık, redoks potansiyeli, katyon değişim kapasitesi ve toprak çözeltisinin kimyasal yapısı gibi parametrelerden etkilenmektedir. Aynı şekilde eser elementlerin hareketliliği çökme- çözünme, iyon değişimi, adsorpsiyon, desorpsiyon ve kompleksleşme- ayrılma mekanizmaları gibi kimyasal ve biyokimyasal proseslerle kontrol edilir. Bu proseslerin

önemi her element için değişkenlik gösterebilir, fakat bütün prosesler toprak pH'ı ve biyolojik prosesler tarafından etkilenir. Toprakta eser elementlerin birikimi toprak fraksiyonunu sınırlar ve bitkilerde toksik etkiye sebep olabilir. Ağır metallerin toprak içerisindeki çözünürlüğü ve taşınımı toprak pH'ı tarafından kontrol edilmektedir. Ağır metaller genellikle düşük pH'larda daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. PG de yapı itibariyle asidik olduğu için yapısında çeşitli ağır metalleri barındırma potansiyeline sahiptir. Ağır metaller toprakta bulunan doğal asitler ile kompleks oluşturarak topraktan yeraltı suyuna sızma ve içme-sulama sularını kirletme gibi etkilere de sebep olabilmektedir (Agrawal vd., 2023; Wang vd., 2023a; Zhou vd., 2023).

Ağır metallerin taşınımı fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal etkinlikleri içeren biyolojik proseslere göre değişkenlik göstermektedir. Toprak çözeltisi içerisinde bulunan ağır metalin türü, çevre için barındırdığı potansiyel tehlikelerin değerlendirilmesinde önemli yer almaktadır. Ağır metaller genellikle üst toprakta tutunurlar ve dolayısıyla alt toprak katmanlarına hareketi az olmaktadır. Ancak, toprak pH'ında düşmeler yani asiditenin artması üst toprak katmanında bulunan ağır metallerin serbest kalıp taban sularına kadar ulaşabilmesine sebep olmaktadır. Arsenik (As), kurşun (Pb), krom (Cr) ve cıva (Hg) taşınım hızı düşük elementlerdir, üst toprakta birikim eğilimi gösterirler. Molibden (Mo) ise asidik pH'larda alüminyum (Al) ve demir (Fe) iyonları ile kompleks oluşturup çökmektedir (Tolunay, 1997).

Radyonüklidlerin PG yığınlarından havayolu ile yayılması ^{222}Rn gazının difüzyonu ile veya PG'nin taşınımı sırasında havada asılı kalan radyonüklid partiküllerinin rüzgâr ile yayılması ile gerçekleşebilmektedir. ^{226}Ra ve onun bozunma ürünü olan ^{222}Rn derişimi, bu radyonüklidlerin yayılma fraksiyonu, yığın derinliği ve bitki örtüsü, nem içeriği gibi çevresel koşullar PG yığını içerisinde ^{222}Rn yayılımını etkilemektedir. Yayılma hızı yığından yığına farklılık göstermektedir ve yeraltına sızıp yüzeysel sulara ulaşabilme potansiyeli göstermektedir. ^{226}Ra 'nın bir diğer bozunma ürünü olan ^{210}Po asidik ortamlarda daha yüksek taşınım hızı göstermektedir (Al Attar vd., 2011). Radyonüklidlerin yarı ömürler de dikkate alındığında, PG yığınının yaşının artması ile ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po ve ^{210}Pb derişimlerinde de artış göstermektedir.

2.8 PG'nin Çevresel Etkilerini Azaltmaya Yönelik Yapılan Çalışmalara Örnekler

PG kaynaklı olası olumsuz çevresel etkileri azaltma veya bertaraf etmeye yönelik Yunanistan, Romanya ve Kanada'da pilot ölçekli saha remediasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yunan Atomik Enerji Komisyonu (Greek Atomic Energy Commission, GAEC) tarafından yapılan bildiride, Drapetsona Gübre Fabrikası tarafından geçmişte depolanan PG yığınının çevresel anlamda ciddi bir etkisinin olduğu belirtilmiştir. Benzer şekilde PG yığınlarının farklı zaman aralıklarında faaliyet gösteren gübre fabrikaları tarafından Yunanistan'ın kuzeyinde depolandığı belirtilmiştir. 1979-1989 yılları arasında Schistos yakınlarına 10 Mton PG'nin depolandığı belirtilmiştir. Bu yığının yakın zamanda jeomembranlar ile remediasyonu gerçekleştirilmiş ve üzerine kalın toprak tabakası örtülerek bitkilendirme çalışması yapılmıştır, yığının radyolojik olarak etkisi incelenmiştir (Papageorgiou vd., 2016). Sonuçlara göre, ²²⁶Ra derişiminin fazla olmasına rağmen, dünyada raporlanmış çoğu değere göre düşük olduğu belirtilmiştir. Çalışmaya göre, jeo membranlar ile yapılan remediasyon işleminin ve sonrasında yapılan bitkilendirme çalışmasının PG kaynaklı çevresel riskleri en aza indirdiği belirlenmiştir.

Romanya'da ise PG'nin remediasyon işlemi pilot ölçekli bir saha çalışması ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada PG yığınları asidite, sülfat derişimi, toksik element ve radyonüklid derişimi açısından karakterize edilmiştir (Komnitsas vd., 1999). Geçmiş dönemlerde gerçekleştirilmiş laboratuvar ölçekli çalışmalar, PG'ye besin elementi eklenmesi gibi gerçekleştirilen modifikasyonlar ile çok yıllık bitkiler ve çalılar için uygun bir büyüme alanı oluşturulabildiğini göstermiştir. Modifiye edilmiş PG yığını üzerinde bitkilerin gelişimini etkileyen en önemli parametrelerin toprak pH'ı, yeterli miktarda mikro besin ve su tutma kapasitesi içeriğidir. 7 aylık süreçte toplam 200 m² alanda gerçekleştirilen pilot ölçekli saha çalışması, çok yıllık bitki ve çalı türlerinin PG yığını üzerinde bitkisel kaplama olarak kullanılabileceği ve böylelikle yığının çevresel etkilerinin minimize edilebileceği belirlenmiştir. Yapılan çalışma boyunca PG yığını dolomit, kaolin, evsel atık ve temiz toprak ile modifiye edilmiştir. PG yığınının bitki örtüsü ile kaplanmasının, nispeten düşük bütçeli olması ve kolay uygulanabilirliği ile PG

yığınlarının remediasyonu için en uygun seçenek olduğu belirtilmiştir. Uygulama sonrasında aylık periyotlarda pH, besin içeriği, toprak mikrobiyal aktivitesi ve bitki gelişiminin kaydedilmesi ile, bu uygulamanın ekonomik bir rehabilitasyon işlemi olduğu belirlenmiştir.

Kanada’da gerçekleştirilen PG remediasyonu çalışmasında 1965 ve 1991 yılları arasında fosfatlı gübre üretimi esnasında üretilen yaklaşık 5 milyon ton PG’nin remediasyon çalışması için farklı bir yöntem uygulanmıştır. PG’nin toprak örtüsü ile kaplanarak toprak ile bariyer tabaka oluşturmak yerine, PG ve toprak tabakası karıştırılarak kavak ve beyaz ladin türleri ile ağaçlandırma çalışması yapılmıştır. PG- toprak karışımlarının ağaçların büyümesi için uygun bir büyüme ortamı oluşturduğu ve normal toprakta gözlemlenen büyüme hızına göre artış olduğu gözlemlenmiştir. PG yığınları üzerinde gerçekleştirilen ağaçlandırma çalışması, biyoçeşitliliğin iyileştirilmesi, karbon salınımı azaltımı veya enerji üretimi için biyokütle açılarından avantaj sağlamaktadır. Ağaçların kök bölgelerinden fazla besin ve suyu absorbe edebilmeleri sebebiyle uzun vadede yeraltı suyunun kalitesinde iyileşme gözlemlenmektedir. Saha çalışmalarına göre ağaçlandırmanın yoğun olduğu durumlarda toprak- PG karışımı altındaki PG yığınının su sızıntısının ya çok az olduğu ya da hiç olmadığı gözlemlenmiştir. Yarı kurak iklim koşullarındaki toprak yapısının su tutma kapasitesinin iyileştirilmesi açısından PG-toprak karışımı umut vadeden sonuçlar göstermiştir (IFA, 2020).

2.9 PG’nin Yeniden Kullanım Alanları

Dünya genelinde yıllık PG birikimi 300 Mton’a ulaşmıştır (Wang vd., 2021). PG yapısında bulunan suda çözünebilir fosfatlar, serbest asitler, ağır metaller ve radyonüklidler sebebiyle değerlendirilme alanı kısıtlıdır ve yılda oluşan PG’nin sadece %15 gibi küçük bir miktarı yeniden kullanılmakta, geri kalan %85’i ise proses sonucu gönderildikleri depolama alanında yığınlar halinde depolanmaktadır (Yang vd., 2016; Cánovas vd., 2017). Geri dönüşüm amaçlı kullanılan PG miktarı, yıllık oluşan PG miktarı ile kıyaslandığında çok düşük bir orandadır, bu sebeple PG için yeniden kullanım alanlarının araştırılmasına yönelik çalışmalar gittikçe önem kazanmaktadır (Chernysh vd., 2021; Laaboubi vd., 2023).

Literatürde PG'nin, içerdiği nadir toprak elementleri ekstraksiyonunda kullanıldığına dair çalışmalar mevcuttur (Cánovas vd., 2019; Ryckhov vd., 2018). Bir diğer geri kullanım alanı ise, tarımsal amaçlı toprak düzenleyici veya sodyum / amonyum sülfat üretiminde ikincil bir hammadde olarak kullanılmasıdır (Kandil vd., 2017; Ennaciri vd., 2016; Qi vd., 2023; Outbakat vd., 2023). PG'nin mineral karbonasyon sürecinde kullanımına dair çalışmalar da karbon emisyonu azaltımına yönelik önemli çalışmalardır (Lachehab vd., 2020; Ding vd., 2019). PG çimento sektöründe priz geciktirici katkı maddesi veya klinker üretiminde mineralleştirici ajan olarak da kullanılmaktadır (Min vd., 2021; Hammi vd., 2021; Huang vd., 2020; Dong vd., 2023a; Dong vd., 2023b; Wang vd., 2023b). Literatürde PG'nin yapı malzemesi sektöründe alçıpan, tuğla yapımında veya yol inşasında dolgu maddesi olarak kullanıldığına dair örnekler de bulunmaktadır (Xiao vd., 2019; Zhang vd., 2022; Taher vd., 2019; Wei vd., 2023; Xiang vd., 2023). Literatürde PG'nin özellikle yapı malzemesi veya yol yapımında kullanımına yönelik örneklerle daha sık rastlanılsa da bu çalışmalar henüz geliştirme aşamasındadır ve büyük miktarlarda düzenli bir tüketimi sağlayacak aşamada değildir. Ek olarak, PG yapısında bulunan radyonüklidler ve ağır metaller, geri kullanımına yönelik alanlarda büyük bir kısıt teşkil etmektedir ve bu safsızlıklar sebebiyle insanlarla birebir temas edeceği alanların yapımında kullanılabilmesi için radyonüklid değerinin belirlenmiş limit değerler altında olması gerekmektedir (IFA, 2020). PG'nin tarımsal amaçlı kullanılabilmesi için de ²²⁶Ra derişiminin 370 Bq/kg değerinin altında olması gerekmektedir (USEPA, 1992).

PG yığınlarının büyük bir bölümünün sadece filtrasyon işleminden geçirilerek açık alanda yığınlar halinde depolanması uzun vadede toprağa ve yer altı suyuna ağır metal veya radyonüklid salınımına sebep olabilmektedir (Silva vd., 2022; Hassoune vd., 2021; Majdoubi vd., 2023). Dünya genelinde PG yığınlarının fazla miktarda olması ve malzemenin kimyasal yapı itibarıyla endüstriyel amaçlı geri kazanımı potansiyelinin bulunması sebebiyle, PG yığınlarının hem ekonomik anlamda değerlendirilebileceği hem de çevresel anlamda minimum olumsuz etki yaratacak şekilde kullanılabileceği alternatif kullanım alanlarının araştırılması gün geçtikçe önem kazanmaktadır. PG bünyesinde bulunan flor bileşikler, sülfat grupları, ağır metaller ve radyonüklidler sebebiyle direkt olarak kullanıma uygun değildir, geri kazanımın hangi endüstriyel alanda yapılması

amaçlanıyorsa, o alana yönelik saflaştırma işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Örneğin, PG kütlegece %0,18'den fazla florür ve %1'den fazla sülfat grubu içermesi sebebiyle betonda mukavemet düşürücü ve priz süresini uzatıcı etki göstermektedir, bu sebeple çimento sektöründe geri kullanım için PG yapısındaki flor ve sülfatın giderilmesi veya azaltılması gerekmektedir (Zeng vd., 2021). Fakat, PG'den sodyum veya amonyum tuzlarının elde edilmesi amaçlandığında ise yapıdaki sülfatın mümkün olduğunca fazla olması gerekmektedir (Ennaciri ve Bettach, 2018).

Dünya genelinde olduğu gibi Türkiye'de de kimyasal gübreye olan talebin karşılanabilmesi için üretim kapasitelerinde artışın önümüzdeki yıllarda da devam edeceği öngörülmektedir ve bu durum fosfatlı gübreler için de geçerlidir. Türkiye'de fosfatlı gübre üretiminde hammadde olarak kullanılan fosforik asit yaş proses ile üretilmektedir ve üretimin mevcut teknoloji ile devam ettiği müddetçe PG oluşumunun önlenmesi veya azaltılması mümkün değildir. PG'nin endüstriyel boyutta değerlendirilebilmesi için yeni proseslerin geliştirilmesinin teşvik edilmesi sürdürülebilirlik konusu açısından önem kazanmaktadır (Cao vd., 2021a, Ennaciri vd., 2020).

PG, ana yapı olarak kalsiyum ve sülfattan oluşması ve sırasıyla %30 ve %55 kalsiyum oksit ve sülfat içermesi sebebiyle tarımsal uygulamalarda gübreleme ürünü veya katkı malzemesi olarak kullanıma uygundur. Ayrıca, gözenekli bir yapısı olması ve yüksek su tutma kapasitesine sahip olması sebebiyle toprak erozyonu ile mücadelede; asidik- hafif asidik özellik göstermesi sebebiyle de PG'nin toprak pH'ını düzenleyici ve toprak verimliliğini arttırmaya yönelik uygulamaları da bulunmaktadır (Cánovas vd., 2018; Matveeva vd., 2021).

PG'nin sülfat içeriği yüksek olması sebebiyle alkali sülfatların üretiminde kullanımında yüksek verim elde edilmektedir. Bu kapsamda, PG'nin amonyum sülfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, potasyum sülfat (K_2SO_4) , sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve lityum sülfat monohidrat $(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ gibi alkali sülfatlara dönüşümü ile ilgili literatürde farklı prosesler ele alınmıştır (Hammas-Nasri vd., 2020). Amonyum sülfat ise, %21 oranında azot, %24 oranında kükürt içermesi sebebiyle yaygın olarak kullanılan bir gübre türüdür.

Sektörde AS gübresi ile ilgili artmaya devam eden talep doğrultusunda önerilen bu Doktora Tez çalışması ile gübre endüstrisinin en büyük problemlerinden biri olan ve atıl durumda depolanan PG yığınlarının atık yönetimi ve yeniden kullanımı kapsamında yerli AS ve porselen endüstrisinde kemik külü yerine kullanım potansiyeli bulunan ve bu sebeple ekonomik değeri olan yan ürün hidroksiapatit (HAP) üretimi için ikincil bir hammadde kaynağı olarak kullanıldığı prosesin geliştirilmesi ve işletme koşullarının hedeflenen ürün özelliklerini elde etmek üzere optimizasyonu amaçlanmaktadır.

2.10 PG'nin Geri Dönüşümünün Önemi

Geleneksel ekonomi stratejisi, sınırlı olan küresel kaynakların sürekli tüketilmesini ve etkili bir şekilde yönetilmediği taktirde ekosistemi önemli ölçüde etkileyen atıkların üretilmesine olanak sağlayan doğrusal bir akış sistemine dayanmaktadır (Wang vd., 2021). Bununla birlikte, döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınma kavramları, ekonomik kalkınma, kaynakların sürdürülebilir tüketimi, yeniden üretim ve çevre koruma konseptlerine odaklanan, hammadde ve enerji tüketiminin döngüsel akışı olarak tasarlanan modellerdir (Lahane ve Kant, 2022; Suárez -Eiroa vd. 2019; Scroeder vd. 2019). Kaynakların korunması, yenilenebilir kaynakların kullanımının yaygınlaştırılması ve atıkların ikincil bir hammadde kaynağı olarak yeniden kullanılması döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınma kavramlarının kilit noktalarıdır (Chojnacka vd., 2021; Silva vd., 2022; Avşar ve Gezerman, 2022).

Döngüsel ekonomi modelinde atık yönetiminin rolü, geri dönüşüm süreçleri aracılığıyla malzemenin döngüsellliğini teşvik etmektir. Bu nedenle, atık yönetimi uygulamaları daha fazla çeşitlendirilmeli, yani sanayiye özel çözümler sunulmalı ve döngüsel ekonomi hedeflerinin etkin bir şekilde uygulanması sağlanmalıdır (Salmenperä vd., 2021; Pires ve Martinho, 2019; Hidalgo vd., 2019).

Fosfatlı gübre endüstrisi, yaş proses H_3PO_4 üretimi esnasında büyük miktarda oluşan atığın (PG) değerlendirilmesi konusunda zorluklarla karşı karşıya kalan endüstrilerden biridir (Wu vd., 2022b; Xiao vd., 2022). AB, PG'yi belirli bir uygulama alanı için tehlike

sınıfı kodu gereksinimlerini karşıladığında tehlikeli olmayan atık olarak etiketlenebilmesine rağmen, tehlikeli atık olarak sınıflandırmıştır (Silva vd., 2022; Rosales vd., 2021; Cao vd., 2021b). PG'nin atık sınıflandırması kullanım alanlarını etkilemektedir, sadece %15'lik geri dönüşüm oranı oluşum hızına göre çok düşüktür ve geri dönüştürülemeyen kısım yığınlar halinde depolanmaktadır (Cánovas vd., 2017). Depolama alanlarında biriken PG yığınının yönetiminde fazla miktarda arazi işgal etmesi, yüksek bakım ve çevre düzenlemesi maliyetleri gerektirmesi, güvenlik tehlikeleri ve potansiyel çevre kirliliği sorunları gibi zorluklarla karşılaşmaktadır (Wu vd., 2022c). Yapısında bulunan safsızlıklar sebebiyle PG'nin yığın halinde depolanması ileri vadede önemli çevresel sorunlara neden olabilir ve PG'nin geri dönüşümü ve ikincil bir hammadde kaynağı olarak kullanılmasına yönelik herhangi bir çalışmanın yapılmaması döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınma hedefleri ile çakışmaktadır (Ren vd., 2021; Wei vd., 2022). PG'nin çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılıp değerlendirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve PG için çevre dostu, kapsamlı ve yığın tüketimini sağlayacak stratejilerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Xu vd., 2019).

PG'nin döngüsellliğini arttırmak, döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınma hedefleri kapsamında ikincil bir kaynak olarak verimli geri dönüşümünün ve malzemenin değerlendirilmesini sağlamak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Kanwal vd., 2021; Zmemla vd., 2021).

2.11 Türkiye’de Gübre Sektörünün Genel Durumu

Dünya nüfusunun 2050 yılına kadar 9 milyara ulaşacağı öngörülmektedir. Nüfus artışına bağlı olarak artan gıda ihtiyacının karşılanması amacıyla tarımsal uygulamalarda birim alandan elde edilen verimin arttırılması önem taşımaktadır. Kimyasal gübrelerin kullanım kapasitelerindeki artış sebebiyle bu ürünlere olan talebi dengeleyebilmek adına üretim kapasitelerinde de artış gözlemlenmektedir (Cheong vd., 2020; Cai vd., 2019).

Dünya genelinde olduğu gibi Türkiye’de de kimyasal gübreye olan talebin karşılanabilmesi için üretim kapasitelerinde artışın önümüzdeki yıllarda da devam edeceği öngörülmektedir ve bu durum fosfatlı gübreler için de geçerlidir. Türkiye’de

fosfatlı gübre üretiminde hammadde olarak kullanılan fosforik asit yaş proses ile üretilmektedir ve üretimin mevcut teknoloji ile devam ettiği müddetçe PG oluşumunun önlenmesi veya azaltılması mümkün değildir. PG'nin endüstriyel boyutta değerlendirilebilmesi için yeni proseslerin geliştirilmesinin teşvik edilmesi sürdürülebilirlik konusu açısından önem kazanmaktadır (Cao vd., 2021a; Ennaciri vd., 2020).

PG'nin sülfat içeriği yüksek olması sebebiyle alkali sülfatların üretiminde kullanımında yüksek verim elde edilmektedir. Bu kapsamda, PG'nin amonyum sülfat ((NH₄)₂SO₄), potasyum sülfat (K₂SO₄), sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve lityum sülfat monohidrat (Li₂SO₄.H₂O) gibi alkali sülfatlara dönüşümü ile ilgili amonyak- karbonatlama reaksiyonları bünyesinde literatürde farklı prosesler ele alınmıştır (Hammas-Nasri vd.,2020).

Azot, bitkilerde sağlıklı bir gelişim için olması gereken temel bitki besin elementidir ve amonyum formundayken bitki kökleri tarafından direkt olarak alınabilir (Battista vd., 2021). Kükürt ise, bitkide çoğu fizyolojik fonksiyonlarda görev alan anahtar bir besin elementidir ve bitki kökleri tarafından sülfat formundayken direkt olarak alınmaktadır (Shafiq vd.,2021). Amonyum sülfat, %21 oranında azot, %24 oranında kükürt içermesi sebebiyle yaygın olarak kullanılan bir gübre türüdür (Martinez-Garcia vd., 2023; Minamikawa vd., 2005; Kar vd., 2023).

Türkiye'de nitratlı gübre kullanımına 2016 yılında getirilen kısıtlama sebebiyle çiftçilerin AS gübresi kullanımında yaklaşık %10'luk bir artış gözlemlenmiştir. 2020-2030 yılları arasında da bu kısıtlamaların devam etmesi öngörülmektedir, bu sebeple AS'ın Türkiye'de pazar payının artması beklenmektedir. Türkiye'de gübre üretim prosesinde kullanılan hammadde kaynakları bulunmadığı için kimyasal gübre sektörü büyük oranda dışa bağıdır, hammadde maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle gübre üretiminin maliyeti yüksektir. Türkiye'deki gübre sektörü istatistikleri incelendiğinde ise, ülkemizde gübre üretimi yıllara göre artış gösteren bir eğilim gösteriyor olsa da tüketimi karşılayacak kapasitede değildir ve kimyasal gübreye olan talebin karşılanabilmesi için gübre ithalatının arttığı gözlemlenmektedir (Türkiye Cumhuriyeti Tarım ve Orman

Bakanlığı, 2018). Türkiye’de AS üretimi düzenli olarak gerçekleştirilmemektedir. Genellikle demir-çelik endüstrilerinde ve madencilik sektöründe faaliyet gösteren AS üreticileri, piyasadaki talep durumuna göre proses atıkları olan sülfürik asidi işlem görmeden veya amonyak ile reaksiyonu sonucu AS olarak piyasaya sunmaktadırlar. Dolayısıyla piyasada hangi ürüne talep varsa ve fiyat açısından avantajlıysa o yönde aksiyon alınmaktadır. Uluslararası Gübre Birliği (IFA) üyesi firmalar tarafından PG’nin farklı endüstriyel alanlarda kullanımına yönelik yenilikçi uygulamalara yönelik araştırmalar sürdürülmektedir (IFA, 2016). Ayrıca PG’nin bertarafı veya yeniden kullanımı ile ilgili ulusal ve uluslararası yönetmeliklerin ilgili kısımlarında güncellemeler yapılacağı öngörülmektedir. Bu sebeple, yönetmelik bazında yakında yürürlüğe girmesi planlanan değişikliklere ilişkin hazırlık yapılması gerekmektedir.

Türkiye’de hammadde kaynaklarının bulunmaması sebebiyle kimyasal gübre sektörü %90’ın üzerinde bir oranla dışa bağlıdır. TÜBİTAK tarafından yayınlanan 2020 yılı Tarım ve Gıda Öncelikli Ar-Ge ve Yenilik konuları arasında hem kimyasal gübre üretimi kapsamında AS ve ürenin yerli üretimine ilişkin teknolojik çözümler gerçekleştirilmesi hem de atık ve atıkların geri dönüşümüyle gübre üretimi teknolojilerinin geliştirilmesini “Gübre Üretim Teknolojileri” yer almaktadır (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, 2020).

TÜBİTAK, 2020 yılı sonrasında da döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınma hedefleri, iklim değişikliği ile mücadele ve kaynakların verimli kullanılması amacıyla endüstride sürdürülebilir dönüşüm adımlarına önem vermeye devam etmiştir. 2022 yılı içerisinde Yeşil Büyüme Teknolojik Yol Haritası çalışma grupları oluşturulmuş olup, gübre sektörü için sektör temsilcilerinin ve akademisyenlerin bulunduğu gübre sektörü danışma grubu çalışmaları ile mevcut gübre üretim teknolojilerinde sürdürülebilir dönüşümün hangi alanlarda yapılabileceğine dair teknolojik ihtiyaçlar ve çözüm önerileri değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir. 2023 yılında ise TÜBİTAK Sanayi Yenilik Ağları Mekanizması (SAYEM) çağrısı yeşil dönüşüm odak noktası özelinde açılmıştır. Bu kapsamda, sanayi özelinde yeşil mutabakat hedefleri kapsamında katma değeri olan ve ticarileştirilebilir ürün grubu geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Çağrı kapsamında geliştirilen teknolojiler ile Türkiye’de sanayinin yeşil dönüşümü, kapsayıcı ve

sürdürülebilir bir büyümenin sağlanması, kaynakların sürdürülebilir kullanımı ile ekonomik kazanım, başta Avrupa Birliği (AB) olmak üzere ihracatta rekabetçiliğin korunması ve güçlendirilmesine katkı sağlanması hedeflenmektedir.

2.12 Hidroksiapatit Kristalleri Üretiminde PG'nin Kullanımı

Hidroksiapatit (HAP) kristalleri hem doğal hem sentetik olarak bulunmaktadır ve kemik grefti, diş implantları yapımı, biyoaktif seramik kaplama gibi kemik dokusu mühendisliği alanında yaygın olarak kullanılan en popüler biyoseramik malzemelerden biridir (Maghsoodi vd., 2020; Halim vd., 2021).

Doğal HAP kristalleri yumurta kabuğu, diş ve kemik dokusunda bulunmaktadır. Sentetik HAP kristalleri kimyasal ve kristalografik bazda doğal HAP ile yüksek benzerlik göstermektedir. Sentetik HAP'ın doğal HAP ile olan kimyasal ve kristalografik uyumu sebebiyle, kullanımı yaygın olan biyouyumlu ve biyoaktif malzeme olma özelliği göstermektedir. Ayrıca, sentetik HAP, kataliz, iyon değişimi, adsorban ve saflaştırma gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda da kullanılabilir (Mousa vd., 2016; Aslan ve Özçayan, 2019).

Sentetik HAP üretimi için genellikle çökeltme tekniği, sol-jel yöntemi, hidrotermal sentez, çoklu emülsiyon yöntemi, biyomimetik biriktirme ve elektro biriktirme yöntemleri kullanılmaktadır (Kumar Nayak, 2010). Literatürde istenen yapı ve özelliklere sahip HAP kristallerinin üretimini sağlayan mikrodalga sentez veya atomik katman biriktirme gibi farklı yaklaşımlar da önerilmiştir (Yang vd., 2004, Kalita ve Verma, 2010; DileepKumar vd., 2021).

Sentetik HAP kristallerinin uygulama alanı yaygınlaşmasına rağmen, malzemenin pahalı ve karmaşık üretim yöntemleri sebebiyle, malzemenin basit ve uygun maliyetli kaynaklardan elde edilen üretim yöntemlerine odaklanan çalışmalar da önerilmiştir (Arokiasamy vd., 2022). PG, yapısında Ca^{2+} ve P bulundurması sebebiyle HAP kristalleri üretimi için uygun bir potansiyel malzeme olma özelliğini taşımaktadır (Avşar ve

Gezerman, 2023). Literatürde PG'den sentetik HAP üretimine dair çeşitli yöntemler bulunmaktadır.

Zhang vd., PG'den HAP kristalleri sentezlemek amacıyla mikrodalga ısınlama yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada PG ile HCl karışımı mekanik karıştırma işlemine tabi tutulduktan sonra süzülüp, NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılmıştır. Çözelti 2. kez filtre edilip, filtrata diamonyum fosfat çözeltisi eklenmiş ve NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılmıştır. Hazırlanan yarı-saydam kolloid çözelti 4 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta mikrodalga reaktörde tutulmuştur. Mikrodalga işlemi sonrasında çözelti soğutulmuş, filtre edilmiş ve çökelti yıkanıp kurutulmuştur. Elde edilen katı malzeme öğütüldükten sonra 500 °C'de kalsine edilmiş ve sentetik HAP kristalleri elde edilmiştir (Zhang vd., 2012a).

Nasrellah vd., ise PG- H₂SO₄ karışımı sonrasında oluşan keki H₃PO₄ ile işleyip NaOH ile pH ayarlaması yapmışlardır. Karışım, 48 saat boyunca mekanik karıştırılmış, sonrasında süzölmüş ve kek saf su ile yıkanmıştır. Sonrasında kurutulurak 600-900 °C arasında kalsine edilmiştir. Elde edilen sentetik HAP partiküllerinin doğal HAP kristallerinde bulunan 1,67 Ca/P oranına yakın bir Ca/P değerine sahip olduğu, yüksek kristallik ve saflık gösterdiği bildirilmiştir (Nasrellah vd., 2017).

Mousa ve Hanna, PG ve H₃PO₄ muamelesi sonrasında, NH₄OH çözeltisi ile pH ayarlaması yapmış, 1 saatlik reaksiyon süresi sonrasında ürünleri süzüp, keki kurutmuştur. Çalışmada elde edilen filtratın da amonyum sülfat çözeltisi olduğu belirtilmiştir. HAP kristallerini elde etmek amacıyla kek 600 ve 900 °C'de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilen sentetik HAP kristallerinin yüksek kristallik gösterdiği ve çubuk benzeri morfolojiye sahip olduğu bildirilmiştir (Mousa ve Hanna, 2013).

Bensalah vd., PG'den sentetik HAP kristalleri elde etmek amacıyla hidrotermal sentez yöntemi kullanmışlardır. Önerilen diğer yöntemlerde olduğu gibi PG'nin herhangi bir mineral asit ile muamelesinden farklı olarak, potasyum dihidrojen fosfat çözeltisi kullanılmıştır. NaOH çözeltisi ile pH ayarlaması yapılmış, elde edilen HAP kristallerinin

ubuk benzeri morfolojiye sahip olması amacıyla Brij93 yüzey aktif maddesi eklemişlerdir. Hidrotermal sentez, 100, 150 ve 200  C sıcaklıkta, 1,2,6 ve 15 saatlik farklı reaksiyon çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Sentez rnleri yıkanıp kurutulduktan sonra karakterize edilmiş ve nispeten yüksek sıcaklıklarda ve uzun reaksiyon sürelerinde ve yüksek pH koşullarında yüksek saflıkta sentetik HAP kristalleri elde edilebileceği bildirilmiştir (Bensalah vd., 2018).

Literatürde nerilen yöntemlere göre, PG atığından yüksek saflıkta sentetik HAP kristali üretimi gerçekleştirilebilmektedir. PG'nin ikincil bir hammadde kaynağı olarak kullanılması, etkili bir atık yönetimi stratejisi için yeni bir yaklaşım olma özelliği göstermektedir. Sentezlenen sentetik HAP kristalleri yüksek kristallik göstermekte olsa da, yapıda PG kaynaklı safsızlıkların olabileceği unutulmamalıdır. Bu sebeple, PG temelli elde edilen sentetik HAP malzemelerinin biyo-uygulamalar için uygun olamayacağı dşnlmektedir.

Seramik retimi için kullanılan kalsine edilmiş kemik veya kemik külü seramik organik malzeme olarak tanımlanmakta ve geçmişi 200 yıldan daha uzun sreye dayanmaktadır. Kemik porselen, yüksek beyazlık, ışık geçirimi ve mukavemet sağlaması açısından çekici ve pahalı bir sofra eşyası olarak bilinmektedir. Kemik dokusu, kimyasal yapısında yaklaşık olarak %69 oranında kalsiyum fosfat içermekte ve yaklaşık kompozisyonu $3Ca_3(PO_4)_2Ca(OH)_2$ formülü ile gösterilmektedir (zkaya ve Yeşilay, 2018). Tipik bir kemik porseleni yapısında ise %50 kemik külü, %25 kil ve %25 oranında feldspar bulunmakta, bazı durumlarda sıcaklığa maruz kaldığında genleşme veya büzüşmeye karşı dayanıklılık sağlanması amacıyla <%6 oranında kuartz da eklenmektedir. Kemik külü yapısı ise ağırlıklı olarak HAP'tan $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ oluşmakta ve kemik porseleni içerisinde β -trikalsiyum fosfat $(Ca_3(PO_4)_2)$, kireç (CaO) ve suya bozunması $>775\text{  C}$ sıcaklıkta gerçekleşmektedir (Iqbal vd., 2000).

HAP kristali, doğal kemik külünün yapısında ağırlıklı olarak bulunması sebebiyle kemik porseleni üretiminde kemik külünün yerine kullanılabilecek alternatif bir dolgu maddesi olma özelliği taşımaktadır. Literatürde konu ile ilgili fazla çalışma olmamasına rağmen, sentetik HAP kristallerinin standart kemik porseleni reçetesinde kemik külünün yerine

kullanımının araştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Farklı Ca/P oranına sahip sentetik HAP kristallerinin termal karakteristik incelemesi sonrası standart kemik porseleni reçetesinde kemik külü yerine kullanımı araştırılmıştır. Reçetede %50 oranında kullanılan HAP kristalleri ile hazırlanan porselen bünyeleri 1230-1290 °C farklı sinterleme sıcaklıklarında pişirilmiş ve standart bünye ile HAP içerikli bünyelerin su emme, yoğunluk, çekme, renk değerleri karakterize edilmiştir. HAP kristali ile hazırlanan porselen bünyelerinin dayanıklılık açısından doğal kemik külü yerine kullanılma kapasitelerine sahip olduğu ve Ca/P: 1,5 mol oranına sahip HAP kristali ile üretilen kemik porseleni yapısının ticari porselen yapısına benzer özelliklerinin olduğu gözlemlenmiştir (Yeşilay, 2006).

Literatür araştırmaları doğrultusunda, alkali ortamda PG ve H_3PO_4 reaksiyonu ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen AS ürününe ek olarak, kemik porseleni yapımında kullanılma potansiyeli bulunan HAP kristallerinin elde edilebiliyor olması, prosesi ekonomik kazanım anlamında daha değerli kılmaktadır. Atık olarak bekletilen PG'nin tarımsal alanda kullanılma oranı gün geçtikçe artan AS gübresi ve kemik porseleni üretiminde doğal kemik külünün yerine kullanılma potansiyeline sahip HAP kristalinin üretiminde hammadde olarak kullanılması hem etkili bir atık yönetimi sağlaması, hem de ucuz hammadde kaynağı olması açısından çevresel ve ekonomik avantajlar sağlamaktadır.

Tez çalışmasında önerilen reaksiyon sistemi, girdi olarak gübre endüstrisi tarafından kullanılan NH_4OH (sulu NH_3 çözeltisi) ve H_3PO_4 hammaddelerini içermesi sebebiyle, proses optimizasyonu çalışmaları ile büyük ölçeğe taşınma hususunda yüksek potansiyele sahiptir. Bir diğer girdi olan PG ise yine gübre fabrikaları sınırları içerisinde depolandığı için, prosesin büyük ölçeğe taşınma durumunda hammaddeler bazında yüksek bir lojistik maliyet oluşmayacak olup, prosesin ekonomik anlamda avantajlı konuma geçmesini sağlayabilecektir. Fakat, Türkiye'nin amonyak ve yaş proseste kullanılan fosfat kayası hammaddeleri açısından dışa bağımlı bir ülke olması sebebiyle, dünyada gerçekleşen çeşitli jeopolitik olaylara bağlı olarak hammadde birim maliyetleri değişkenlik göstermektedir. Bu durumda, geliştirilecek prosesin büyük ölçeğe geçme durumunda PG tüketimi ile farklı amaçlarda kullanılmak üzere uygun hale gelecek depolama sahaları,

proseste önemli bir hammadde olan PG'nin bila bedel olması gibi proses ekonomisini olumlu yönde etkileyecek faktörler de göz önünde bulundurularak ekonomik analizin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 PG Örnekleme Çalışması

Doktora Tez çalışması süresince kullanılan PG numuneleri Tekfen Tarımsal Sanayi Grubu'nun çatı şirketi konumundaki Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin Mersin Üretim Tesisi'nden temin edilmiştir. Tesiste 1999 yılından bu yana fosforik asit ve fosfatlı gübre üretimi yapılmamakta olup, günümüzde PG oluşumu söz konusu değildir. Tesis sahası içerisinde halihazırda bulunan PG'nin sınıfına uygun şekilde depolanabilme özelliklerinin ortaya konabilmesi amacıyla PG numuneleri geçmiş dönemlerde TÜBİTAK MAM Çevre Laboratuvarı'nda analiz edilmiştir. Sonuçlara göre Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Mersin Üretim Tesisi'nde bulunan PG yığınları “Tehlikesiz atık olarak muamele görececek atıklar” sınıfında kategorize edilmiş olup, sınıfına uygun şekilde depolanmaktadır.

Fosfatlı gübre ve yaş proses ile H_3PO_4 üretim faaliyetlerinin devam ettiği süreçte oluşmuş olan yaklaşık 3 Mton PG; kuzey, doğu ve batı sahası olmak üzere üç farklı sahada depolanmıştır. Tesisin PG depolama sahaları Şekil 3.1'de gösterilmiştir:



Şekil 3.1 Toros Tarım Mersin Üretim Tesisi PG sahaları

PG örnekleme çalışması doğu sahasında eşit aralıklarla belirlenmiş 16 noktanın 1.5-2 m ve 2.5-3 m derinliklerinden alınan numuneler ile yapılmıştır. Örneklemenin yapıldığı alan Şekil 3.2’de verilmiştir:



Şekil 3.2 PG örneklemesinin yapıldığı alan

Alınan numuneler Toros Tarım Ar-Ge serasında ortalama 25-30 °C sıcaklık ve %45-50 bağıl nem koşullarına sahip kontrollü ortamda 1 hafta boyunca kurutulmuş ve kuruma durumu sabit tartıma gelene kadar düzenli periyotlarla test edilmiştir.

Kuruyan PG numuneleri taş, toprak ve bitki kalıntısı gibi fiziksel safsızlıklardan arındırılması amacıyla 10 mm’lik kaba elekten geçirilmiştir. 16 farklı noktanın 2 farklı derinliğinden alınan toplamda 32 adet numunenin partikül boyutu dağılımı, nem içeriği ve elementel içerik analizi tamamlanmıştır.



Şekil 3.3 Örnekleme yapılan PG numunelerinin kurutma işlemi

Sonraki aşamada numuneler harmanlanmış, bir kısmı da Retsch elek seti ile $<125 \mu\text{m}$ 'ye elenmiştir. Böylelikle partikül boyutu dağılımının elementel içeriğe etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

3.2 PG Ön Yıkama Çalışmaları

PG, temelde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yapısında olup, ek olarak ağır metal, radyonüklid ve iz element içeren heterojen yapıya sahip malzeme olarak tanımlanmaktadır. Yapısında bulundurduğu safsızlıklar sebebiyle, ikincil bir kaynak olarak kullanımı öncesinde bir ön işlem olarak saflaştırma yapılması gerekmektedir (Burnett vd., 1996).

Guan vd., PG yapısındaki çözünabilir fosfor ve flor gibi safsızlıkların giderimi için literatürde kireç ile nötralleştirme, su ile yıkama, tuz çözeltisi ile yıkama, çeşitli mineral asitlerle yıkama ve flotasyon işlemleri gibi farklı yöntemleri önermiştir (Guan vd., 2021).

Salo vd., PG'nin H_2SO_4 ile ekstraksiyonu sonrasında nadir toprak elementi ve sülfat gideriminin incelendiği bir çalışmada, su ile karıştırılan PG'den 1720 ppm sülfat giderimi çalışmaları gerçekleştirmiştir. Aynı işlem 0,01 M, 0,03 M ve 0,05 M H_2SO_4 çözeltileri ile gerçekleştirildiğinde sırasıyla 2400, 4510 ve 6440 ppm sülfat gideriminin sağlandığı belirtilmiştir (Salo vd., 2020).

Ana ürün olarak üretimi planlanan AS ise yapısında kütlece %72 oranında sülfat bulunması gerekmektedir. Tez çalışmasında PG'den ön yıkama işlemi yapıldıktan sonra AS ve HAP üretimi gerçekleştirilmesi planlandığı için ön yıkama işleminin mineral asitlerle gerçekleştirilmesi durumunda yapıdan sülfat kayıplarının gerçekleşmesi söz konusudur. Ayrıca, söz konusu tez çalışmasında elde edilmesi planlanan çıktıların endüstriye hizmet etmesi amaçlandığı için önerilecek prosesin uygulanabilirliği ve verimi kadar ekonomik olması da önem taşımaktadır. Bu sebeple, PG'nin ultra saf su, deniz suyu, %5 NaCl ve %10'luk NaCl çözeltileri ile yıkama deneyleri yapılmıştır.

DeneySEL çalışmaların tasarımı aşamasında gerçekleştirilen literatür araştırmalarında tuz çözeltilerinin tekli sistem veya kompleks (birden fazla tuz içeren) sistemlerde çalışıldığı, çözünürlük çalışmaları esnasında en etkili parametrenin sıcaklık olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda, yıkama deneylerinde sıcaklık, katı/sıvı (k/s, g/mL) (PG/tuz çözeltisi) oranı, tuz çözeltisinin türü ve yıkama süresi parametrelerinin PG'den flor, ağır metal giderimi ve yıkama işlemi sonucunda kalsiyum ve sülfat kaybı incelenmiştir. İstatistiksel deney tasarımına dayalı optimizasyon çalışmaları Box- Behnken deney tasarım matrisine göre hazırlanmış deney deseni ile gerçekleştirilmiştir. Box- Behnken deney tasarım matrisine göre hazırlanmış ve sıcaklığa göre gruplandırılmış deney deseni Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Deney desenine göre her set ultra saf su (UPW), deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Yıkama çalışmaları partikül boyutu <125 µm olan PG numuneleri ile gerçekleştirilmiş olup, her deney setinde sabit 150 rpm çalkalama hızı ve temel olarak 10 g PG ile çalışılmıştır. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmayı engellemek için kapaklı erlenler kullanılmıştır. Yıkama süresi bitiminde deney setleri bekletilmeden mavi bant filtre kağıdından geçirilmiş, yıkama suyu (filtrat) ve PG (kek) kısımları ayrı ayrı analiz edilmiştir.

Çizelge 3.1 Box- Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deney deseni

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) (PG/Tuz Çözeltisi) oranı
4	20	6	0,15
7	20	4,5	0,2
8	20	3	0,15
15	20	4,5	0,1
1	50	3	0,2
3	50	4,5	0,15
5	50	3	0,1
6	50	4,5	0,15
10	50	4,5	0,15
11	50	6	0,2
13	50	4,5	0,15
14	50	4,5	0,15
17	50	6	0,1
2	80	4,5	0,1
9	80	4,5	0,2
12	80	3	0,15
16	80	6	0,15

Yıkama deneylerinde hazırlanan %5 ve %10'luk NaCl çözeltileri Merck Millipore Direct-Q 8 UV Remote su saflaştırma cihazından temin edilen ultra saf su ile hazırlanmıştır. Yıkama çözeltisinin ultra saf su olduğu deney setleri de aynı cihazdan temin edilmiştir. Deneyler Thermo Scientific MaxQ 6000 model çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler Toros Tarım Ar-Ge Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

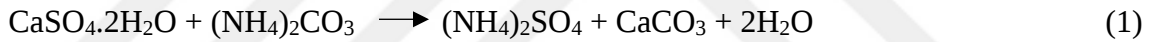
3.3 Alkali Ortamda PG-H₃PO₄ Reaksiyonu ile AS ve HAP Üretimi Çalışmaları

3.3.1 Araştırma hipotezinin geliştirilmesi

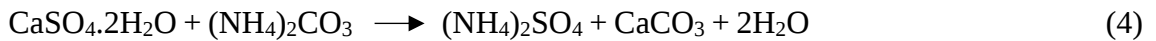
AS, amonyum formunda azot ve sülfat formunda kükürt içeren; direkt gübreleme ürünü olarak veya kompoze gübre üretiminde azot ve/veya kükürt kaynağı olarak kullanılabilen

bir üründür. Kütlece %21 azot ve %24 kükürt içermesi sebebiyle bitkilerin azot ve kükürt ihtiyacını birlikte karşılayabilecek çok fonksiyonlu bir gübredir (Bouargene vd., 2019). Literatürde AS üretimi ile ilgili farklı metotlar bulunmaktadır ve bu metotlara örnek olarak verilebilecek jipsten AS üretimi eski bir teknolojidir. Literatürde Merseburg Prosesi olarak bilinen reaksiyon dizisi, anhidrit ya da yapısında kristal su bulunduran jipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) amonyum karbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) ile amonyak karbonatlama reaksiyonu sonucu amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ve kalsiyum karbonat (CaCO_3) oluşması esasına dayanmaktadır (Avşar vd., 2022a). Proses 1913-1918 yılları arasında Almanya’da geliştirilmiş olup, 1923 yılında İngiltere ve Kore’de Merseburg Prosesi tesisleri devreye girmiştir. Proseste PG’nin kullanıldığı ilk tesis ise 1942 yılında Fransa’da devreye alınmıştır. Devam eden 1950’li ve 1960’lı yıllarda Almanya, Hindistan, Pakistan, Avusturya, Türkiye ve Japonya’da amonyak karbonatlama reaksiyonunda hammadde olarak PG tüketimini gerçekleştiren tesisler kurulmuştur (Albarelli, 2019; Avşar vd., 2022b).

Merseburg Prosesi, Eş. 1’de verilen reaksiyon esasına dayanmaktadır:

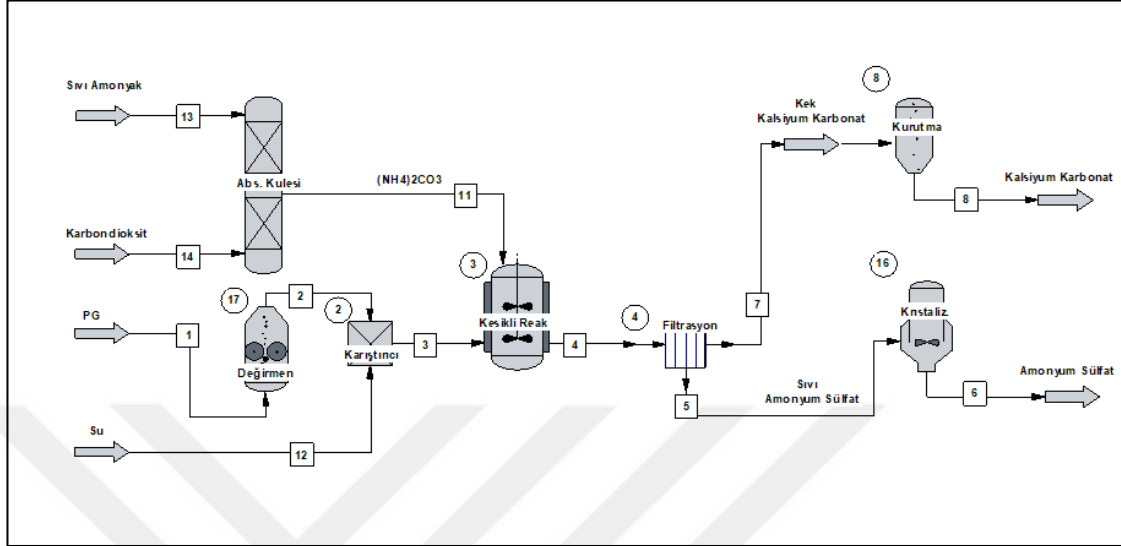


Bu tepkimeyle AS üretimi amonyum karbonatın bulunabilirliği durumunda uygulanabilir olabilmektedir. Prosesin uygulanabilirliği için bir diğer seçenek ise amonyum karbonat üretiminin yerinde gerçekleştirilmesidir. Amonyum karbonat ise, amonyum hidroksit (NH_4OH) ve karbondioksit (CO_2) reaksiyonu ile üretilmektedir. Bu durumda, amonyak karbonatlama prosesinde kullanılan reaksiyon dizisi Eş. 2-4’te verilmiştir:



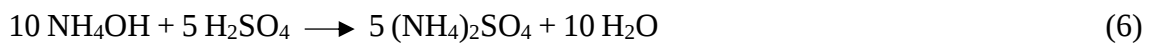
Merseburg Prosesi ilk geliştirildiği yıllarda yaygın olarak kullanılan bir proses olmasına rağmen, endüstriyel ölçekte gerçekleşen gelişmeler sonrasında endüstriyel yan ürünlerin kullanılması ile (kaprolaktam üretimi esnasında yan ürün olarak AS oluşumu vb.) daha ekonomik prosesler gelişmiştir. 2015 yılı itibariyle, küresel ölçekte gerçekleşen

amonyum sülfat üretiminin %3'ü "jips prosesi" ile gerçekleştirilmektedir (Cánovas vd., 2017; Avşar vd., 2022c). Merseburg Prosesi'nin akım şeması Şekil 3.4'te gösterilmiştir:



Şekil 3.4 Merseburg Prosesi akım şeması

Tez çalışmaları kapsamında Merseburg Prosesi'ne alternatif olarak henüz endüstriyel ölçekte uygulaması bulunmayan PG'nin alkali ortamda fosforik asit (H_3PO_4) ile reaksiyonu sonucu AS üretiminin gerçekleştirilmesine yönelik reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Söz konusu reaksiyon seti iki aşamalı bir reaksiyon dizisinden oluşmakta olup, söz konusu reaksiyonlar Eş. 5 ve 6'da verilmiştir:

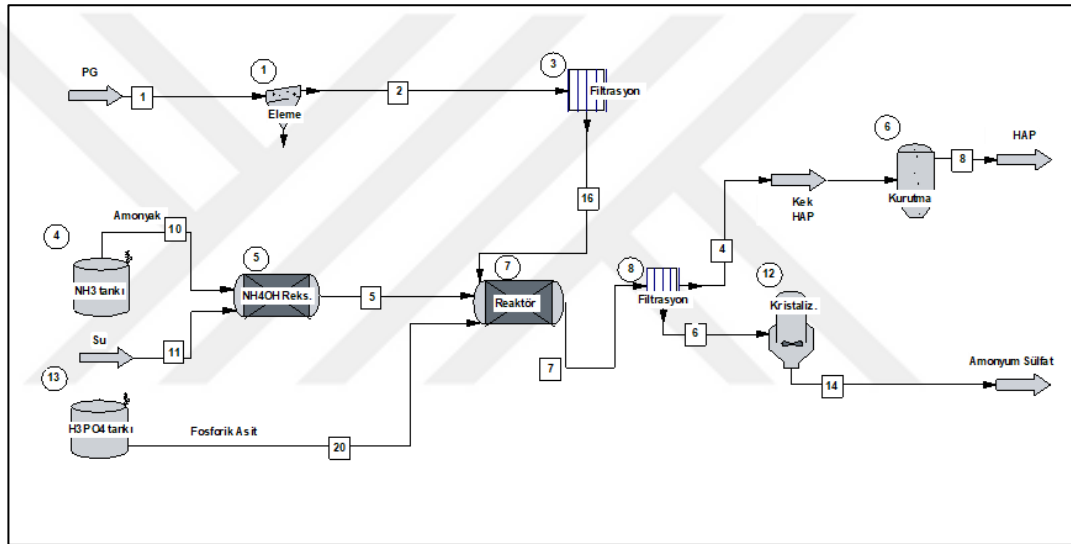


Alkali koşullarda jips ve fosforik asit ile gerçekleşen reaksiyon dizisi olarak tanımlanabilen söz konusu çalışma ile amonyum sülfat (AS) ve hidroksiapatit (HAP) oluşmaktadır (Mousa ve Hanna, 2013).

Söz konusu proses sıvı fazda gerçekleşen iki aşamalı reaksiyon dizisinden oluşmaktadır:

- Öncelikle PG- su süspansiyonu hazırlanmakta ve süspansiyonun homojen hale gelmesi için 30 dakika karıştırılmaktadır.

- Önerilen reaksiyon dizisine ait akım şeması Şekil 3.5'te verilmiştir:



Önerilen reaksiyon dizisi ile gerçekleştirilen çalışmalarda prosesin ekonomisini belirleyen düşük hammadde maliyeti ve yüksek net ürün miktarı, nihai ürünün saflığı ve reaksiyon verimi elde etmek üzere tepkime koşullarının optimizasyonu laboratuvar ölçekli üretim deneyleri ile belirlenmiştir. Reaksiyon koşullarının optimizasyonu sonrasında olası ölçek büyütme durumuna hazırlık olması amacıyla proses iyileştirici deneyler gerçekleştirilmiş ve reaksiyon dizisinde stokiyometrik hammadde tüketimi esas alınarak 1 ton PG tüketimi ve 1 ton AS üretimi durumları için hammadde birim tüketim maliyetleri hesaplanmıştır.

3.3.2 Deney modeli ve reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi

Reaksiyon parametreleri, göreceli olarak daha yüksek etkiye sahip değişkenler arasındaki etkileşimlerin birbirleri ile olan derecesini gözlemlemeye olanak sağlayan bir strateji içerisinde tasarlanmalıdır. Bir seferde bir faktör stratejisi (OFAT) ile belirlenen deney matrisi, bir faktörün deneme başına etkisini araştırırken diğer faktör seviyelerini sabit tutarak, reaksiyon sisteminin duyarlılığını gözlemlemeyi mümkün kılmaktadır (Frey vd., 2003; Campolongo vd., 2007; Wang ve Wan, 2009). Önerilen deney modeli iki aşamalı, k/s (g/mL) heterojen reaksiyon sistemini içermektedir. Reaksiyon çalışmaları boyunca karıştırma hızı, katı/sıvı (g/mL) arayüzeyinde bir süreklilik sağlanması, katı partiküllerin çökmesinin engellenmesi ve buna bağlı olarak kütle transfer kısıtlamalarının önlenmesi amacıyla 750 rpm’de sabit tutulmuş ve deneyler ortam basıncında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon dizisinin termodinamik analizi Eş. 7’de verilen net reaksiyona göre hesaplanmıştır:



Termodinamik analiz için öncelikle Çizelge 3.2’de verilen girdilerin ve ürünlerin 25 °C’de standart molar Gibbs oluşum enerjileri esas alınarak net reaksiyonun molar Gibbs oluşum enerjisi belirlenmiştir. Net reaksiyonun denge sabiti (K) ise, Eş. 8’de verilen Van’t Hoff denkliği ile hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2 Girdilerin ve ürünlerin 25 °C’de standart molar Gibbs oluşum enerjileri

G _f (kJmol ⁻¹)					
Girdiler		Kaynak	Ürünler		Kaynak
CaSO ₄ ·2H ₂ O	-1795,7	Web kaynağı	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	-5929,7	Puzio vd., 2018
H ₃ PO ₄	-1119,1	Web kaynağı	(NH ₄) ₂ SO ₄	-901,7	Web kaynağı
NH ₄ OH	-253,85	Web kaynağı	H ₂ O	-237,14	Web kaynağı

$$\Delta G_f = -R T \ln (K) \quad (8)$$

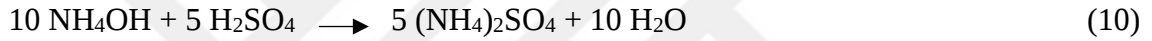
Eş. 8’de belirtilen R evrensel gaz sabiti (kJ.mol⁻¹.K⁻¹), T sıcaklık (K) ve K reaksiyon denge sabitini ifade etmektedir. Çizelge 3.2 ve Eş. 8’e göre reaksiyon denge sabiti (K)

değeri $\gg 1$ olarak hesaplanmış olup, reaksiyonun 25 °C’de kendiliğinden tersinmez olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu sebeple tepkime sıcaklığı enerji gereksinimini de azaltmak amacıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon çalışmalarında kantitatif bir varyans sistemine dayalı reaksiyon dizisinin faktörlere karşı hassasiyetini araştırmak için OFAT yöntemi uygulanmıştır. Partikül boyutu, PG/su süspansiyonundaki k/s (g/mL) oranı ve pH, OFAT yöntemindeki faktörler olarak belirlenmiştir.

3.3.3 Faktör aralıklarının belirlenmesi

Önerilen reaksiyon dizisi Eş. 9 ve 10’da verilmiştir:



İki aşamalı reaksiyon dizisine göre, ilk aşamada PG’ye H_3PO_4 eklenmesi ile kalsiyum fosfat, H_2SO_4 ve su oluşmaktadır. Deney ortamına NH_4OH eklenmesi ile de AS ve su oluşmaktadır. Reaksiyon sonunda gerçekleştirilen filtrasyon işlemiyle filtrat olarak AS çözeltisi elde edilmektedir. Filtratın buharlaştırılarak derişik hale getirilmesi ve kristalizasyonu ile AS üretilmektedir. Kek kısmı ise kalsiyum fosfat içeriğine sahip olup, doğal kemik külünün yapısında ağırlıklı olarak bulunması sebebiyle kemik porseleni üretiminde kemik külünün yerine kullanılabilecek alternatif bir dolgu maddesi olma özelliği taşımaktadır. Laboratuvar ölçekli gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, geliştirilmesi hedeflenen prosesin enerji ve hammadde maliyetini azaltmaya yönelik çalışmalar önceliklendirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan PG/su süspansiyonlarındaki katı/sıvı (g/mL) oranı ve reaksiyon pH’ı (aynı zamanda reaksiyon girdisi olan NH_4OH miktarı) optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon çalışmalarında partikül boyutu da reaksiyon hızını etkileyen önemli bir parametre olması sebebiyle, örnekleme çalışmalarında hazırlanmış olan kaba elekten geçirilmiş PG (partikül boyutu $<10 \text{ mm}$) ve $<125 \text{ }\mu\text{m}$ ’ye elenmiş PG olmak üzere farklı partikül boyutuna sahip PG numuneleri ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PG

numunelerinin eleme işleminden geçirilmesi ile taş, kum veya topaklaşmış PG gibi hız kısıtlayıcı basamak olarak etki edebilecek fiziksel safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır.

Eş. 5 ve 6'ya göre, deneysel çalışmalarda ilk adım PG/su süspansiyonlarının hazırlanmasıdır. Katı/sıvı (g/mL) oran aralığı, reaksiyon sonunda elde edilen filtratın AS derişimi ve buharlaştırılarak kristalizasyon aşamasında enerji tüketimini etkilemektedir. PG'nin su ortamındaki düşük çözünürlüğü, önerilen reaksiyon dizisinde yeterli katı/sıvı (g/mL) ara yüzeyini sağlamak için hız kısıtlayıcı basamak olabilmektedir. PG ön yıkama işlemlerinde de çalışılan tuz çözeltileri, PG'nin çözünürlüğünü arttırmakta etkili olmakla birlikte, tuz çözeltisinin klor içeriğine bağlı olarak önemli ölçüde klor kirliliği yaratma riski bulunmaktadır (Hammas vd., 2013, Avşar ve Ertunç, 2023). Reaksiyon ortamındaki klorür iyonları, reaksiyonu amonyum klorür oluşumu yönüne de kaydırabilmekte ve istenen ürün olan AS'a dönüşüm oranını düşürebilmektedir (You vd., 2014). Bu nedenle, reaksiyon çalışmalarında süspansiyon hazırlamak için ultra saf su kullanılmış, katı/sıvı (g/mL) oranı faktör aralığı ise literatür araştırmalarında sabit karıştırma hızında çamurlaşmayı önleyecek oranda 1/5, 1/7,5 ve 1/10 olmak üzere belirlenmiştir (Kandil vd., 2017).

Reaksiyon ortamının asiditesi H_3PO_4 ilavesiyle artmaktadır. Bu adım, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ yapısının bozunmasını ve kalsiyum fosfat (HAP) yapısının oluşmasını sağlamaktadır. NH_4OH ilavesi ile alkali ortama getirilen hafif alkali (pH 9-11) pH seviyesinde ise HAP partiküllerinin çökmesi gerçekleşmektedir (Ferguson vd., 1973; Lei vd. 2017). Böylece, reaksiyon çalışmalarında pH aralığı 9-11 olarak belirlenmiştir. Eklenen NH_4OH çözeltisi hem kalsiyum- fosfat bileşiğinin çökmesi için uygun pH aralığını elde etmek için hem de nihai ürün olan AS'ın azot kaynağı olarak görev almaktadır. Dolayısıyla kalsiyum-fosfat bileşiğinin çökmesi için optimum pH aralığının belirlenmesi ve aynı zamanda AS ürünüde bir kalite parametresi olan minimum kütlece %21 N (kütlece %27,27 NH_4^+) kriterini sağlamak amacıyla pH 9, 10 ve 11 olacak şekilde tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamına eklenen NH_4OH miktarı, belirlenen pH'ya göre değişkenlik göstermektedir, dolayısıyla reaksiyon çalışmalarındaki pH optimizasyonu, prosesin hammadde tüketimini de etkileyen önemli bir parametredir.

Literatür araştırmaları doğrultusunda belirlenmiş olan katı/sıvı (g/mL) oranı ve pH aralıklarına bağlı olarak, <10 mm ve <125 µm partikül boyutuna sahip PG numuneleri ile OFAT deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları deseni Çizelge 3.3'te verilmiştir:

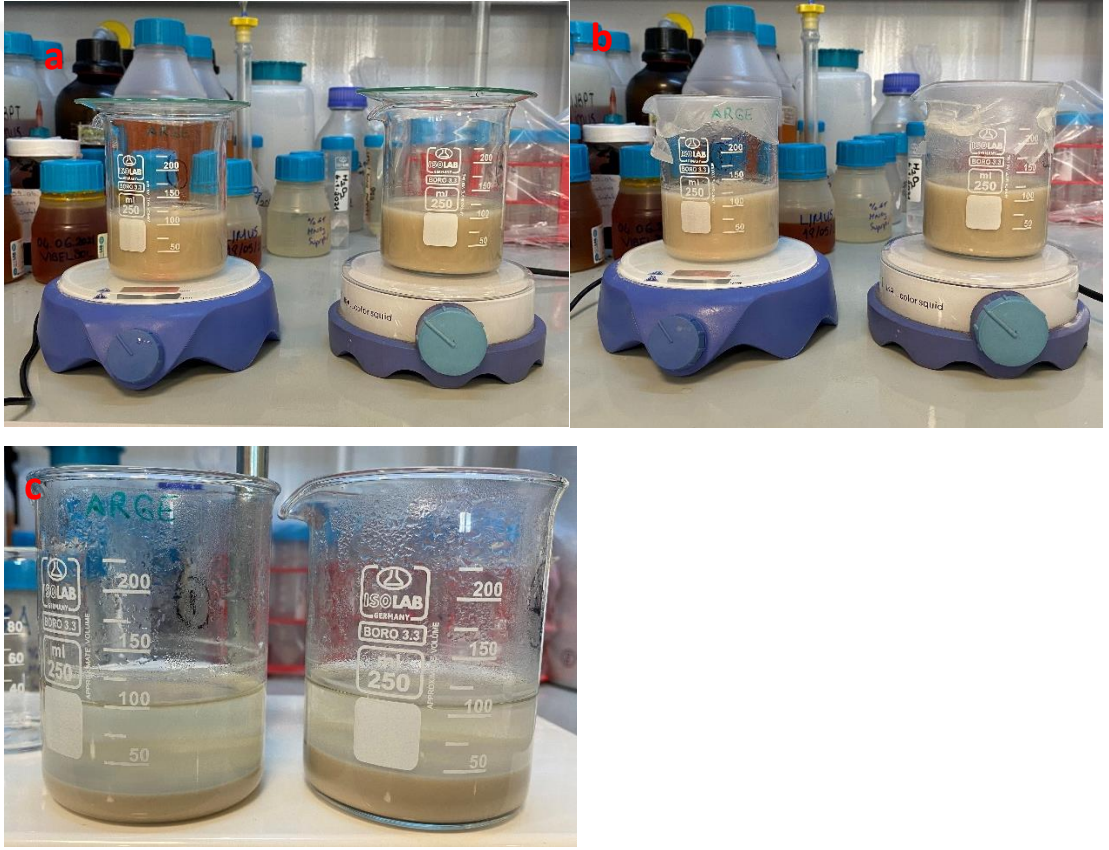
Çizelge 3.3 OFAT deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deney deseni

Partikül boyutu	k/s (g/mL) oranı	pH	Set #
<10 mm	1/5	9	1
		10	2
		11	3
	1/7,5	9	4
		10	5
		11	6
	1/10	9	7
		10	8
		11	9
<125 µm	1/5	9	10
		10	11
		11	12
	1/7,5	9	13
		10	14
		11	15
	1/10	9	16
		10	17
		11	18

Reaksiyon parametreleri hususunda literatür araştırmaları ve yukarıda belirtilen gerekçeler kapsamında, deneysel çalışmalardaki faktör aralıkları katı/sıvı (g/mL) (PG/su) oranı ve eklenen NH₄OH derişiminin optimum değerleri yüksek girdi dönüşüm oranı, hedeflenen ürün saflığı ve en az maliyetle PG'den AS üretmek amacıyla belirlenmiştir.

3.3.4 Reaksiyon çalışmaları

Çizelge 3.3'te belirtilen deney desenine göre Bölüm 3.1'de verilen örnekleme çalışması ile elde edilen partikül boyutu <10 mm ve <125 μm olan PG numuneleri ile 3 farklı katı/sıvı (g/mL) oranı ve pH 9, 10, 11 koşullarında reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon bitiminde katı ve sıvı fazlar ayrılmış, katı (kek) 70 °C etüvde kurutulmuş, sıvı faz (filtrat) ise 120 °C buharlaştırılarak kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyon aşamaları Şekil 3.6'da gösterilmektedir:



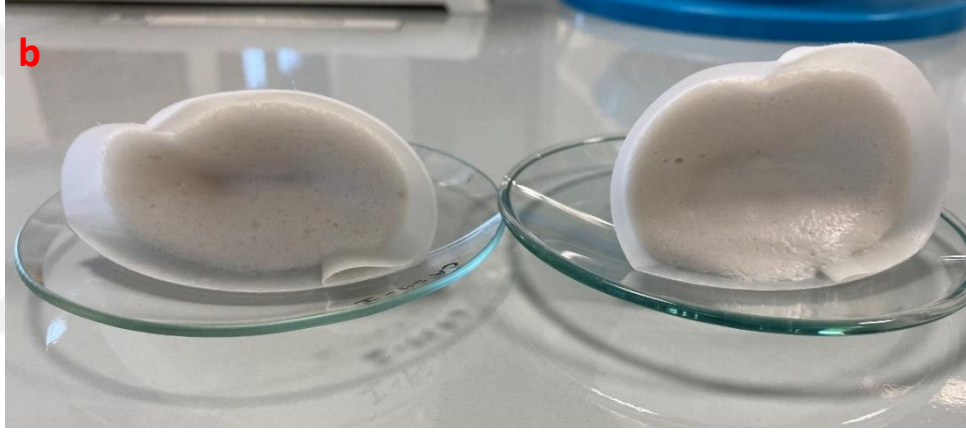
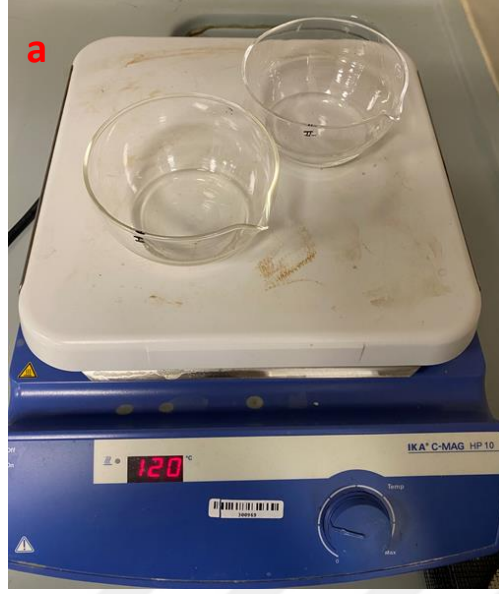
Şekil 3.6 (a) Belirli k/s (g/mL) oranında hazırlanmış PG/su süspansiyonu, (b) H_3PO_4 ve NH_4OH eklemesi sonrası, (c) Reaksiyon bitimi



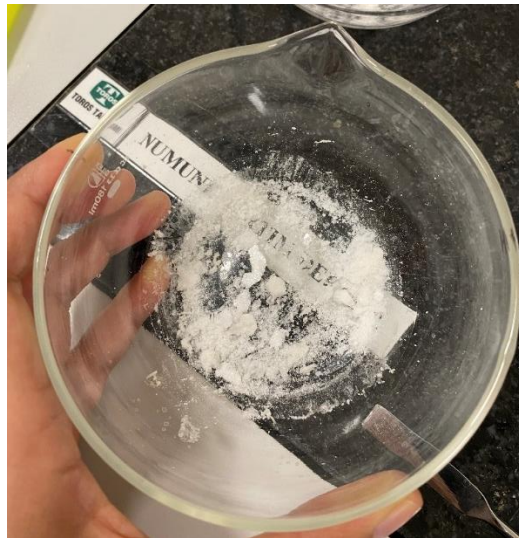
Şekil 3.7 Katı ve sıvı fazın ayrılma işlemi

Reaksiyon bitimi sonrası katı ve sıvı faz (kek ve filtrat) süzme işlemi ile ayrılmış olup, süzme işlemi Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Süzme işlemi sonrası katı faz (HAP) 70 °C etüvde bir gece boyunca kurutmaya bırakılmıştır. Sıvı faz ise 120 °C’de buharlaştırılarak kristalize edilmiştir. Süzme işleminden sonra ayrılmış olan katı ve sıvı fazlar Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

AS çözeltisinin buharlaştırarak kristalize edilmesi işleminden sonra elde edilen numuneler Şekil 3.9.’da gösterilmiştir. Partikül boyutu, katı/sıvı (g/mL) oranı ve pH faktörleri esas alınarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen AS ürünlerinin analiz sonuçlarına göre belirlenmiş olan optimum katı/sıvı (g/mL) oranında PG yapısındaki safsızlıkların reaksiyon verimine etkisini gözlemlemek amacıyla farklı hidrat yapısındaki jips kaynakları ile (saf CaSO_4 (anhidrit), saf $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (hemihidrat) ve ticari olarak tarımsal amaçlı kullanılan dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 Reaksiyon sonrası sıvı (a) ve katı (b) fazlar



Şekil 3.9 Elde edilen AS kristalleri

PG'nin ön yıkama çalışmaları sonucunda belirlenmiş olan optimum yıkama koşullarında ön işlemden geçirilmiş PG ile çalışılan 3 farklı katı/sıvı (g/mL) aralığında belirlenen optimum reaksiyon pH'ı koşullarında AS ve HAP üretimi gerçekleştirilip, PG'nin ön yıkama işleminin gerçekleştirilmesinin reaksiyon verimi ve ürün kalitesine etkisi incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda elde edilen AS kristallerinde kütlece verimi arttırmak için kristalizasyon katkısı deneyleri gerçekleştirilmiştir. AS kristalizasyonu aşamasında 50 ppm kadar Cr, Fe veya Al^{3+} eklenmesi, kütlece 2-6% H_2SO_4 eklenmesi, 1000 ppm civarı okzalik veya sitrik asit eklenmesi ile kristalizasyon veriminin arttırıldığı belirtilmiştir (Larson ve Mullin, 1973; Perry ve Green, 2008; Mohan vd., 2000; Liu vd., 2011). Bu bilgiler doğrultusunda, reaksiyon ortamında NH_3 fazlası olacağı göz önünde bulundurularak, sıvı fazın kütlece 2-6% oranında H_2SO_4 eklenerek elde edilen kristallerin kütlece verimine etkisi de incelenmiştir. H_2SO_4 'ün NH_3 fazlası ile AS vermek üzere tepkimeye gireceği düşünülmektedir (Kubota ve Onosawa, 2009; Zhang vd. 2012b). Kristalizasyon katkısı deneyleri de 3 farklı katı/sıvı (g/mL) aralığında belirlenen optimum reaksiyon pH'ı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda süzme işlemi ile kek ve filtrat ayrılmış ve filtrat eşit ağırlıkta olacak şekilde 4 farklı krozeye koyulmuştur. İlk krozeye H_2SO_4 eklenmemiş, diğer krozelere de sırasıyla kütlece %2, %4 ve %6 oranında H_2SO_4 eklenmiştir. Buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen kristallerin nitel ve nicel analizleri yapılmıştır.

3.3.5 Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi sonrası proses iyileştirme çalışmaları

Partikül boyutu, katı/sıvı (g/mL) oranı ve pH parametreleri ile gerçekleştirilen deneyisel çalışmalar sonrasında elde edilen AS numunelerin karakterizasyon sonuçlarına göre optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Geliştirilen proses çalışmalarında olası pilot ölçeğe geçiş durumuna hazırlık olması amacıyla proses iyileştirici çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda,

- Belirlenmiş optimum reaksiyon koşullarında filtratın kütlece %1'i oranında H_2SO_4 eklenerek kristalizasyon katkısı çalışması gerçekleştirilmiştir.

- Belirlenmiş optimum reaksiyon koşullarında reaksiyon sonrası elde edilen filtratın reaksiyon ortamına tekrar beslenmesi çalışması gerçekleştirilmiştir.
- Belirlenmiş optimum reaksiyon koşullarında reaksiyon sonrası elde edilen filtratın buharlaştırılarak kristalizasyonu aşamasında, filtrata kütlece %1 oranında AS eklenmesi ile çekirdek kristalizasyonu çalışması gerçekleştirilmiştir.

3.3.6 Porselen endüstrisine numune gönderimi için ölçek büyütme çalışması

Tez çalışmaları kapsamında önerilen reaksiyon dizisinde elde edilen HAP numuneleri için uygun bir endüstriyel uygulama alanı araştırılmış ve literatür araştırmaları doğrultusunda malzemenin kemik porseleni üretiminde kullanılabileceği sonucu elde edilmiştir. Numunelerin kullanıma uygun olup olmadığının değerlendirilmesi amacıyla porselen sektöründe hizmet veren bir firma ile iletişime geçilmiş ve numunenin test edilmesi onayı alınmıştır. Firmanın ortalama 500 g numune talep etmesi üzerine önerilen reaksiyon dizisi için Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler Laboratuvarı'nda ölçek büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma toplamda 5 sette tamamlanmıştır. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda olduğu gibi PG/su süspansiyonları hazırlanmış ve H_3PO_4 beslemesi dozaj pompası ile yapılmıştır.



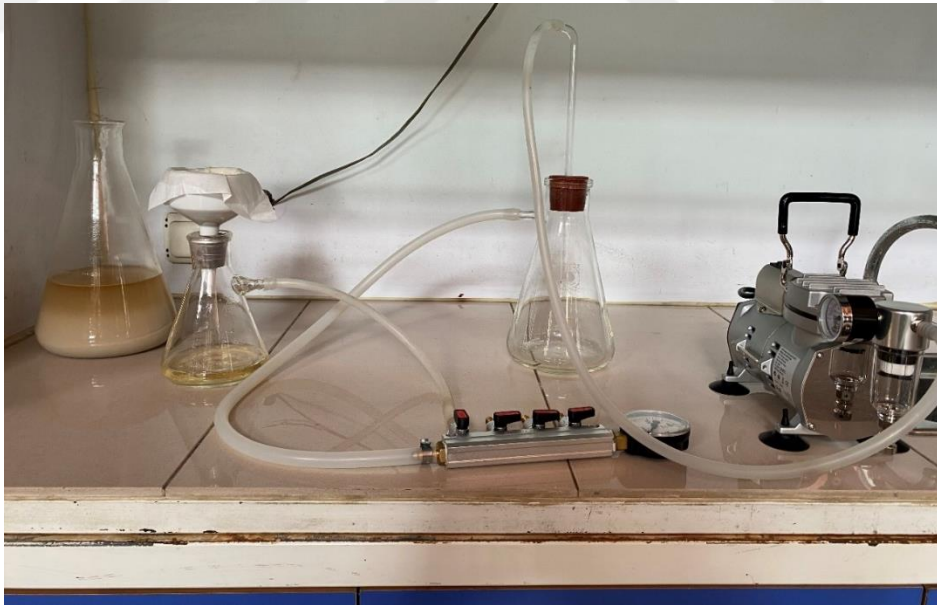
Şekil 3.10 PG/su süspansiyonuna H_3PO_4 beslemesi

H_3PO_4 beslemesini takiben NH_4OH beslemesi yapılmıştır.



Şekil 3.11 NH_4OH beslemesi

Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra filtrat ve kek için faz ayrımı işlemi pompa yardımı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12 Reaksiyon bitiminde süzme işlemi

Çalışma sonucu elde edilen ve kurutma işlemi gerçekleşen AS ve HAP numuneleri karakterizasyonu FT-IR ve XRD analizleri ile tamamlanmıştır. FT-IR analizleri Ankara

Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri ise Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (ÇÜMERLAB) gerçekleştirilmiştir. 5 deney seti sonucu elde edilen HAP numuneleri harman numune halinde porselen firmasına test için gönderilmiştir.

3.4 Analiz Çalışmaları

3.4.1 Yaş yakma metodu

PG içerisindeki ağır metaller asidik koşullarda ekstrakte edilebilmektedir, bu durum mineral asitlerin katı bir numuneyi oksidasyon ve dehidrasyon mekanizmaları ile ayrıştırması ve elementel içeriğinin sulu çözeltiye geçmesini sağlamasından kaynaklanmaktadır (Zmemla vd., 2016).

Asit mineralizasyon metodu olarak da bilinen yaş yakma metodu, katı numunelerin çeşitli mineral asitler ile sıvı faza ekstrakte edilerek enstrümental analiz için hazırlanması esasına dayanmaktadır (Gab-Allah vd., 2016). Mineral asit yaş yakma metotları, seçici ekstraksiyon reaktifleri kullanılarak katı numune matrisinde bulunan ağır metallerin belirlenmesinde kullanılan etkili metotlar olarak bilinmektedir. Asit türü ve derişimi, ekstraksiyon süresi, ısıtma, çalkalama vb. dış faktörler ve katı numune yapısından çıkarılması istenen ağır metaller gibi çeşitli parametreler bir bütün olarak düşünülmelidir (Das ve Ting, 2017). Metotta kullanılan mineral asidin tekli veya karışım olarak seçimi, katı numune içerisindeki ağır metallerle ilgili olarak yapılmaktadır. HNO_3 , geniş aralıkta metal tuzlarını ekstrakte etmek için kullanılmakta, HCl ise genellikle karbonatlar, fosfatlar, sülfidler ve bazı oksitlerle ilişkili metallerin ekstraksiyonu için kullanılmaktadır. Bu çalışmada PG içerisindeki metal tuzları ve ağır metallerin belirlenmesi amaçlandığı için HNO_3 : HCl kombinasyonu kullanılmıştır.

PG numunelerinin yaş yakma işlemi hacimce 2:1 HNO_3 : HCl (v/v) asit karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Önceden yaklaşık 0.5 g kadar tartımı alınan PG numunelerine yaklaşık 30 ml ultra saf su eklenmiştir. 2 ml HNO_3 ve 1 ml HCl (hacimce 2:1 HNO_3 : HCl) asit karışımı eklenmiş ve kaynayana kadar ısıtılmıştır. Kaynama işlemi yaklaşık 10

dk kadar yapıldıktan sonra çözelti soğumaya bırakılmış, sonrasında mavi bant filtre kâğıdı ile süzölmüştür ve toplam hacim 100 ml'ye tamamlanmıştır. Numuneler daha sonraki aşamada indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile analiz edilmiştir.

Çalışmada kullanılan ultra saf su Merck Millipore Direct-Q 8 UV Remote su saflaştırma cihazından temin edilmiştir. Yaş yakma işlemi ise %65'lik HNO₃ (Supelco) ve %37'lik HCl (Supelco) ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler Toros Tarım Ar-Ge Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.4.2 Gravimetrik sülfat analizi

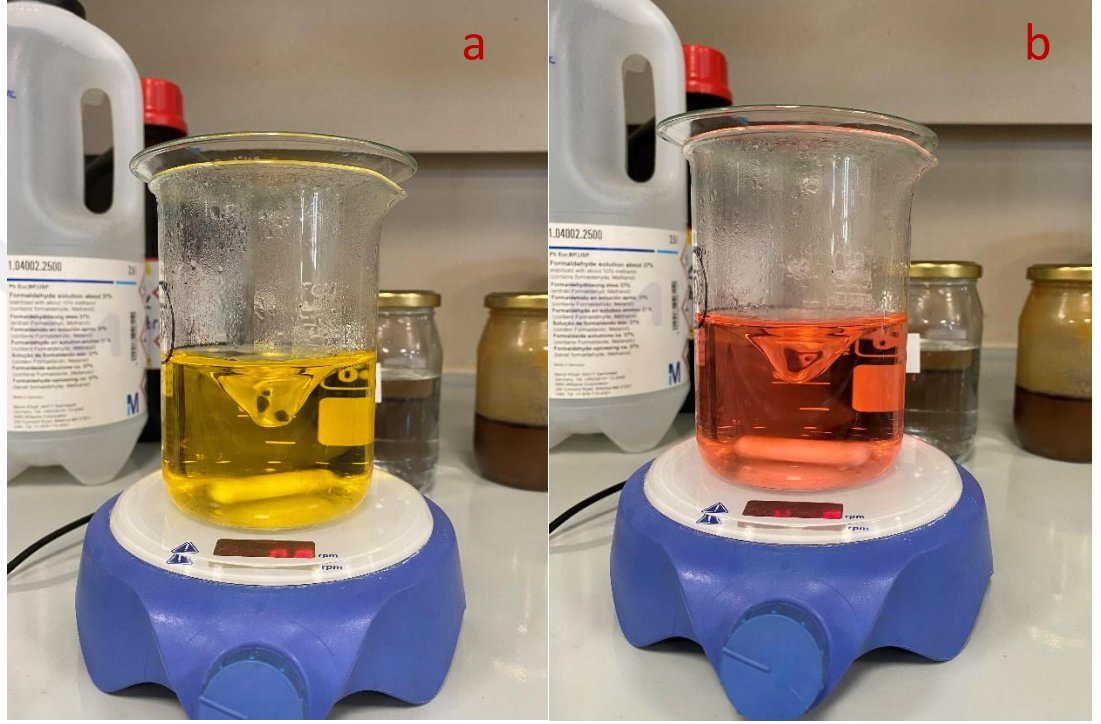
ICP-OES analizlerinde PG numuneleri içerisindeki sülfat miktarı cihazın kalibrasyon aralığının dışında kalmıştır. Bu sebeple harman PG numunesi (<10 mm) ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesinin sülfat miktarları gravimetrik metot ile analiz edilmiştir. Reaksiyon çalışmaları sonucunda elde edilen AS numunelerinin sülfat içeriği iyon kromatografi (IC) analizi ile belirlenmiş, optimum koşullarda elde edilen AS numunelerinde doğrulama analizi amaçlı gravimetrik sülfat analizi gerçekleştirilmiştir.

Gravimetrik sülfat analizi, ISO 9280:1990 standardına göre, numune içerisindeki sülfatın asidik ortamda BaSO₄ şeklinde çöktürülmesi olarak gerçekleştirilmiştir (ISO 9280: 1990).

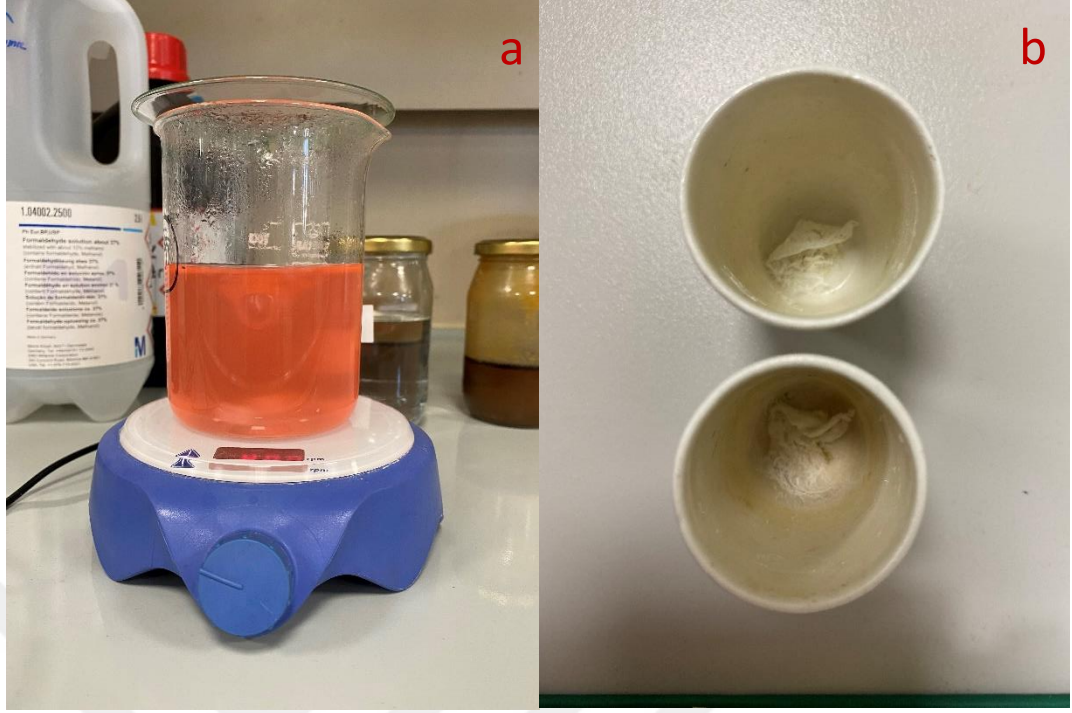
Tartımı alınan numune belirlenmiş hacme seyreltilmiş, ısıtıldıktan sonra metil oranj indikatörü ve HCl eklenmiş, sonrasında da %10'luk BaCl₂ eklenmiştir. BaCl₂ eklemesi sonrasında oluşan BaSO₄ sebebiyle çözelti bulanıklaşmıştır. Çökmenin gerçekleşmesi için çözeltiler gece boyunca bırakılmış, ertesi gün kalsinasyon işlemi gerçekleştirilerek kroze kalan BaSO₄ miktarlarına göre sülfat yüzdesi hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Her numuneden 2 tekrarlı çalışılmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Hesaplama Eş.11'de verilen denkleme göre yapılmıştır:

$$\% SO_4 = \frac{(\text{Kroze kalan miktar}) \times (\text{Gravimetrik Faktör})}{\left(\frac{\text{ilk tartım}}{\text{seyreltme hacmi}} \times \text{alınan numune hacmi}\right)} \quad (11)$$

Eş.11’de belirtilen gravimetrik faktör sülfat ve BaSO_4 ’ün moleküler ağırlıklarının oranıdır. Çalışma %37’lik HCl (Supelco) ile gerçekleştirilmiştir. Analiz boyunca kullanılan diğer kimyasallar (indikatörler ve BaCl_2) Toros Tarım Mersin İşletmesi Kalite Laboratuvarı’ndan temin edilmiştir. Deneyler Toros Tarım Ar-Ge Merkezi’nde gerçekleştirilmiştir. Analiz aşamaları Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’te verilmiştir:



Şekil 3.13 Metil oranj (a) ve %37 HCl (b) eklemesi sonrası çözelti



Şekil 3.14 BaCl_2 (a) eklemesi sonrası ve (b) kalsinasyon sonrası krozede kalan BaSO_4

3.4.3 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizleri

Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Mersin Üretim Tesisi doğu PG sahasında belirlenmiş 16 noktanın 2 farklı derinliğinden alınan numunelerle yapılan örnekleme işlemi sonrasında kurutulan 32 adet PG numunesi harmanlanmış ve sahayı gerçekçi bir şekilde temsil edecek bir standart numune oluşturulmuştur.

Hazırlanan bu standart numune dış hizmet alımı ile akredite bir laboratuvara analiz için gönderilmiş ve PG numunesinde hangi elementin hangi derişim aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Akredite laboratuvar PG analizi sonucu Çizelge 3.4'te verilmiştir. Doktora Tez çalışması kapsamında yapılması planlanan bütün PG analizlerinde yüksek doğrulukta ve tutarlı sonuç alınabilmesi amacıyla akredite laboratuvarın PG analizi sonucuna göre elementlerin derişim aralıkları belirlenmiş ve ICP-OES cihazında PG numunesi için metot çalışması yapılmıştır.

Çizelge 3.4 Akredite laboratuvar PG analizi sonucu

Parametre	Birim	Sonuç
CaO	%	35,01
SO ₄ ²⁻		50,06
MgO		0,24
As	mg/kg (ppm)	0,6
Cd		1,29
Cr		139,73
Cu		16,1
Ni		25,9
Pb		4,09
Zn		51,54
Hg		<0,20
Sn		<0,50
Mo		0,77
Se		2,75
Co		1,57
Mn		37,97

Metot çalışmasında Mix IV ve Mix XVI olarak adlandırılmış ICP-OES cihazı için çoklu element standart çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin içerikleri DIN EN ISO/IEC 17025 standardına göre kalibre edilmiş olup analiz sertifikalarında belirtilmiştir. Mix IV çözeltisi %6,5 HNO₃ içerisinde stabilize edilmiş yaklaşık 1000 ppm derişimli 23 elementi içermekte, Mix XVI çözeltisi ise %6'lık HNO₃ içerisinde stabilize edilmiş yaklaşık 100 ppm derişimli 21 element içermektedir. Mix IV ve Mix XVI çözeltilerinin içerdği elementler ve derişimleri EK 1'de verilmiştir.

Akredite Laboratuvar analiz sonuçları ve standart mix çözeltilerin derişim aralıkları göz önünde bulundurularak ICP-OES metodu için standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bazı elementler aynı mix çözelti içerisinde aynı derişimde olduğu için hazırlanan bir metot standart çözeltisi aynı anda birden fazla elementi içerebilmektedir. Kükürt (S) elementi için 10000 ppm'lik ICP standart çözeltisi ultra saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. ICP-

OES'te kurulan PG metodunda Pb, Mn, Cr, Ca, Fe, Mg, As, Cd, Co, Cu, Ni, Zn ve S çözeltileri için belirlenmiş derişim aralıkları Ek 1'de verilmiştir.

Yaş yakma metodu ile ICP-OES analizine hazır hale getirilen 32 noktanın harmanı olan PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm'ye elenen PG numunelerinin analiz sonuçları referans kabul edilmiştir. Yıkama deneyleri sonrasında kurutulan ve yaş yakma metodu ile ICP-OES analizine hazır hale getirilen PG numunelerinin analiz sonuçlarına göre yıkama işlemi sonucunda yapıdan giderimi sağlanan ağır metaller belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan ultra saf su Merck Millipore Direct-Q 8 UV Remote su saflaştırma cihazından temin edilmiştir. Metot çalışmasında kullanılan ICP-OES cihazı için çoklu element standart çözeltileri Merck firmasından temin edilmiştir. Analizler Agilent Technologies 5110 model ICP-OES cihazı ile Toros Tarım Ar-Ge Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.4.4 İyon kromatografi (IC) analizleri

IC cihazında yapılan yazılım güncellemesi ve kolon değişimi çalışmaları sonrasında önceden kullanımda olan ve derişim aralıkları belirli olan anyon- katyon (AN/CAT) metodunun yeniden kurulum çalışmaları yapılmış ve analizlerde bu AN/CAT metodu kullanılmıştır. AN/CAT metodu, toplamda 7 adet anyon ve 6 adet katyon olmak üzere toplamda 13 adet standart çözeltinin hazırlanması ile kurulmuştur. Anyon çözeltilerinde klor (Cl^-), nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}), nitrit (NO_2^-), brom (Br^-) ve flor (F^-) bulunurken, katyon çözeltilerinde amonyum (NH_4^+), potasyum (K^+), magnezyum (Mg^{2+}), lityum (Li^+), sodyum (Na^+) ve kalsiyum (Ca^{2+}) bulunmaktadır. Hazırlanan anyon ve katyon standart çözeltilerinin derişim aralıkları EK 2'de verilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanması için her elementin 1000 ppm derişime sahip standart çözeltisinden belirlenmiş miktarda alınmış, sonrasında hacim ultra saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.

Yaş yakma metodu ile HNO_3 : HCl asit kombinasyonu ile hazırlanan PG numuneleri IC analizi için uygun değildir. Bu sebeple yıkama suyu analizleri IC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tuz çözeltileri ile yıkama işlemi sırasında yıkama suyuna transfer olan kalsiyum ve sülfat miktarı iyon kromatografi (IC) ile analiz edilmiş olup, yıkama deneyleri ile ham PG’de meydana gelen kalsiyum ve sülfat kaybı incelenmiştir.

Yıkama deneylerinde temel olarak yaklaşık 10 g PG numunesi ile çalışılmış ve Box-Behnken deney tasarım matrisinde belirlenen katı/sıvı (g/mL) oranlarında tuz çözeltisi ile yıkama deneyi tamamlanmıştır. Deney bitiminde süzölmüş olan yıkama suyu ultra saf su ile 1:100 oranında seyreltilmiş, filtreden geçirilerek IC analizine hazır hale getirilmiştir.

Çalışmada kullanılan ultra saf su Merck Millipore Direct-Q 8 UV Remote su saflaştırma cihazından temin edilmiştir. Metot çalışmasında kullanılan element standart çözeltileri Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiş olup, IC analizleri Metrohm 940 Professional IC Vario cihazı ile Toros Tarım Ar-Ge Merkezi’nde gerçekleştirilmiştir.

3.4.5 UV spektrofotometre analizleri

IC cihazı ile yapılan yıkama suyu analizlerinde flor için tutarlı sonuç alınamamıştır. Bu sebeple PG’den yıkama suyuna transfer olan flor miktarı UV Spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

Analizlerde, UV spektrofotometrenin F^- metodu kullanılmıştır. Cihazın üst limiti olan 2 ppm’i aşmamak için yıkama suyu numuneleri 1:40 oranında ultra saf su ile seyreltilmiş, F^- reaktifi eklenmiş ve analiz gerçekleştirilmiştir. Yaş yakma metodu ile ekstrakte edilen katı PG numunesi ise 1:400 oranında seyreltilerek PG içerisindeki F^- miktarı analiz edilmiştir. Buna göre, yıkama suyuna transfer olan flor miktarı katı PG içerisindeki flor miktarından çıkartılarak yüzde giderimi hesaplanmıştır.

Çalışmada kullanılan ultra saf su Merck Millipore Direct-Q 8 UV Remote su saflaştırma cihazından temin edilmiştir. Flor analizleri HACH Lange DR 3900 spektrofotometre ile

HACH SPADNS flor reaktifi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler Toros Tarım Ar-Ge Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.5 AS Ürünlerinde Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen AS ürününün karakterizasyonu için gravimetrik ve enstrümental analiz yöntemleri kullanılmış, paralel olarak Sigma Aldrich firmasına ait saf AS ürününün de karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve referans numune olarak analiz sonuçlarının karşılaştırması yapılmıştır.

AS ürünü, teorik olarak sırasıyla kütlece %21 N (%27,27 NH_4^+) ve %24 S (%72,72 SO_4^{2-}) içermektedir. Elde edilen AS ürünlerindeki toplam azot miktarı Dumas metodu (LECO FP 528) ile belirlenmiştir. Katyon (NH_4^+) ve anyon (SO_4^{2-}) miktarları da iyon kromatografi (IC) analizi ile belirlenmiştir. IC analizi ile numunedeki amonyum azotu miktarı da belirlenebilmektedir.

IC analizine paralel olarak, sülfat miktarı ISO 9280:1990 standardına göre, numune içerisindeki sülfatın asidik ortamda BaSO_4 formunda çöktürülmesi işlemine göre belirlenmiştir. Dumas metodu ve IC ile elde edilen sonuçlarda toplam azot ve NH_4^+ içeriğinin tutarlılığı; gravimetrik sülfat analizi ve IC ile elde edilen sonuçlarda da sülfat içeriğinin tutarlılığı kontrol edilmiştir. Elde edilen AS ürününün saflığı, AS bileşiğinin kimyasal yapısında bulunması gereken kütlece NH_4^+ ve SO_4^{2-} yüzdelere göre belirlenmiş, saf AS ürününün analiz sonuçları ile de karşılaştırma yapılmıştır. Ürün saflığına göre elde edilen net AS ürünü hesaplanmış, reaksiyon denkliğinde stokiyometrik olarak elde edilmesi gereken net AS miktarı ile oranlanarak da reaksiyon verimi hesabı yapılmıştır.

Elde edilen AS ürünlerinin kristal yapısı incelemesi XRD analizi ile Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir.

3.6 HAP Ürünlerinde Karakterizasyon Çalışmaları

Elde edilen HAP ürününün karakterizasyonu için enstrümental analiz yöntemleri kullanılmıştır. Analiz öncesi numune ön hazırlığı olarak öğütme işlemi yapılmış ve kalsinasyon gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi için literatürde 600-900 °C sıcaklık aralığı belirtilmektedir, fakat yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon sonrası kristalografik yapının daha iyi olduğu belirtilmiştir (Mousa ve Hanna, 2013). Dolayısıyla, numuneler önce öğütülmüş ve 900 °C’de 4 saat kalsine edilmiş ve enstrümental analize hazır hale getirilmiştir.

HAP numunelerinde önemli bir kalite parametresi olan Ca/P oranının belirlenmesi için ICP-OES yöntemi kullanılmıştır. Cihazda metot kurulumu aşamasında referans malzeme olarak içeriği sertifika edilmiş NIST fosfat kayası kullanılmıştır. Elde edilen HAP ürünlerinin Ca/P oranı, ticari alanda uygulanabilir kalitede olan kemik külü numunesi de analiz edilerek karşılaştırılmıştır. Söz konusu kemik külü numunesi, porselen endüstrisinde faaliyet gösteren ve HAP ürünlerinin kullanılabilirlik testi için numune olarak gönderildiği firmadan temin edilmiştir.

HAP ürünlerinin kristal yapısı incelemesi XRD analizi ile Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi’nden (MEİTAM) hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir.

3.7 Elde Edilen AS Ürünlerinin Yönetmelik Esasında İçerik Kontrolü

Tez çalışması kapsamında hedeflenen prosesin geliştirilmesi ve optimizasyon çalışmaları sonucu büyük ölçeğe uyarlanabilir koşulların belirlenmesi amaçlanmaktadır. Belirlenmiş olan optimum koşullarda üretilen AS ürününün Türkiye’de yürürlükte olan ilgili Yönetmelikler kapsamında belirlenmiş olan kirletici limit değerleri açısından uygun olması gerekmektedir.

23 Şubat 2018 Tarih, 30341 Sayı numarası ile Resmî Gazete 'de yayınlanan Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik, İkinci Bölüm, Madde 5 kapsamında, yönetmelikte yer alan gübre ürünlerinde izin verilen azami ağır metal (ppm) değerleri ve Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik Ek-I AT Gübrelere Listesi, Bölüm A.1.'de belirtilen azotlu gübreler listesine göre, amonyum sülfat ürünü için belirtilmiş olan azot içeriği EK 3'te verilmiştir.

Bu kapsamda, belirlenmiş olan optimum reaksiyon koşullarında üretimi gerçekleştirilen AS numunelerinin içeriği Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik ve Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik esasında belirlenmiş olan limit değerler çerçevesinde uygunluk kontrolü gerçekleştirilmiştir.

3.8 Geliştirilen Proseste Maliyet Analizi

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiş olan deneysel çalışmalar doğrultusunda belirlenmiş olan optimum reaksiyon koşullarında gözlemlenen reaksiyon verimine göre prosesin stokiyometrik denklemi düzenlenmiştir. Taşıma-elleçleme, ekipman (reaktör, kristalizatör vb.), sarf malzeme, elektrik ve su tüketimi, elek sistemi, paketleme ünitesi gibi yardımcı üniteler maliyeti göz önünde bulundurulmamıştır. Elde edilen HAP ürününün porselen endüstrisinde kullanım durumunda elde edilecek ekonomik kazanç da henüz netlik kazanmadığı için maliyet analizinde yer almamıştır.

Reaksiyon verimi doğrultusunda prosesin stokiyometrik denklemine göre hammadde birim tüketimi maliyeti 1 ton AS üretimi ve 1 ton PG tüketimi durumlarına göre ayrı ayrı hesaplanmıştır. Optimum koşullar belirlenmesi sonrasında gerçekleştirilen proses iyileştirme çalışmalarında, filtratın kütlege %1'i kadar kristalizasyon katkısı (H_2SO_4) kullanımı durumu da 1 ton AS üretimi ve 1 ton PG tüketimi durumları için ayrıca hesaplanarak maliyet kalemi olarak belirtilmiştir. Prosesin hammadde birim maliyet bilgileri Ocak 2023 döneminde Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Planlama Bölümü'nden temin edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Örnekleme Yapılan PG Yığının Analizleri

Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Mersin Üretim Tesisi'nin doğu PG yığnında yapılan ve Bölüm 3.1'de detaylı bir şekilde anlatılmış olan örnekleme çalışması ile yığnında eşit aralıklarla belirlenmiş 16 noktanın 1.5-2 m ve 2.5-3 m derinliklerinden toplamda 32 adet PG numunesi alınmıştır. Toros Tarım Ar-Ge Merkezi serasında kontrollü nem ve sıcaklık koşullarında kurutulan numuneler Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı şekilde yaş yakma metodu ile ICP-OES analizine hazır hale getirilmiştir. Bölüm 3.4.3'te anlatılan ICP-OES PG metodu çalışması tamamlandıktan sonra numunelerin analizi gerçekleştirilmiştir.

ICP-OES analizi ile her noktanın analizi gerçekleştirilmiş olup, belirlenmiş noktalarda derinliğe bağlı olarak kimyasal içerik dağılımı incelenmiştir. Alınan 32 adet numune 4'er tekrarlı hazırlanmış ve toplamda 128 adet numune analizi gerçekleştirilmiştir. Belirlenmiş noktalardan alınan PG numuneleri içerisindeki As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn elementleri ppm cinsinden; MgO, CaO ve P₂O₅ içerikleri kütlece % cinsinden analiz edilmiştir. 16 noktanın iki farklı derinliğinden alınan numunelerin analiz sonuçları her derinliğe ait analiz sonuçlarının ortalaması verilecek şekilde düzenlenmiş olup, Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yapılan bütün ICP-OES analizlerinin ham verisi Ek-IV'de verilmiştir.

Çizelge 4.1'e göre yığından alınan bütün noktalarda As elementi cihazın dedeksiyon limitinin altında kaldığı için sonuç alınamamıştır. Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerinin derişimlerinin 1-1,5 m derinlikte genellikle daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir. % MgO değerlerinde fazla salınım gözlemlenmekle birlikte, %CaO ve %P₂O₅ değerleri sırasıyla %26-32 ve %0,7-0,9 aralığında değişiklik göstermektedir. Cd ve Cr elementleri ortalama hareketliliğe sahipken, Ni ve Pb düşük hareketliliğe sahiptir (Mohammed vd., 2011). Elementlerin derişim dağılımlarına göre Cr ve Ni derişimlerinde bazı noktalarda fazla salınım gözlemlenirken, Cd ve Pb elementleri için daha tutarlı dağılım olduğu gözlemlenmiştir. Derişim dağılımında en fazla salınım Fe elementine aittir.

Örnekleme yapılan PG yığnında, analiz sonuçlarının örnekleme yapılan yerin konumuna bağlı değişimini gözlemlemek amacıyla, yığnında örnekleme yapılan noktalar Şekil 4.1’de verilmiştir:



Şekil 4.1 Örnekleme yapılan noktaların konumları

Nokta 14 ve 16 konumlarında Cd, Cr, Fe, Mn, Ni ve Zn elementleri için benzer bir değişim gözlemlenmiş olup; derinlik arttıkça derişimlerinde de artış gözlemlenmiştir. Yine Cr, Fe, Mn, Ni ve Zn elementleri için Nokta 10, 12, 14 ve 16 konumlarında yığın boyunca derinlik arttıkça derişimlerinde de artış gözlemlenmiştir.

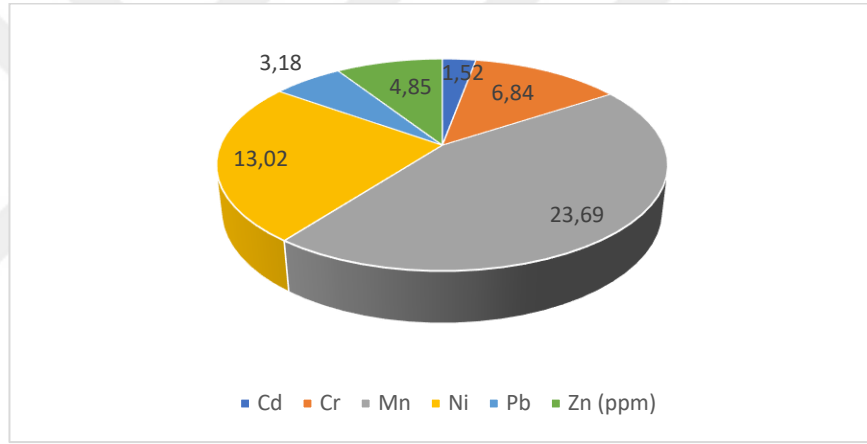
Örneklemenin yapıldığı yığnında Nokta 10, 12, 14 ve 16’nın konumuna bakıldığında (Şekil 4.1) bu noktaların konumunun yığnının kuzey tarafında olduğu gözlemlenmiştir. Noktalar konum olarak denize en uzak lokasyona sahip olup, yığnında derinlik arttıkça elementlerin derişimlerinin artması noktaların denize olan uzaklıkları ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.1 Örnekleme yapılan PG yığnında noktaların derinliğe bağlı içerik değişimi

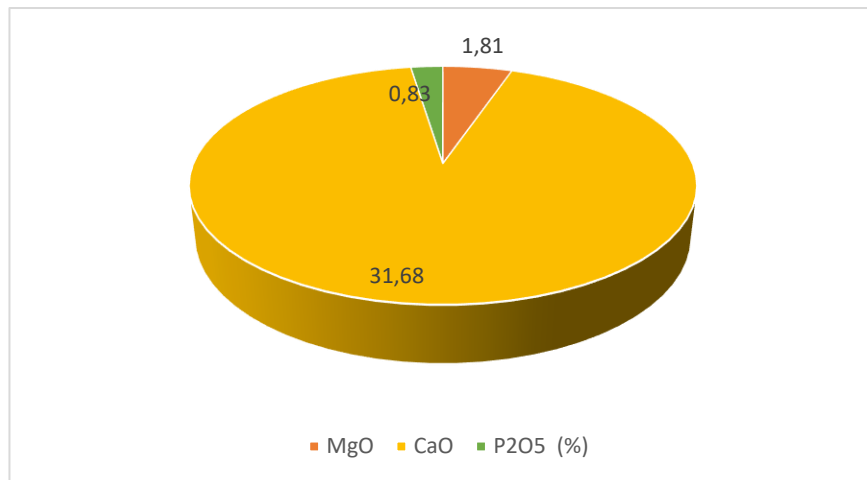
Element (ppm)									%		
Numune	As	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	MgO	CaO	P ₂ O ₅
Nokta 1- 1,5 m	0	1,21	6,19	1006,86	20,65	9,78	3,11	4,86	1,44	26,95	0,58
Nokta 1- 2,5 m	0	1,45	6,30	560,35	11,27	6,94	2,18	3,47	0,83	30,38	0,56
Nokta 2- 1,5 m	0	1,16	4,10	393,24	7,01	3,74	2,33	2,83	0,50	30,93	0,86
Nokta 2- 2,5 m	0	0,98	3,14	205,56	0,75	0,21	2,97	1,65	0,08	32,54	0,78
Nokta 3- 1,5 m	0	1,29	7,49	1404,57	42,15	15,49	2,63	5,28	2,39	31,60	0,84
Nokta 3- 2,5 m	0	1,21	3,66	395,53	9,66	4,26	2,08	2,62	0,67	33,84	0,80
Nokta 4- 1,5 m	0	1,98	30,50	6697,98	187,13	93,46	3,89	20,87	11,92	29,78	0,61
Nokta 4- 2,5 m	0	1,19	2,44	85,99	0,35	0,24	1,97	1,63	0,10	32,83	0,79
Nokta 5- 1,5 m	0	1,09	6,68	1099,77	22,66	11,39	2,69	4,45	1,54	32,56	0,76
Nokta 5- 2,5 m	0	1,11	4,11	369,95	6,99	3,46	2,59	2,89	0,51	32,89	0,71
Nokta 6- 1,5 m	0	1,61	6,30	1220,06	25,61	13,58	2,73	5,78	1,85	32,18	0,71
Nokta 6- 2,5 m	0	1,32	2,95	278,20	5,39	2,78	2,72	2,22	0,38	33,29	0,40
Nokta 7- 1,5 m	0	1,68	6,18	1002,17	5,69	21,99	10,34	3,00	3,63	32,62	0,77
Nokta 7- 2,5 m	0	1,72	5,55	696,15	0,02	14,98	9,95	3,68	2,95	30,41	0,93
Nokta 8- 1,5 m	0	1,23	3,81	204,01	0,03	4,32	1,66	3,88	1,17	30,88	0,79
Nokta 8- 2,5 m	0	1,63	2,51	125,68	0,01	3,19	0,68	3,00	1,08	31,54	0,96
Nokta 9- 1,5 m	0	1,95	23,66	5394,25	107,98	62,26	4,07	13,65	7,83	27,66	0,82
Nokta 9- 2., m	0	1,33	5,12	549,14	11,17	5,26	2,66	2,56	0,75	32,27	0,90
Nokta 10- 1,5 m	0	2,26	3,08	620,35	10,38	5,88	2,13	4,39	0,79	33,08	0,77
Nokta 10- 2,5 m	0	2,16	10,67	1671,17	28,55	16,59	2,72	8,24	2,02	33,09	1,68
Nokta 11- 1,5 m	0	1,73	22,44	4931,79	137,55	59,71	4,01	12,55	7,47	32,60	0,90
Nokta 11- 2,5 m	0	1,31	4,80	428,26	6,42	4,37	3,13	2,45	0,61	32,59	1,05
Nokta 12- 1,5 m	0	1,66	3,94	343,54	3,71	2,38	3,23	3,54	0,25	33,01	0,95
Nokta 12- 2,5 m	0	1,50	5,66	611,56	8,26	4,21	3,34	4,43	0,51	33,16	1,04
Nokta 13- 1,5 m	0	1,57	9,49	1907,72	39,80	18,15	3,16	7,26	2,65	30,95	0,83
Nokta 13- 2,5 m	0	1,24	5,06	427,34	9,15	3,27	2,98	2,56	0,56	28,39	1,10
Nokta 14- 1,5 m	0	1,67	2,56	266,86	3,81	1,94	2,61	3,15	0,23	32,32	0,78
Nokta 14- 2,5 m	0	1,80	3,31	575,13	10,40	5,45	2,13	3,66	0,69	31,20	0,71
Nokta 15- 1,5 m	0	1,59	4,54	247,57	1,99	2,00	2,83	3,51	0,20	31,94	0,87
Nokta 15- 2,5 m	0	1,39	4,08	177,19	1,88	1,50	3,12	2,60	0,16	32,58	1,00
Nokta 16- 1,5 m	0	1,65	2,02	259,24	4,03	1,52	2,53	2,20	0,20	31,07	0,74
Nokta 16- 2,5 m	0	2,12	6,52	1711,53	27,68	12,27	2,51	6,28	1,85	32,72	0,74
Ortalama	0,00	1,52	6,84	1120,90	23,69	13,02	3,18	4,85	1,81	31,68	0,83

PG'nin deniz suyunda çözünürlüğü 2.4 g/L olarak ölçülmüştür (Hammas-Nasri vd., 2013). Dolayısıyla, denize yakın olan noktalarda (Nokta 1-8) yığının üst tabakasında elementlerin derişimleri daha fazla iken, yığının derinliğı arttıkça PG ve deniz suyunun teması sebebiyle PG'nin deniz suyunda çözünürlüğü gözlemlenmekte ve PG'den deniz suyuna ağır metal transferi gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.1 örnekleme işlemi ve devamında gerçekleştirilen harmanlama işlemi sonucunda elde edilen ve PG yığınını temsil eden harman numunenin içeriğini göstermektedir. Harman PG numunesinin ICP-OES analizi sonucuna göre içerdiği ağır metal ve CaO, MgO ve P₂O₅ içerikleri sırasıyla ppm ve kütlece yüzde birimleri cinsinden Şekil 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir.



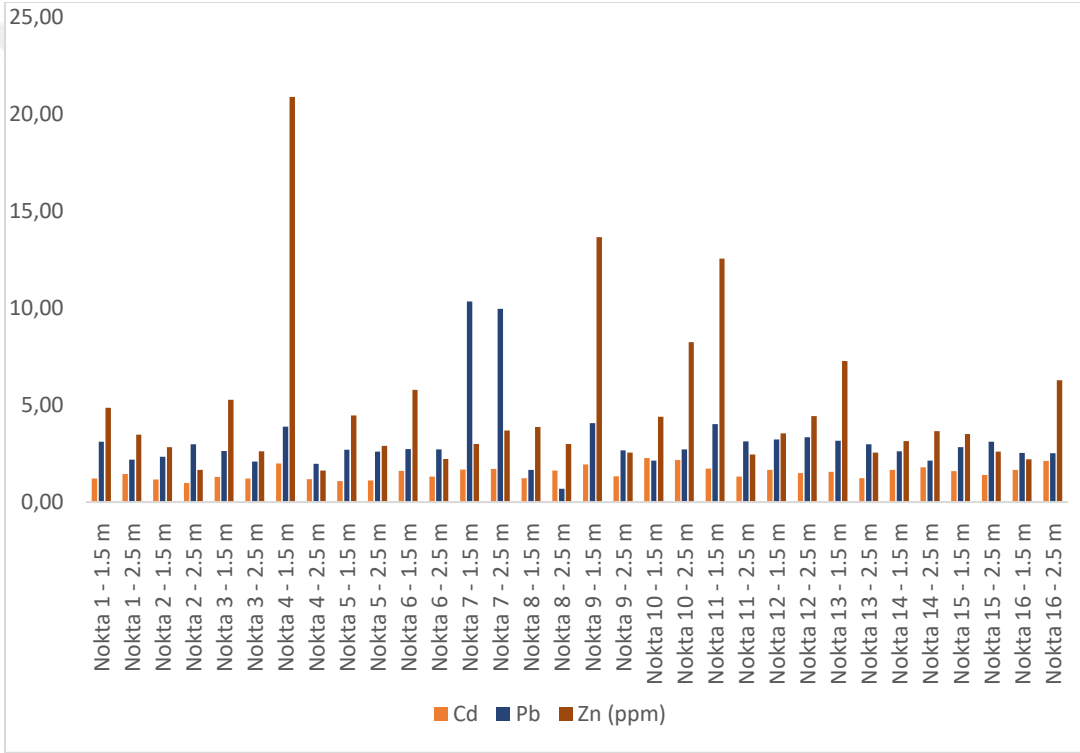
Şekil 4.2 Harman PG numunesinde ağır metal içeriği (ppm)



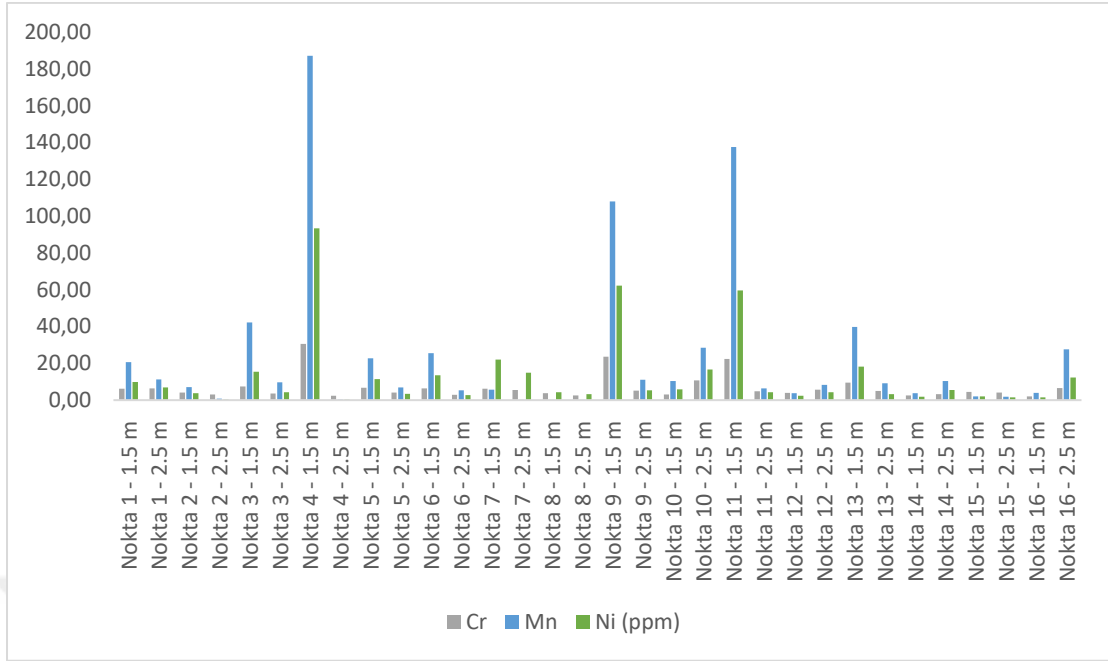
Şekil 4.3 Harman PG numunesinde CaO, MgO ve P₂O₅ içeriği (%)

Çizelge 4.1'e göre Cd, Pb, Zn ve Cr, Ni, Mn elementlerinin derişimleri birbirine yakındır. Fe elementi ise diğer elementlere göre fazla miktarda bulunmakta olup, nokta bazında derinliğe bağılı olarak bu elementlerin derişimlerindeki değışim sırasıyla Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

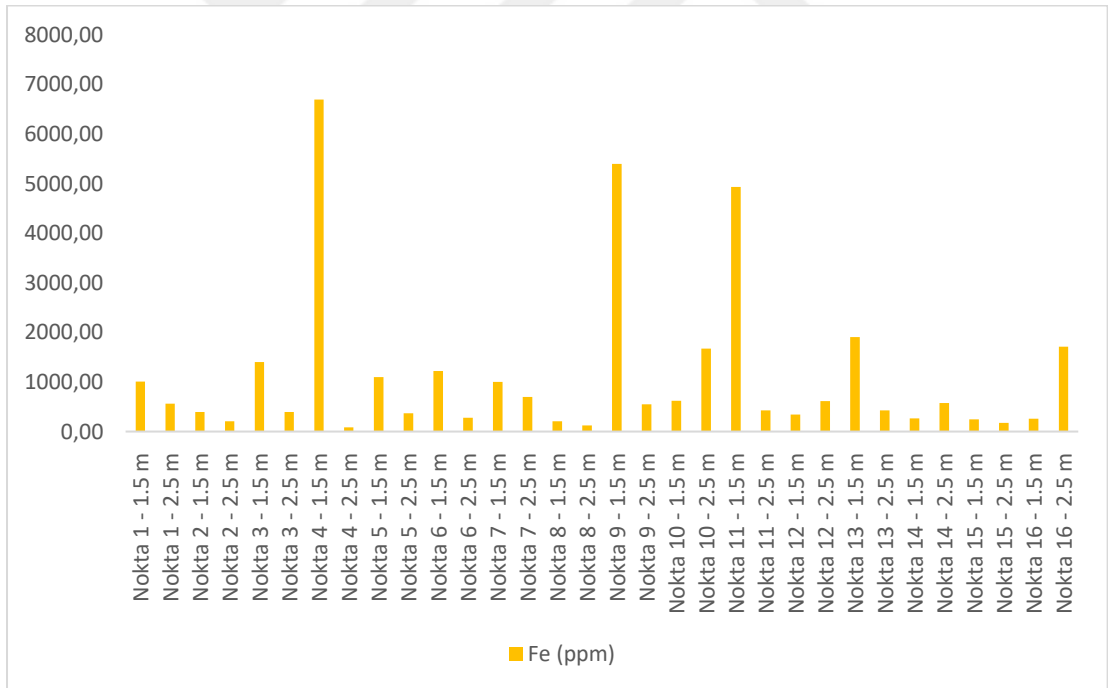
Harman PG numunesinin Fe içeriğinin fazla olmasının, numunenin sadece kaba elekten geçirilmiş olması ile ilgili olduğı düşünölmektedir. Kaba elekten geçirilmeye ek olarak, numunenin öğütölmüş olması durumunda, analiz sonucunda Fe içeriğinin daha düşük derişimlerde seyredeceğı düşünölmektedir.



Şekil 4.4 Cd, Pb ve Zn elementlerinin derinliğe bağılı derişim değışimleri



Şekil 4.5 Cr, Mn ve Ni elementlerinin derinliğe bağlı derişim değışimleri



Şekil 4.6 Fe elementinin derinliğe bağı derişim değışimi

Çizelge 4.1’de her noktanın analiz sonucu derinliğe bağı olarak verilmiştir. Yığının genel konsantrasyon profilinin çıkarılması amacıyla her nokta için analiz edilmiş değerlerin ortalaması nokta bazında alınmış ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Buna göre,

örnekleme yapılan PG yığınının konsantrasyon profili Çizelge 4.2’de verilen yığın satırında verilmiştir.

Çizelge 4.2 Örnekleme yapılan noktaların ortalama derişim değerleri

Numune	Element (ppm)								%		
	As	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	MgO	CaO	P ₂ O ₅
Nokta 1	0	1,33	6,25	783,60	15,96	8,36	2,65	4,17	1,14	28,66	0,57
Nokta 2	0	1,07	3,62	299,40	3,88	1,98	2,65	2,24	0,29	31,74	0,82
Nokta 3	0	1,25	5,58	900,05	25,90	9,87	2,36	3,95	1,53	32,72	0,82
Nokta 4	0	1,58	16,47	3391,99	93,74	46,85	2,93	11,25	6,01	31,30	0,70
Nokta 5	0	1,10	5,39	734,86	14,83	7,42	2,64	3,67	1,02	32,72	0,74
Nokta 6	0	1,46	4,62	749,13	15,50	8,18	2,73	4,00	1,12	32,74	0,55
Nokta 7	0	1,70	5,87	849,16	2,85	18,49	10,14	3,34	3,29	31,52	0,85
Nokta 8	0	1,43	3,16	164,84	0,02	3,75	1,17	3,44	1,12	31,21	0,87
Nokta 9	0	1,64	14,39	2971,69	59,57	33,76	3,37	8,10	4,29	29,97	0,86
Nokta 10	0	2,21	6,88	1145,76	19,47	11,23	2,42	6,32	1,40	33,08	1,22
Nokta 11	0	1,52	13,62	2680,02	71,99	32,04	3,57	7,50	4,04	32,59	0,97
Nokta 12	0	1,58	4,80	477,55	5,99	3,29	3,29	3,98	0,38	33,08	0,99
Nokta 13	0	1,40	7,28	1167,53	24,48	10,71	3,07	4,91	1,61	29,67	0,97
Nokta 14	0	1,73	2,94	420,99	7,10	3,69	2,37	3,40	0,46	31,76	0,74
Nokta 15	0	1,49	4,31	212,38	1,93	1,75	2,97	3,05	0,18	32,26	0,93
Nokta 16	0	1,89	4,27	985,38	15,86	6,90	2,52	4,24	1,03	31,89	0,74
Yığın	0,00	1,52	6,84	1120,90	23,69	13,02	3,18	4,85	1,81	31,68	0,83

4.2 Harman PG Numunesinde Partikül Boyutunun Kimyasal İeriğe Etkisi

Tez çalışması boyunca kullanılması planlanan ve örneklemenin yapıldığı yığının tamamını temsil eden model PG numunesi 32 adet noktanın harmanlanması ile elde edilmiştir. Numuneler harmanlandıktan sonra homojen dağılım sağlamak amacıyla kaplama tamburunda 50 rpm hızda 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen homojen harman numune 10 mm’lik kaba elekten geçirilerek partikül boyutu dağılımı incelenmiştir.

4.2.1 Harman PG numunesinin partikül boyutu dağılımı

Harman PG numunesinin partikül boyutu dağılımı analizi Retsch elek seti ile gerçekleştirilmiş olup, analizde 5 mm, 4 mm, 2.5 mm ve 2 mm elekler kullanılmıştır. Harman numunenin partikül boyutu dağılımı Çizelge 4.3'te verilmiştir:

Çizelge 4.3 Harman PG numunesinin partikül boyutu dağılımı

Miktar	Elek Boyutu (mm)
%3,23	>5
%1,53	>4
%3,11	>2,5
%1,61	>2
%90,52	<2

Yapılan elek analizine göre harman PG numunesinin kütlege %90,52'si 2 mm'den küçük partikül boyutuna sahiptir.

Kaba elekten geçirilmiş harman PG numunesinin elek analizine göre kütlege %10'luk kısmında hala taş, aglomere olmuş PG parçacıkları, bitki kökleri gibi fiziksel safsızlıklar bulunmaktadır. Mümkün olduğunca temiz ve homojen partikül boyutuna sahip PG numunesi ile çalışılması amacıyla, Doktora Tez çalışmasında yapılması planlanan tuz çözeltileri ile yıkama deneyleri ile amonyum sülfat (AS) ve hidroksi apatit (HAP) üretimi çalışmalarında <125 µm partikül boyutuna sahip PG numunesi ile çalışılması kararlaştırılmıştır.

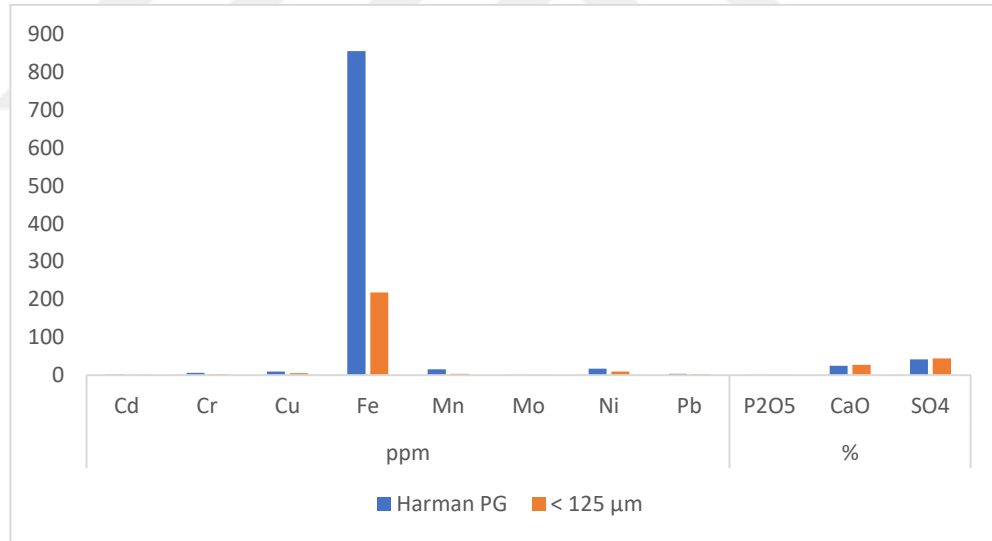
4.2.2 PG numunelerinin içerik analizleri

Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesinin kimyasal içeriği ICP-OES ve gravimetrik SO_4^{2-} (ISO 9280:1990) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir:

Çizelge 4.4 Harman PG numunelerinin kimyasal içerikleri

Numune	ppm								%		
	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	P ₂ O ₅	CaO	SO ₄ ²⁻
Harman PG	1,56	6,27	9,55	854,92	15,7	0,65	17,16	3,68	0,81	24,69	41,61
Harman PG (<125 µm)	1,35	2,77	5,08	218,14	3,43	0,67	9,35	2,91	0,69	27,57	44,32

Çizelge 4.4’e göre partikül boyutu azaldıkça ağır metal içeriğinde azalmanın olduğu, CaO ve SO₄²⁻ yüzdelerinde ise artışın olduğu gözlemlenmiştir. Bölüm 4.2.1’de yapılan ve Çizelge 4.3’te sonucu verilen elek analizinde PG numunesinin kütlece %10 oranında fiziksel safsızlık bulundurduğu belirtilmiştir. Bu sebeple, PG numunesinde partikül boyutu azaldıkça fiziksel safsızlıkların giderimi gerçekleştiği için ağır metal içeriğinde azalma, CaO ve SO₄²⁻ yüzdelerinde artma gözlemlenmiştir. PG numunelerinde partikül boyutuna göre kimyasal içerikteki değişim Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 PG numunelerinde partikül boyutuna göre kimyasal içerik dağılımı

PG numunesi içerisindeki Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni ve Pb miktarları Fe miktarına oranla çok düşüktür. ICP-OES analizi sonuçlarına göre Mo ve P₂O₅ miktarlarının partikül boyutu ile fazla değişmediği kabul edilebilir. Buna göre; partikül boyutunun <125 µm’ye düşürülmesi ile Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ve Pb derişimlerinde meydana gelen azalma Çizelge 4.5’te verilmiştir:

Çizelge 4.5 Partikül boyutu azalması ile ağır metal derişimlerinde azalma (%)

Numune	% azalma						
	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
< 125 µm	13,46	55,82	46,81	74,48	78,15	45,51	20,92

Çizelge 4.5'e göre partikül boyutu azaldığında Fe ve Mn konsantrasyonunda sırasıyla %74,48 ve %78,15 oranında azalma meydana gelmektedir. Bunu Cr, Cu ve Ni sırasıyla %55,82, %46,81 ve %45,51 oranında azalma ile izlemekte, en az azalma ise Pb ve Cd elementlerinde sırasıyla %20,92 ve %13,46 olarak meydana gelmektedir.

Partikül boyutunun <125 µm'ye düşürülmesi ile CaO ve SO₄²⁻ yüzdelerinde meydana gelen artış ise Çizelge 4.6'da verilmiştir:

Çizelge 4.6 Partikül boyutu azalması ile CaO ve SO₄²⁻ derişiminde artış (%)

Numune	% artış	
	CaO	SO ₄ ²⁻
<125 µm	11,66	6,52

Çizelge 4.6'ya göre partikül boyutu azaldığında PG numunesi içerisindeki CaO ve SO₄²⁻ konsantrasyonunda sırasıyla %11,66 ve %6,52 oranında artış gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2'de örnekleme yapılan toplamda 32 adet numunenin 4 tekrarlı analiz sonucu ortalamasına göre PG yığınının derişim profili verilmiştir. Çizelge 4.4'te ise harman numune analiz sonucu ise 32 adet noktanın homojen bir şekilde harmanlanarak elde edilen tek bir numunenin ICP-OES sonucu verilmiştir. Nokta bazında yapılan analizlerin ortalaması ile elde edilerek yığın için çıkartılan derişim profili ve elde edilen harman numunenin analiz sonuçları Çizelge 4.7'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.7'ye göre Cd, Cr ve Pb elementleri ile P₂O₅ için elde edilen derişim profili ve harman PG numunesinin analiz sonuçları yüksek oranda tutarlılık göstermektedir. Fe, Mn ve Ni elementleri ve %CaO sonuçları ise farklılık göstermektedir.

Çizelge 4.7 Harman PG numunesi ve yığının derişim profili sonuçlarının karşılaştırılması

Numune	Ppm						%	
	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	P ₂ O ₅	CaO
Harman PG	1,56	6,27	854,92	15,7	17,16	3,68	0,81	24,69
Derişim Profili	1,52	6,84	1120,9	23,69	13,02	3,18	0,83	31,68

Harman PG numunesi homojen hale getirilmiş tek bir numuneyi temsil ederken, derişim profili gerçekleştirilmiş çoklu analiz sonuçlarının ortalamasını temsil etmektedir. Fe, Mn, Ni elementleri ve %CaO sonuçlarında gözlemlenen farklılık, yığında yapılan analizlerde derinliğe ve konuma göre tutarlı bir değişiklik gözlemlenmemiş olması sebebiyle teorik analiz ortalaması ile asıl numunenin analiz sonuçlarının tutarlılığının düşük olması ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.4’te yıkama işleminden geçirilmemiş harmanlanmış ve <125 µm boyutundaki PG numunelerinin kimyasal içerikleri verilmiştir. Bu değerler tüm yıkama çalışmalarında referans kimyasal içerik olarak kabul edilmiştir. Ultra saf su (UPW), deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl ile yapılan yıkama deneylerinde filtre edilip kurutulan PG numunelerinin ICP-OES analiz sonuçlarına göre giderimi gerçekleşen ağır metaller referans kimyasal içeriklerine göre yorumlanmıştır.

4.3 PG’nin Tuz Çözeltilerinde Yıkama Deneyleri

PG yapısındaki çözünebilir fosfor ve flor gibi safsızlıkların giderimi için literatürde kireç ile nötralleştirme, su ile yıkama, tuz çözeltisi ile yıkama, çeşitli mineral asitlerle yıkama ve flotasyon işlemleri gibi farklı yöntemler önerilmiştir (Guan vd., 2021). PG’nin H₂SO₄ ile ekstraksiyonu sonrasında nadir toprak elementi ve sülfat gideriminin incelendiği bir çalışmada, su ile karıştırılan PG’den 1720 ppm SO₄²⁻ giderimi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlem 0.01 M, 0.03 M ve 0.05 M H₂SO₄ çözeltileri ile gerçekleştirildiğinde sırasıyla 2400, 4510 ve 6440 ppm SO₄²⁻ gideriminin sağlandığı belirtilmiştir (Salo vd., 2020). Ana ürün olarak üretimi planlanan AS’ın yapısında kütlece %72 oranında SO₄²⁻ bulunması

gerekmektedir. Tez çalışmasında PG'den ön yıkama işlemi yapıldıktan sonra AS ve HAP üretimi gerçekleştirilmesi planlandığı için ön yıkama işleminin mineral asitlerle gerçekleştirilmesi durumunda yapıdan SO_4^{2-} kayıplarının gerçekleşmesi söz konusudur. Ayrıca, söz konusu tez çalışmasında elde edilmesi planlanan çıktılarının endüstriye hizmet etmesi amaçlandığı için önerilecek prosesin uygulanabilirliği ve verimi kadar ekonomik olması da önem taşımaktadır. Bu sebeple, PG'nin ultra saf su, deniz suyu, %5 NaCl ve %10'luk NaCl çözeltileri ile yıkama deneyleri yapılmıştır.

Yıkama deneylerinde sıcaklık, katı/sıvı (g/mL) oranı, tuz çözeltisinin türü ve yıkama süresi parametrelerinin PG'den flor, ağır metal giderimi ve yıkama işlemi sonucunda Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kaybı incelenmiştir. İstatistiksel deney tasarımına dayalı optimizasyon çalışmaları, detayları Çizelge 3.1'de verilen Box- Behnken deney tasarım matrisine göre hazırlanmış deney deseni ile gerçekleştirilmiştir.

Deney tasarım matrisine göre her set ultra saf su (UPW), deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ olan PG numuneleri ile gerçekleştirilmiş olup, her deney setinde sabit 150 rpm çalkalama hızı ve 10 g PG ile çalışılmıştır. Yüksek sıcaklıklardaki buharlaşmayı engellemek için kapaklı erlenler kullanılmıştır.

Yıkama deneyleri sonucunda elde edilen karışımlardan mavi bant filtre kâğıdı ile süzülen PG numuneleri sabit tartıma gelene kadar 70°C etüvde kurutulmuştur. Bölüm 3.4.1'de anlatılan yaş yakma metoduna göre ICP-OES analizine hazırlanmış ve ağır metal giderimleri incelenmiştir. Yıkama suyu analizleri ise IC ve UV spektrofotometre cihazları ile gerçekleştirilmiştir. PG'de yıkama işlemi ile gerçekleşen Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kayıpları IC ile, flor giderimi ise UV spektrofotometre ile ölçülmüştür. Ultra saf su deneylerinin gerçekleştirildiği süreç IC cihazının kolon değişimi ve bakım dönemine denk geldiği için cihazın kullanımda olmaması sebebiyle IC analizi gerçekleştirilmemiştir.

Yıkama işlemleri sonucu hesaplanan % giderimler hem harman numuneye göre hem de partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ olan harman numuneye göre hesaplanmıştır.

4.3.1 Ultra saf su (UPW) ile yıkama deneyleri

Box-Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilmiş olan ultra saf su yıkama deneyi numunelerinin ICP-OES analizi sonuçları harman numune ve partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre sırasıyla Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.8 Harman numuneye göre ultra saf su ile yıkama deneyi sonucu katı PG’den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Cr giderimi (%)	Cu giderimi (%)	Fe giderimi (%)	Mn giderimi (%)	Pb giderimi (%)
4	20	6	0,15	13,44	45,45	62,62	69,23	77,26	12,77
7	20	4,5	0,2	13,44	46,41	60,63	69,16	76,31	18,21
8	20	3	0,15	12,60	44,82	60,31	67,72	72,48	22,28
15	20	4,5	0,1	11,98	43,70	60,73	67,06	75,48	10,05
1	50	3	0,2	16,88	49,60	61,26	70,73	78,34	14,95
3	50	4,5	0,15	17,92	42,42	60,63	67,33	78,22	14,67
5	50	3	0,1	15,63	42,58	58,32	67,79	77,45	13,59
6	50	4,5	0,15	17,92	43,70	59,69	68,42	77,52	18,75
10	50	4,5	0,15	18,13	47,21	62,93	70,14	79,94	19,29
11	50	6	0,2	19,69	45,45	61,57	69,84	79,94	19,29
13	50	4,5	0,15	18,02	50,24	62,41	70,52	80,57	22,83
14	50	4,5	0,15	19,38	48,01	61,15	68,53	78,79	24,73
17	50	6	0,1	18,33	51,52	63,25	70,89	79,49	15,76
2	80	4,5	0,1	21,77	52,79	63,66	71,47	82,04	23,91
9	80	4,5	0,2	22,92	55,34	66,60	72,82	83,25	25,54
12	80	3	0,15	22,40	55,98	63,98	72,59	81,34	22,28
16	80	6	0,15	47,71	52,63	64,71	70,59	81,78	18,75

Çizelge 4.8, harman numunedan gerçekleştirilen giderimleri göstermektedir. F⁻, Cr, Cu, Fe, Mn ve Pb elementleri için anlamlı sonuç alınmış olup; F⁻ ve Pb elementlerinin gideriminde en etkili olan parametrenin sıcaklık olduğu gözlemlenmektedir. Cr, Cu, Fe ve Mn elementleri için sıcaklık, süre ve katı/sıvı (g/mL) oranının gözle görülür bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Çizelge 4.9 Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre ultra saf su ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Cu giderimi (%)
4	20	6	0,15	13,44	29,72
7	20	4,5	0,2	13,44	25,98
8	20	3	0,15	12,60	25,39
15	20	4,5	0,1	11,98	26,18
1	50	3	0,2	16,88	27,17
3	50	4,5	0,15	17,92	25,98
5	50	3	0,1	15,63	21,65
6	50	4,5	0,15	17,92	24,21
10	50	4,5	0,15	18,13	30,31
11	50	6	0,2	19,69	27,76
13	50	4,5	0,15	18,02	29,33
14	50	4,5	0,15	19,38	26,97
17	50	6	0,1	18,33	30,91
2	80	4,5	0,1	21,77	31,69
9	80	4,5	0,2	22,92	37,20
12	80	3	0,15	22,40	32,28
16	80	6	0,15	47,71	33,66

Çizelge 4.9 ise partikül boyutu <125 µm olan harman numunenin analiz sonuçlarını göstermektedir. Partikül boyutu azaldığında F⁻ ve Cu elementleri için anlamlı sonuç alınmış olup, yine flor giderimi için etkili olan parametrenin sıcaklık olduğu gözlemlenmektedir. F⁻ ve Cu dışındaki elementlerde anlamlı değişim gözlemlenmediği için yorumlanmamıştır.

F⁻ giderimleri harman numuneye göre hesaplanmıştır, partikül boyutunun F⁻ giderimine etkisi çalışılmamıştır. Fakat Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da verilen Cu giderimleri incelendiğinde, partikül boyutu azaldıkça katı PG'den giderimi gerçekleşen Cu yüzdesinde düşüş gözlemlenmektedir. Bu durum, Çizelge 4.5'te partikül boyutu azaldıkça numunedeki Cu miktarında gözlemlenen %46,81'lik düşüş ile ilişkili olup,

düşük partikül boyutunda daha az Cu bulunması sebebiyle yıkama işlemi sonucunda daha düşük Cu giderimi gerçekleştirilmesi ile açıklanmaktadır.

4.3.2 Deniz suyu ile yıkama deneyleri

Box-Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilmiş olan deniz suyu ile yıkama deneyi sonuçları harman numune ve partikül boyutu $<125\ \mu\text{m}$ olan harman numuneye göre yorumlanmıştır. Katı PG numunesinin ICP-OES analizi sonuçlarına göre metal giderimi, yıkama suyunun IC analizine göre de Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kayıpları incelenmiştir. IC ile deniz suyu da analiz edilmiş olup, Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kaybı hesaplanırken deniz suyunun Ca^{2+} ve SO_4^{2-} değerleri olarak kabul edilmiştir. Yine flor giderimi hesaplanırken deniz suyunun flor miktarı UV spektrofotometre cihazı ile analiz edilmiş ve başlangıç noktası kabul edilmiştir. Deneylerde kullanılan deniz suyunda buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve katı madde (tuz) içeriği %5,5 olarak analiz edilmiştir.

Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11, deniz suyu ile yıkama deneyi sonucu harman numune ve partikül boyutu $<125\ \mu\text{m}$ olan harman numunelerinin ICP-OES analizi sonuçları ile katı PG'den gerçekleşen metal giderimini göstermektedir.

Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'e göre, her iki partikül boyutuna göre yapılan % giderim analizlerinde F^- ve Ni için anlamlı sonuç alınmıştır. Harman PG numunesinde, F^- ve Ni'e ek olarak Cr, Cu, Fe, Mn ve Pb elementleri için de anlamlı sonuç elde edilmiştir. Fakat, deney tasarım matrisine göre çalışılan parametrelerin etkileri yorumlandığında flor giderimi için etkili olan başlıca parametrenin sıcaklık olduğu gözlemlenmektedir. Diğer elementlerde sıcaklığa bağlı olarak giderimlerinde artış belirli bir değişim izlememektedir.

Çizelge 4.10 Harman numuneye göre deniz suyu ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Cr giderimi (%)	Cu giderimi (%)	Fe giderimi (%)	Mn giderimi (%)	Ni giderimi (%)	Pb giderimi (%)
4	20	6	0.15	22.08	32.70	46,.70	65.90	79.68	71.74	3.80
7	20	4.5	0.2	22.29	43.86	53.72	65.88	83.12	77.62	20.92
8	20	3	0.15	18.33	36.36	71.20	68.06	89.11	85.72	63.32
15	20	4.5	0.1	16.88	16.75	53.72	60.71	81.78	71.50	17.12
1	50	3	0.2	55.00	45.61	76.13	66.64	90.19	86.95	65.76
3	50	4.5	0.15	54.17	42.42	54.03	63.96	82.23	73.43	21.47
5	50	3	0.1	50.83	45.45	48.69	66.02	79.17	73.25	21.20
6	50	4.5	0.15	57.08	46.41	32.15	67.02	70.57	64.51	8.15
10	50	4.5	0.15	NA	46.25	53.61	67.83	82.36	75.82	23.91
11	50	6	0.2	57.08	38.76	50.99	62.78	76.94	69.35	39.13
13	50	4.5	0.15	NA	41.15	47.43	63.98	77.20	72.14	-4.89
14	50	4.5	0.15	55.42	54.55	56.44	74.03	82.61	75.70	24.18
17	50	6	0.1	51.25	50.40	49.42	71.68	73.50	72.44	10.87
2	80	4.5	0.1	65.42	52.47	50.47	73.00	80.19	74.94	15.22
9	80	4.5	0.2	70.00	50.24	47.96	70.66	78.03	71.50	-0.54
12	80	3	0.15	74.17	45.93	51.20	66.31	81.66	74.01	30.16
16	80	6	0.15	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Ni elementi giderimi her iki partikül boyutu için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, partikül boyutu azaldıkça katı PG'den giderimi gerçekleşen Ni yüzdesinde de düşüş gözlemlenmektedir. Bu durum, Çizelge 4.5'te partikül boyutu azaldıkça numunedeki Ni miktarında gözlemlenen %45,51'lik düşüş ile ilişkili olup, düşük partikül boyutunda daha az Ni bulunması sebebiyle yıkama işlemi sonucunda daha düşük Ni giderimi gerçekleştirilmesi ile açıklanmaktadır. Deniz suyu ile ve sonraki yıkama deneylerinde tuz çözeltisi olarak kullanılan %5 ve %10 NaCl çözeltilerinde bulunan Cl⁻, Ca²⁺ ve SO₄²⁻ değerleri hem yüzde (%) hem ppm cinsinden; F değerleri de ppm cinsinden EK 5'te verilmiştir.

Çizelge 4.11 Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre deniz suyu ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Ni giderimi (%)
4	20	6	0.15	22.08	48.13
7	20	4.5	0.2	22.29	58.93
8	20	3	0.15	18.33	73.80
15	20	4.5	0.1	16.88	47.70
1	50	3	0.2	55.00	76.04
3	50	4.5	0.15	54.17	51.23
5	50	3	0.1	50.83	50.91
6	50	4.5	0.15	57.08	34.87
10	50	4.5	0.15	NA	55.61
11	50	6	0.2	57.08	43.74
13	50	4.5	0.15	NA	48.88
14	50	4.5	0.15	55.42	55.40
17	50	6	0.1	51.25	49.41
2	80	4.5	0.1	65.42	54.01
9	80	4.5	0.2	70.00	47.70
12	80	3	0.15	74.17	52.30
16	80	6	0.15	NA	NA

Çizelge 4.12, deniz suyu ile gerçekleştirilen yıkama deneyinde PG'den yıkama suyuna transfer olan Cl^- , Ca^{2+} ve SO_4^{2-} miktarını hem ppm hem yüzde (%) cinsinden vermektedir. Yıkama deneyleri <125 µm PG numunesi ile gerçekleştirildiği için IC analizi sonuçları <125 µm partikül boyutunda yıkama işleminden geçirilen PG numunesindeki Cl^- , Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kaybını vermektedir. Tabloda verilen değerler deniz suyunun % Cl^- , % Ca^{2+} ve % SO_4^{2-} değerlerine göre başlangıç noktası düzeltilmesi yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.12'de yıkama suyunda Cl^- konsantrasyonunun baskın olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, PG'nin yıkanmasında kullanılan deniz suyunda doğal olarak bulunan Cl^- konsantrasyonuna ek olarak, PG yapısındaki klorun da yıkama işlemi boyunca sıvı faza geçmesi ile açıklanmaktadır.

Çizelge 4.12 Deniz suyu ile yıkama çalışmasında yıkama suyu IC analizi sonuçları

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	Cl ⁻ içeriği		Ca ²⁺ içeriği		SO ₄ ²⁻ içeriği	
				ppm	%	ppm	%	ppm	%
4	20	6	0.15	115260	11.52	935	0.09	7535	0.75
7	20	4.5	0.2	76620	7.66	155	0.01	2945	0.29
8	20	3	0.15	111250	11.12	2095	0.20	7045	0.70
15	20	4.5	0.1	195120	19.51	6215	0.62	36885	3.68
1	50	3	0.2	73890	7.38	1455	0.14	2805	0.28
3	50	4.5	0.15	113330	11.33	785	0.07	7615	0.76
5	50	3	0.1	184610	18.46	935	0.09	35605	3.56
6	50	4.5	0.15	106700	10.67	1075	0.10	7625	0.76
10	50	4.5	0.15	NA	NA	NA	NA	NA	NA
11	50	6	0.2	75220	7.52	1045	0.10	2475	0.24
13	50	4.5	0.15	NA	NA	NA	NA	NA	NA
14	50	4.5	0.15	113190	11.31	925	0.09	19515	1.95
17	50	6	0.1	181310	18.13	4485	0.44	17865	1.78
2	80	4.5	0.1	190420	19.04	7315	0.73	17465	1.74
9	80	4.5	0.2	82320	8.23	1505	0.15	12075	1.20
12	80	3	0.15	112840	11.28	275	0.02	7905	0.79
16	80	6	0.15	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Başlangıç noktası düzeltilmesi yapıldıktan sonra PG'den yıkama suyuna transfer olan en yüksek Ca²⁺ ve SO₄²⁻ derişimi sırasıyla %0,45 ve %3,69 olarak ölçülmüştür. Konsantrasyonda gözlemlenen değişiklikler PG'nin çözünürlük miktarı ile de ilişkili olmakla birlikte, Box-Behnken deney tasarım matrisinde incelenen sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametrelerinin herhangi birinin etkisi gözlemlenmemiştir. Deniz suyu ile yıkama deneyi sonucunda PG yapısında önemli miktarda Ca²⁺ ve SO₄²⁻ kaybının gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri ile yıkama deneylerinde PG'nin çözünürlük değerleri de incelenmiş olup, EK 6'da verilmiştir.

4.3.3 %5 NaCl ile yıkama deneyleri

Box-Behnken deney tasarım matrisine göre %5 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiş yıkama deneyi sonuçları harman numune ve partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre yorumlanmıştır. Katı PG numunesinin ICP-OES analizi sonuçlarına göre metal giderimi, yıkama suyunun IC analizine göre Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kayıpları incelenmiştir. IC sonuçlarında %5 NaCl çözeltisi de analiz edilmiş olup, Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kaybı hesaplanırken %5 NaCl çözeltisinin Ca^{2+} ve SO_4^{2-} değerleri başlangıç noktası kabul edilmiştir. Yine F^- giderimi hesaplanırken %5 NaCl çözeltisinin de flor miktarı hesaplanmış ve başlangıç noktası kabul edilmiştir. Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14, %5 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu harman numune ve partikül boyutu <125 µm olan harman numunelerinin ICP-OES analizi sonuçları ile katı PG'den gerçekleşen metal giderimini göstermektedir.

Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'e göre, her iki partikül boyutuna göre yapılan % giderim analizlerinde F^- , Cu, Mn ve Ni giderimleri için anlamlı sonuç elde edilmiştir. Harman PG numunesinde F^- , Cu, Mn ve Ni'e ek olarak Cr, Fe ve Pb elementleri için de anlamlı sonuç elde edilmiştir. F^- dışındaki diğer elementlerin giderim yüzdeleri incelendiğinde, Box-Behnken deney tasarım matrisine göre incelenen sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametrelerinin önemli bir etkisi olmamakla birlikte, flor giderimlerinde başlıca etkinin sıcaklık olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.13 Harman numuneye göre %5 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Cr giderimi (%)	Cu giderimi (%)	Fe giderimi (%)	Mn giderimi (%)	Ni giderimi (%)	Pb giderimi (%)
4	20	6	0,15	14,58	84,69	77,80	79,20	91,78	85,61	44,29
7	20	4,5	0,2	13,33	85,33	78,32	80,16	92,29	80,59	49,46
8	20	3	0,15	14,17	85,01	74,76	79,72	91,85	85,26	51,09
15	20	4,5	0,1	17,08	84,69	74,87	79,78	92,10	88,11	38,86
1	50	3	0,2	16,67	85,81	78,53	81,55	93,31	88,17	48,91
3	50	4,5	0,15	19,17	85,49	75,60	81,35	92,87	89,10	59,78
5	50	3	0,1	17,92	85,17	75,08	80,44	92,74	87,06	53,26
6	50	4,5	0,15	20,00	85,65	76,13	81,82	93,50	87,59	53,26
10	50	4,5	0,15	23,75	85,96	77,07	82,27	93,25	87,65	57,88
11	50	6	0,2	22,92	85,49	77,59	82,50	93,63	89,51	61,68
13	50	4,5	0,15	21,67	85,33	76,96	82,01	93,25	88,17	58,15
14	50	4,5	0,15	23,33	85,49	77,17	81,33	93,18	86,71	53,80
17	50	6	0,1	23,75	84,53	76,75	79,77	93,12	84,15	50,27
2	80	4,5	0,1	25,42	84,69	75,81	78,66	93,18	87,53	45,65
9	80	4,5	0,2	27,50	85,96	80,63	81,03	94,27	87,30	53,80
12	80	3	0,15	26,25	85,65	78,85	80,63	93,69	86,89	54,08
16	80	6	0,15	25,83	85,33	80,10	79,81	94,27	86,83	54,08

Cu, Mn ve Ni elementlerinin giderim yüzdeleri her iki partikül boyutu incelendiğinde, partikül boyutu azaldıkça katı PG'den giderimi gerçekleşen Cu, Mn ve Ni yüzdesinde de düşüş gözlemlenmektedir.

Bu durum, Çizelge 4.5'te partikül boyutu azaldıkça numunedeki Cu, Mn ve Ni miktarlarında sırasıyla gözlemlenen %46,81, %78,15 ve %45,51'lik düşüş ile ilişkili olup, düşük partikül boyutunda daha az Cu, Mn ve Ni bulunması sebebiyle yıkama işlemi sonucunda daha düşük Cu, Mn ve Ni giderimi gerçekleştirilmesi ile açıklanmaktadır.

Çizelge 4.14 Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre %5 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Cu giderimi (%)	Mn giderimi (%)	Ni giderimi (%)
4	20	6	0,15	14,58	58,27	62,39	73,58
7	20	4,5	0,2	13,33	59,25	64,72	64,39
8	20	3	0,15	14,17	52,56	62,68	72,94
15	20	4,5	0,1	17,08	52,76	63,85	78,18
1	50	3	0,2	16,67	59,65	69,39	78,29
3	50	4,5	0,15	19,17	54,13	67,35	80,00
5	50	3	0,1	17,92	53,15	66,76	76,26
6	50	4,5	0,15	20,00	55,12	70,26	77,22
10	50	4,5	0,15	23,75	56,89	69,10	77,33
11	50	6	0,2	22,92	57,87	70,85	80,75
13	50	4,5	0,15	21,67	56,69	69,10	78,29
14	50	4,5	0,15	23,33	57,09	68,80	75,61
17	50	6	0,1	23,75	56,30	68,51	70,91
2	80	4,5	0,1	25,42	54,53	68,80	77,11
9	80	4,5	0,2	27,50	63,58	73,76	76,68
12	80	3	0,15	26,25	60,24	71,14	75,94
16	80	6	0,15	25,83	62,60	73,76	75,83

Çizelge 4.15, %5 NaCl ile gerçekleştirilen yıkama deneyinde PG'den yıkama suyuna transfer olan Cl^- , Ca^{2+} ve SO_4^{2-} miktarını hem ppm hem yüzde (%) cinsinden vermektedir. Tabloda verilen değerler deniz suyunun % Cl^- , % Ca^{2+} ve % SO_4^{2-} değerlerine göre başlangıç noktası düzeltilmesi yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.15 %5 NaCl çözeltisi yıkama çalışmasında yıkama suyu IC analizi sonuçları

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	Cl ⁻ içeriği		Ca ²⁺ içeriği		SO ₄ ²⁻ içeriği	
				Ppm	%	ppm	%	ppm	%
4	20	6	0,15	140256,83	14,03	10545,86	1,05	23548,74	2,35
7	20	4,5	0,2	96499,03	9,65	7531,06	0,75	17068,24	1,71
8	20	3	0,15	143564,11	14,36	11396,45	1,14	24226,24	2,42
15	20	4,5	0,1	249806,42	24,98	17671,43	1,77	39614,46	3,96
1	50	3	0,2	98870,34	9,89	8746,00	0,87	17907,24	1,79
3	50	4,5	0,15	146209,42	14,62	11766,21	1,18	24671,65	2,47
5	50	3	0,1	237412,55	23,74	17192,97	1,72	38247,05	3,82
6	50	4,5	0,15	146517,19	14,65	12107,26	1,21	24831,93	2,48
10	50	4,5	0,15	140239,11	14,02	12965,73	1,30	23929,28	2,39
11	50	6	0,2	101615,17	10,16	9683,90	0,97	17889,95	1,79
13	50	4,5	0,15	146974,12	14,70	13752,53	1,38	24595,53	2,46
14	50	4,5	0,15	146868,21	14,69	13802,02	1,38	24542,25	2,45
17	50	6	0,1	244434,57	24,44	22142,09	2,21	39094,33	3,91
2	80	4,5	0,1	238941,99	23,89	22645,86	2,26	37848,84	3,78
9	80	4,5	0,2	113434,09	11,34	10885,23	1,09	19082,19	1,91
12	80	3	0,15	158014,34	15,80	14646,94	1,46	25524,10	2,55
16	80	6	0,15	154863,48	15,49	14977,25	1,50	25133,68	2,51

Çizelge 4.15 incelendiğinde, yıkama suyunda Cl⁻ derişiminin baskın olduğu gözlemlenmektedir. %5 NaCl çözeltisi olan yıkama suyuna PG'den transfer olan Cl⁻'nin eklenmesiyle birlikte Cl⁻ yüzdesi ortalama %9-14 arasında değışkenlik göstermektedir. Başlangıç noktası düzeltilmesi yapıldıktan sonra <125 µm PG'den yıkama suyuna transfer olan en yüksek Ca²⁺ ve SO₄²⁻ konsantrasyonu sırasıyla %2,26 ve %3,91 olarak ölçülmüştür. Deniz suyu ile yapılan yıkama deneyinde Ca²⁺ ve SO₄²⁻ kayıpları sırasıyla %0,45 ve %3,69 olarak ölçülmüştür, %5 NaCl çözeltisi ile yapılan yıkama deneyinde daha fazla Ca²⁺ ve SO₄²⁻ kaybının olduğu gözlemlenmektedir. Deniz suyu %5,52 katı madde içeren kompleks bir tuz çözeltisidir, %5 NaCl çözeltisi ise tek bir tuz türünü içermektedir. %5 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen yıkama deneyinde Ca²⁺ ve SO₄²⁻ kaybının daha fazla gözlemlenmesinin sebebi, Ca²⁺ ve SO₄²⁻'ün NaCl ortamındaki

çözünürlüğünün aynı derişimdeki kompleks tuz çözeltisindeki çözünürlüğünden daha fazla olması ile açıklanmaktadır.

Derişimde gözlemlenen değışiklikler PG'nin çözünürlük miktarı ile de ilişkili olmakla birlikte, Box-Behnken deney tasarım matrisinde yer alan sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametrelerinin herhangi birinin etkisi gözlemlenmemiştir. %5 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucunda PG yapısında önemli miktarda Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kaybının gerçekleşmediğı gözlemlenmiştir.

4.3.4 %10 NaCl ile yıkama deneyleri

Box-Behnken deney tasarım matrisine göre %10 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiş yıkama deneyi sonuçları harman numune ve partikül boyutu $<125 \mu m$ olan harman numuneye göre yorumlanmıştır. Katı PG numunesinin ICP-OES analizi sonuçlarına göre metal giderimi, yıkama suyunun IC analizine göre Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kayıpları incelenmiştir. IC sonuçlarında %10 NaCl çözeltisi de analiz edilmiş olup, PG'den Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kaybı hesaplanırken %10 NaCl çözeltisinin Ca^{2+} ve SO_4^{2-} içeriğı değerleri başlangıç noktası kabul edilmiştir. Yine flor giderimi hesaplanırken %10 NaCl çözeltisinin de flor miktarı UV spektrofotometre ile analiz edilmiş ve başlangıç noktası kabul edilmiştir.

Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17, %10 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu harman numune ve partikül boyutu $<125 \mu m$ olan harman numunelerinin ICP-OES analizi sonuçları ile katı PG'den gerçekleşen metal giderimini göstermektedir.

Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'ye göre, her iki partikül boyutuna göre yapılan % giderim analizlerinde F^- , Cu, Mn ve Ni için anlamlı sonuç alınmıştır. Harman PG numunesinde F^- , Cu, Mn ve Ni'e ek olarak Cr, Fe ve Pb elementleri için de anlamlı sonuç elde edilmiştir. F^- dışındaki diğer elementlerin giderim yüzdeleri incelendiğinde, Box-Behnken deney tasarım matrisine göre incelenen sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametrelerinin önemli bir etkisi olmamakla birlikte, flor giderimlerinde başlıca etkinin sıcaklık olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.16 Harman numuneye göre %10 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Cr giderimi (%)	Cu giderimi (%)	Fe giderimi (%)	Mn giderimi (%)	Ni giderimi (%)	Pb giderimi (%)
4	20	6	0,15	15,00	75,12	72,98	79,11	93,89	85,96	69,02
7	20	4,5	0,2	14,38	62,84	72,88	78,94	92,42	83,04	75,00
8	20	3	0,15	13,73	53,27	73,82	80,09	92,42	85,72	81,52
15	20	4,5	0,1	14,58	76,40	77,80	78,44	90,96	84,03	75,27
1	50	3	0,2	20,42	75,12	73,09	80,62	92,93	82,81	79,08
3	50	4,5	0,15	17,92	73,84	73,72	80,32	94,01	83,22	66,85
5	50	3	0,1	18,33	79,74	73,82	81,31	92,55	85,78	76,36
6	50	4,5	0,15	17,50	80,38	74,14	81,81	93,89	88,00	71,74
10	50	4,5	0,15	16,25	78,31	75,60	81,41	92,87	87,82	64,40
11	50	6	0,2	24,17	74,48	74,66	80,50	93,06	82,63	90,22
13	50	4,5	0,15	20,83	78,79	77,91	80,39	93,69	85,43	75,54
14	50	4,5	0,15	18,33	78,47	79,06	80,01	93,12	84,09	91,30
17	50	6	0,1	18,75	77,03	78,95	78,90	92,74	86,36	84,51
2	80	4,5	0,1	28,33	72,57	82,30	79,33	94,08	85,55	89,67
9	80	4,5	0,2	29,17	70,49	81,36	77,68	93,25	82,87	77,72
12	80	3	0,15	30,42	75,28	81,78	79,79	94,46	85,02	87,23
16	80	6	0,15	27,08	75,12	82,09	78,98	93,18	86,01	85,33

Cu, Mn ve Ni elementlerinin giderim yüzdeleri her iki partikül boyutu incelendiğinde, partikül boyutu azaldıkça katı PG'den giderimi gerçekleşen Cu, Mn ve Ni yüzdesinde de düşüş gözlemlenmektedir. Bu durum, Çizelge 4.5'te partikül boyutu azaldıkça numunedeki Cu, Mn ve Ni miktarlarında sırasıyla gözlemlenen %46,81, %78,15 ve %45,51'lik düşüş ile alakalı olup, düşük partikül boyutunda daha az Cu, Mn ve Ni bulunması sebebiyle yıkama işlemi sonucunda daha düşük Cu, Mn ve Ni giderimi gerçekleştirilmesi ile açıklanmaktadır.

Çizelge 4.17 Partikül boyutu <125 µm olan harman numuneye göre %10 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucu katı PG'den giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	F giderimi (%)	Cu giderimi (%)	Mn giderimi (%)	Ni giderimi (%)
4	20	6	0,15	15,00	49,21	72,01	74,22
7	20	4,5	0,2	14,38	49,02	65,31	68,88
8	20	3	0,15	13,73	50,79	65,31	73,80
15	20	4,5	0,1	14,58	58,27	58,60	70,70
1	50	3	0,2	20,42	49,41	67,64	68,45
3	50	4,5	0,15	17,92	50,59	72,59	69,20
5	50	3	0,1	18,33	50,79	65,89	73,90
6	50	4,5	0,15	17,50	51,38	72,01	77,97
10	50	4,5	0,15	16,25	54,13	67,35	77,65
11	50	6	0,2	24,17	52,36	68,22	68,13
13	50	4,5	0,15	20,83	58,46	71,14	73,26
14	50	4,5	0,15	18,33	60,63	68,51	70,80
17	50	6	0,1	18,75	60,43	66,76	74,97
2	80	4,5	0,1	28,33	66,73	72,89	73,48
9	80	4,5	0,2	29,17	64,96	69,10	68,56
12	80	3	0,15	30,42	65,75	74,64	72,51
16	80	6	0,15	27,08	66,34	68,80	74,33

Çizelge 4.18, %10 NaCl ile gerçekleştirilen yıkama deneyinde PG'den yıkama suyuna transfer olan Cl^- , Ca^{2+} ve SO_4^{2-} miktarını hem ppm hem de yüzde (%) cinsinden vermektedir. Tabloda verilen değerler deniz suyunun % Cl^- , % Ca^{2+} ve % SO_4^{2-} değerlerine göre başlangıç noktası düzeltmesinin yapılarak hazırlandığı değerlerdir.

Çizelge 4.18'e göre, deniz suyu ve %5 NaCl çözeltileri ile yıkama deneylerinin sonuçlarına benzer olarak yıkama suyunda Cl^- derişiminin baskın olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.18 %10 NaCl çözeltisi yıkama çalışmasında yıkama suyu IC analizi sonuçları

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	Cl ⁻ içeriği		Ca ²⁺ içeriği		SO ₄ ²⁻ içeriği	
				ppm	%	ppm	%	ppm	%
4	20	6	0,15	308004,82	30,80	11484,78	1,15	30557,11	3,06
7	20	4,5	0,2	199566,68	19,96	10085,85	1,01	21109,47	2,11
8	20	3	0,15	290412,54	29,04	14290,63	1,43	29443,08	2,94
15	20	4,5	0,1	448477,52	44,85	20290,62	2,03	43871,00	4,39
1	50	3	0,2	255405,36	25,54	8730,16	0,87	22614,59	2,26
3	50	4,5	0,15	380543,36	38,05	12827,45	1,28	32373,22	3,24
5	50	3	0,1	570535,33	57,05	20867,50	2,09	48168,54	4,82
6	50	4,5	0,15	347896,62	34,79	13344,62	1,33	29913,73	2,99
10	50	4,5	0,15	365334,19	36,53	14499,74	1,45	31441,96	3,14
11	50	6	0,2	252672,37	25,27	9132,98	0,91	22239,63	2,22
13	50	4,5	0,15	383320,96	38,33	14944,42	1,49	32950,26	3,30
14	50	4,5	0,15	374701,25	37,47	14613,70	1,46	32149,49	3,21
17	50	6	0,1	546218,71	54,62	20048,32	2,00	46061,17	4,61
2	80	4,5	0,1	20393,96	2,04	20051,36	2,01	46184,30	4,62
9	80	4,5	0,2	-2852,77	-0,29	9841,70	0,98	22937,58	2,29
12	80	3	0,15	6732,58	0,67	13148,93	1,31	32522,92	3,25
16	80	6	0,15	6096,06	0,61	11850,02	1,19	31886,40	3,19

%10 NaCl çözeltisi olan yıkama suyuna PG'den transfer olan klorun eklenmesiyle birlikte Cl⁻ yüzdesi ortalama %30 civarındadır. 80 °C'de gerçekleştirilen deneylerin Cl⁻ miktarları beklenenden çok daha düşük seviyelerde ölçülmüştür. Bu durumun, cihazda kullanılan AN/CAT metodunda Cl⁻ için belirlenmiş derişim aralığının dışında Cl⁻ miktarının olması sebebiyle okuma değerlerinde cihaz kaynaklı gözlemlenen hata kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Başlangıç noktası düzeltmesi yapıldıktan sonra PG'den yıkama suyuna transfer olan en yüksek Ca²⁺ ve SO₄²⁻ derişimi sırasıyla %2,03 ve %4,82 olarak ölçülmüştür. Ca²⁺ ve SO₄²⁻ kayıpları, deniz suyu ile yapılan yıkama deneyinde sırasıyla ölçülen %0,45 ve %3,69 değerlerine göre daha yüksektir. %5 NaCl çözeltisi ile yapılan deneyde ise Ca²⁺ ve SO₄²⁻ kaybı sırasıyla %2,26 ve %3,91 olarak ölçülmüştür.

Derişimde gözlenen değişiklikler PG'nin çözünürlük miktarı ile de ilişkili olmakla birlikte, Box-Behnken deney tasarım matrisinde incelenen sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametrelerinin herhangi birinin başlıca etkisi gözlemlenmemiştir. %10 NaCl çözeltisi ile yıkama deneyi sonucunda PG yapısında önemli miktarda Ca^{2+} ve SO_4^{2-} kaybının gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri ile yapılan yıkama deneyleri sonucunda Ca^{2+} kaybı sırasıyla %0,45, %2,26 ve %2,03 olarak ölçülmüştür. SO_4^{2-} kaybı ise sırasıyla %3,69, %3,91 ve %4,82 olarak ölçülmüştür. Deniz suyunun kompleks bir tuz çözeltisi olduğu kabul edilirse, Ca^{2+} çözünürlüğü tekli tuz çözeltilerinde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. SO_4^{2-} çözünürlüğünde önemli bir değişiklik olmamakla birlikte, PG'nin yıkanması ile en yüksek %5'lik SO_4^{2-} kaybı olduğu gözlenmiştir.

Box-Behnken deney tasarım matrisine uygun şekilde gerçekleştirilen yıkama deneylerinde sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri incelenmiş olup, yıkama işlemi sonrası süzölüp kurutulan katı PG ve yıkama suları analiz edilmiştir. Çoklu analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, giderim oranına yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranının sıcaklık kadar etkisinin bulunmadığı gözlemlenmiştir.

4.3.5 Flor giderimi için optimum yıkama koşullarının belirlenmesi

Box- Behnken deney tasarım matrisinde parametreler belirlenmeden önce gerçekleştirilen literatür araştırması kapsamında, yıkama suyu çözeltisi türü, sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı faktörlerinin incelenmesine karar verilmiştir. Buna göre çözelti türü ultra saf su, deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileridir. Sıcaklık aralığı 20 °C – 80 °C aralığında ve yıkama süresi ile katı/sıvı (g/mL) oranı sırasıyla 3-6 saat ve 0,1-0,2 (g/mL) olarak belirlenmiştir. Çözelti türüne göre hazırlanan 4 farklı deney sisteminde Box-Behnken deney tasarım matrisi kapsamında belirlenmiş sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri ile çalışılmıştır. Sıcaklık faktörü 20-80 °C olmak üzere geniş bir aralık olarak belirlenmesine rağmen, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı için bu aralık biraz dar belirlenmiştir. Dolayısıyla, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı için belirlenmiş alt ve üst limit aralıklarında gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre

kayda değer bir farklılık gözlemlenememiştir. Yapılan deneylerin analiz sonuçlarına göre incelenen parametrelerde giderimin olduğu, fakat flor elementi dışında faktör- sonuç arasında anlamlı bir bağıntı kurulamadığı gözlemlenmiştir. Çalışma yapılan bütün çözeltilerdeki giderim oranları incelendiğinde, Box-Behnken deney tasarım matrisinde çalışılan çoklu parametreler içerisinde flor giderimi sonuçlarının sadece sıcaklığa bağlı olarak tutarlı değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple, flor gideriminin sıcaklığa ve çalışılan yıkama çözeltilerine bağlı olarak değişimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri içerisinde flor giderimi için optimum koşullar Design Expert yazılımı ile belirlenmiştir.

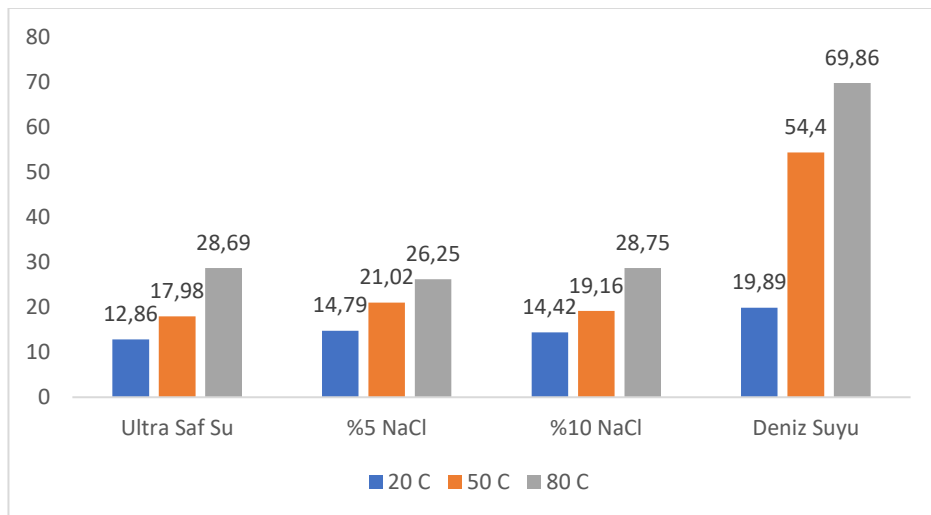
Ultra saf su, deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri ile Box-Behnken deney tasarım matrisinde belirlenmiş sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri ile gerçekleştirilen yıkama deneylerinde katı PG'den giderimi sağlanan flor miktarları Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19'a göre, flor giderimi sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde artış göstermektedir. Çözelti türü ve flor giderimi incelendiğinde ise, en düşük flor giderimi ultra saf suda gözlemlenmiş olup, bunu sırasıyla %5 NaCl, %10 NaCl ve deniz suyu çözeltileri izlemektedir.

Box- Behnken deney tasarım matrisinde 20 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. 20 °C'de gerçekleştirilen deneylerde, ultra saf su, %5 NaCl, %10 NaCl ve deniz suyu çözeltilerinde sırasıyla ortalama %12,86, %14,79, %14,42 ve %19,89 flor giderimi gerçekleştirilmiştir. 50 °C'de gerçekleştirilen deneylerde, ultra saf su, %5 NaCl, %10 NaCl ve deniz suyu çözeltilerinde sırasıyla ortalama %17,98, %21,02, %19,16 ve %54,4 flor giderimi gerçekleştirilmiştir. 80 °C'de gerçekleştirilen deneylerde ise, ultra saf su, %5 NaCl, %10 NaCl ve deniz suyu çözeltilerinde sırasıyla ortalama %28,69, %26,25, %28,75 ve %69,86 flor giderimi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa göre farklı yıkama çözeltilerinde gerçekleştirilen flor giderimi Şekil 4. 8'de verilmiştir.

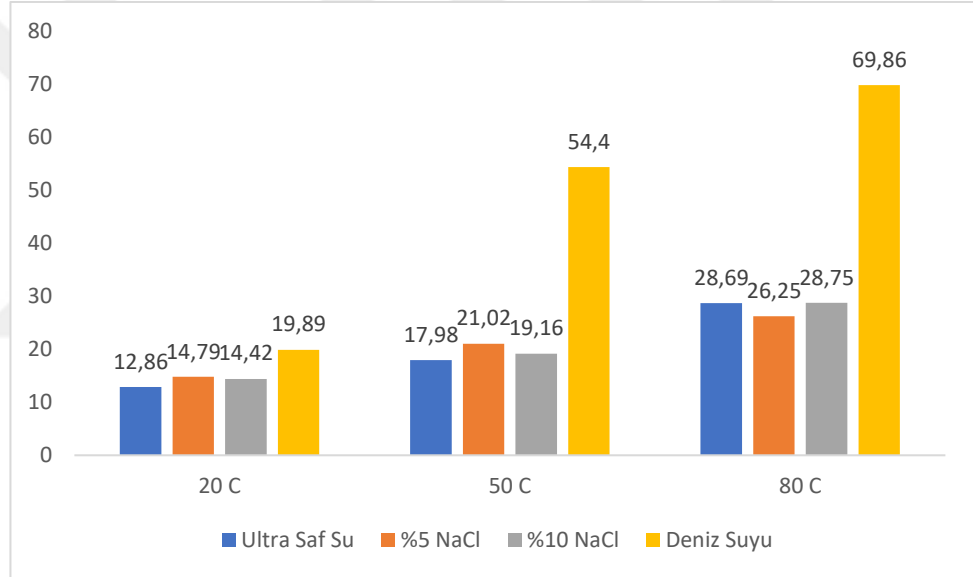
Çizelge 4.19 Yıkama çözeltilerinde flor giderim değerleri (%)

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s (g/mL) oranı	%F Giderimi			
				UPW	Deniz Suyu	%5 NaCl	%10 NaCl
4	20	6	0,15	13,44	22,08	14,58	15,00
7	20	4,5	0,2	13,44	22,29	13,33	14,38
8	20	3	0,15	12,60	18,33	14,17	13,73
15	20	4,5	0,1	11,98	16,88	17,08	14,58
1	50	3	0,2	16,88	55,00	16,67	20,42
3	50	4,5	0,15	17,92	54,17	19,17	17,92
5	50	3	0,1	15,63	50,83	17,92	18,33
6	50	4,5	0,15	17,92	57,08	20,00	17,50
10	50	4,5	0,15	18,13	NA	23,75	16,25
11	50	6	0,2	19,69	57,08	22,92	24,17
13	50	4,5	0,15	18,02	NA	21,67	20,83
14	50	4,5	0,15	19,38	55,42	23,33	18,33
17	50	6	0,1	18,33	51,25	23,75	18,75
2	80	4,5	0,1	21,77	65,42	25,42	28,33
9	80	4,5	0,2	22,92	70,00	27,50	29,17
12	80	3	0,15	22,40	74,17	26,25	30,42
16	80	6	0,15	47,71	NA	25,83	27,08



Şekil 4.8 Farklı yıkama çözeltilerinde sıcaklığa göre flor giderimi (%)

Box-Behnken deney tasarım matrisinde ultra saf su, %5 NaCl, %10 NaCl ve deniz suyu çözeltileri ile çalışılmıştır. Ultra saf su ile gerçekleştirilen deneylerde 20 °C, 50 °C ve 80 °C’de sırasıyla ortalama %12,86, %17,98 ve %28,69 flor giderimi gerçekleştirilmiştir. %5 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde 20 °C, 50 °C ve 80 °C’de sırasıyla ortalama %14,79, %21,02 ve %26,25 flor giderimi gerçekleştirilmiştir. %10 NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde 20 °C, 50 °C ve 80 °C’de sırasıyla ortalama %14,42, %19,16 ve %28,75 flor giderimi gerçekleştirilmiştir. Deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylerde ise 20 °C, 50 °C ve 80 °C’de sırasıyla ortalama %19,89, %54,4 ve %69,86 flor giderimi gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye göre farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen flor giderimi Şekil 4.9’da verilmiştir.

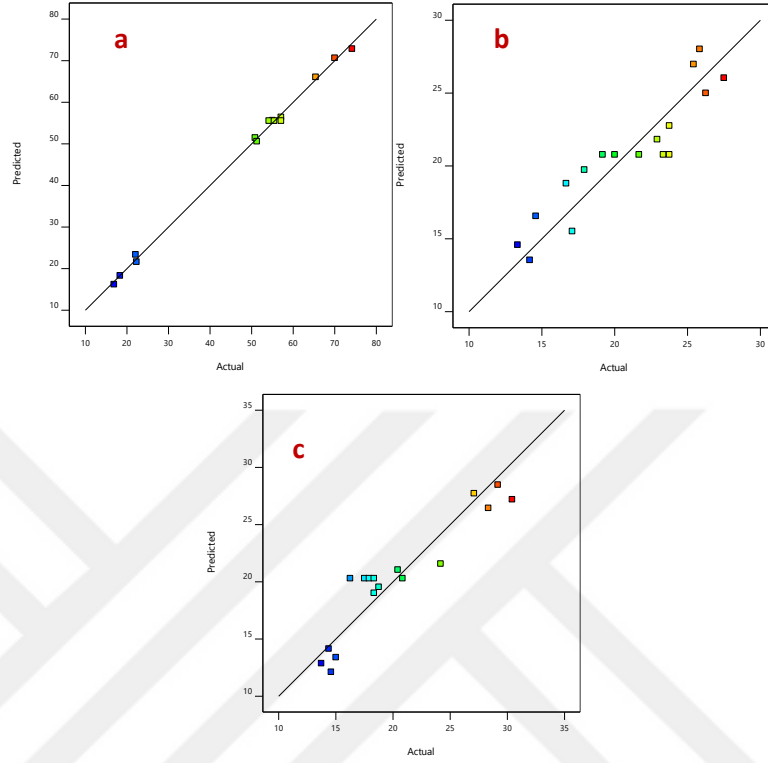


Şekil 4.9 Farklı sıcaklıklarda yıkama çözeltisine göre flor giderimi (%)

%5 ve %10 NaCl çözeltileri tek tuzlu sistem, deniz suyu ise kompleks tuz sistemi olarak kabul edildiğinde, flor gideriminin kompleks tuz çözeltisinde daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Flor gideriminde etkili olan bir diğer parametre ise sıcaklıktır ve sıcaklıkta gözlemlenen artışla birlikte flor gideriminde de artış gözlemlenmektedir.

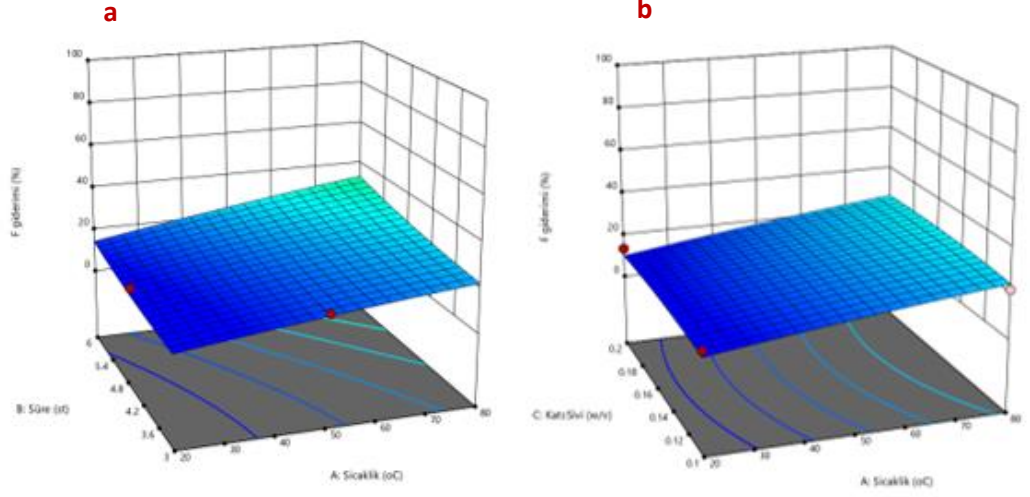
Ultra saf su, deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri ile gerçekleştirilen yıkama deneyi sonuçlarının Design Expert yazılımı ile gerçekleştirilen analiz sonuçlarının beklenen ve gerçek yanıt eğrileri Şekil 4.10’da verilmiştir. Eğrilerde elde edilen R^2 değeri en yüksek deniz suyu ile yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen yanıtlarda 0,9978

olarak elde edilmiştir. %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen R^2 değerleri ise sırasıyla 0,8532 ve 0,8632'dir.

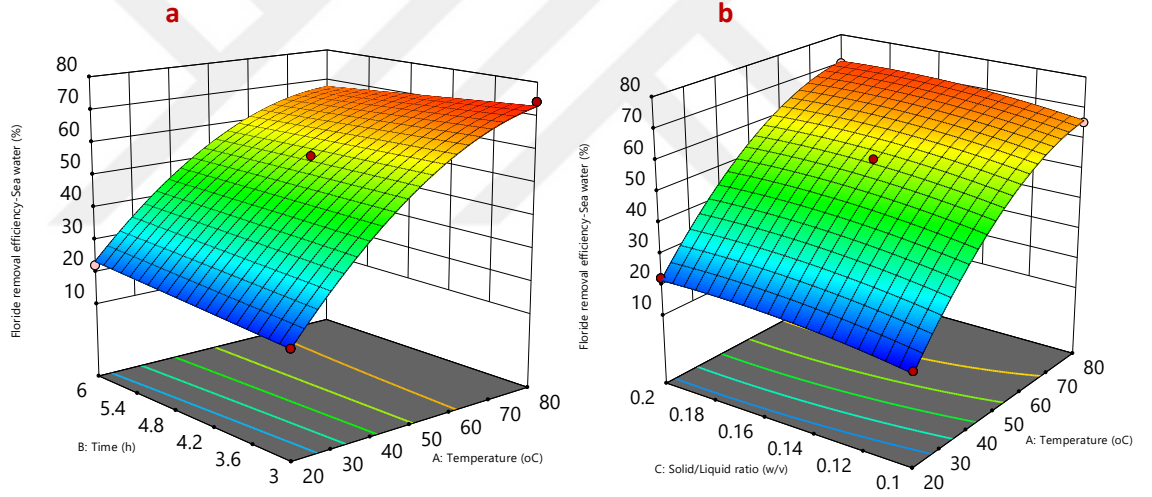


Şekil 4.10 Flor giderimi çalışmalarında beklenen yanıt ve gerçek yanıt eğrisi ((a) deniz suyu, (b) 5 % NaCl, ve (c) 10 % NaCl çözeltileri)

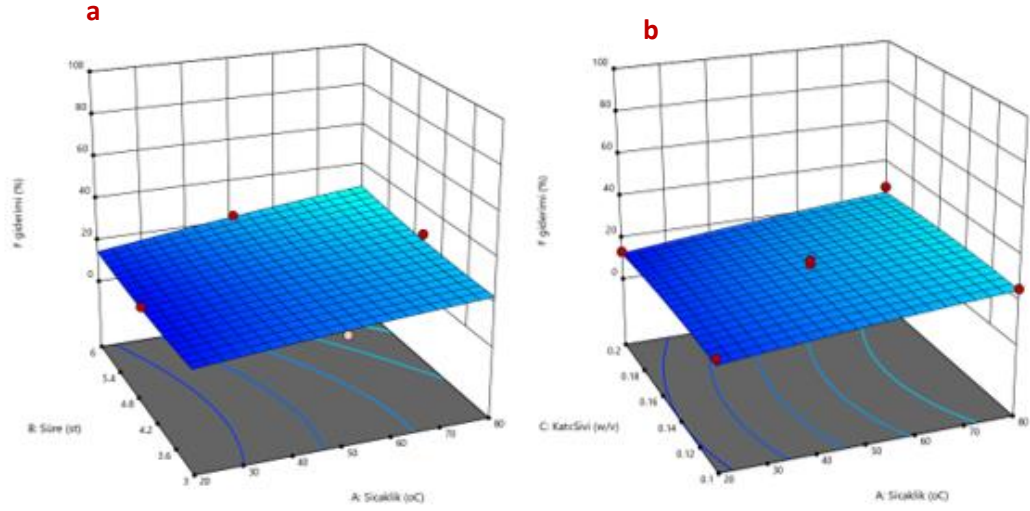
Sıcaklık, zaman ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri arası etkileşimlerini gösteren yanıt- yüzey grafikleri sırasıyla Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'te verilmiştir. Deniz suyu, %5 NaCl ve %10 NaCl çözeltileri için ANOVA analizleri Ek-VII'de verilmiştir.



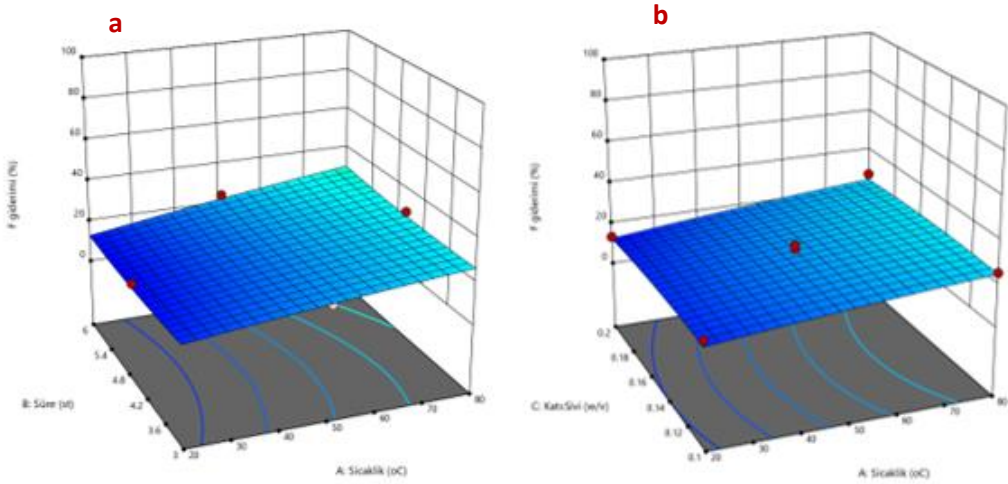
Şekil 4.11 Ultra saf su ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiği ((a. T-t, b. T- k/s (g/mL) oranı etkileşimleri))



Şekil 4.12 Deniz suyu ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiği ((a. T-t, b. /-k/s(g/mL) oranı etkileşimleri))



Şekil 4.13 %5 NaCl çözeltisi ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiği ((a. T-t, b. T-k/s (g/mL) oranı etkileşimleri))



Şekil 4.14 %10 NaCl çözeltisi ile flor giderimi yanıt-yüzey grafiği ((a. T-t , b. T-k/s(g/mL) oranı etkileşimleri))

Sıcaklık- yıkama süresi ve sıcaklık- katı/sıvı (g/mL) oranı faktörlerinin ikili etkileşimlerinin incelendiği yüzey grafiklerine göre, deniz suyu ile gerçekleştirilen yıkama deneyinde flor gideriminin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Design Expert yazılımı ile flor giderimi açısından optimum koşullar 80 °C sıcaklık, 3 saat yıkama süresi ve 0,174 katı/sıvı (g/mL) oranı olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen yıkama işlemi sonucunda %73,31 oranında flor gideriminin gerçekleşeceği Design Expert yazılımı tarafından belirlenmiştir.

4.3.6 Flor giderimi için belirlenmiş optimum koşulların deneysel doğrulama çalışması

Sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri içerisinde flor giderimi için optimum koşullar Design Expert yazılımı ile belirlenmiştir. Buna göre, deniz suyu ile gerçekleştirilen 80 °C sıcaklık, 3 saat yıkama süresi ve 0,174 katı/sıvı (g/mL) oranı koşullarında gerçekleştirilen yıkama deneyinde %73,31 oranında flor gideriminin sağlanacağı Design Expert yazılımı ile belirlenmiştir.

Flor giderimi açısından Design Expert yazılımı tarafından belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirilen deneysel doğrulama çalışmalarında 4 paralel numune ile çalışılmıştır. Yıkama işleminden sonra yıkama suyuna transfer olan flor miktarı UV spektrofotometre ile ölçülmüş ve yıkanmamış PG içerisinde bulunan 96 ppm flor miktarına göre giderim yüzdesi hesaplanmıştır. Çalışmanın sonucu Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20 Flor giderimi deneysel doğrulama çalışması

Numune	Yıkama suyuna transfer olan flor	% Giderim
1	72,8	67,91
2	75,6	70,83
3	76,8	72,08
4	75,2	70,41
Ortalama		70,30

Box-Behnken deney tasarım matrisine göre hazırlanan deneysel çalışmalar sonucunda Design Expert yazılımı tarafından belirlenmiş olan optimum koşullarda gerçekleştirilmiş olan deneylerde %70,30 oranında flor giderimi gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda yazılım tarafından belirlenmiş olan giderim %73,31 olup, deneysel doğrulama çalışması ile yazılım tarafından belirlenen giderim miktarı (%) arasında %3’lük fark bulunmaktadır ve %95 güven aralığı içerisinde.

4.4 PG'den AS ve HAP Üretimi Çalışmaları

Deneyssel metodoloji planı ve reaksiyon çalışmalarında faktör aralıkları 3 farklı (1/5, 1/7,5 ve 1/10) k/s (g/mL) oranı, 3 farklı pH koşulu (pH 9, 10 ve 11) olarak belirlenmiştir. PG'nin reaksiyon çalışmalarındaki etkinliğini gözlemlemek amacıyla, yapısında farklı mol oranlarında kristal su bulunduran jips (anhidrit, hemihidrat ve dihidrat) ile kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, çalışmanın ilk aşamalarında 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranında deneyssel çalışmalar kapsamında anhidrit, hemihidrat, dihidrat (ticari jips ürünü) ve örnekleme yapılan harman PG numunesinin kaba elekten geçirilmiş (partikül boyutu <10 mm) ve partikül boyutu <125 µm olan PG numunesinin reaksiyon etkinliği yorumlanmıştır. Ürün karakterizasyonu sonuçlarına göre 1/10 k/s (g/mL) oranında reaksiyon veriminin daha yüksek olması sebebiyle, olası ölçek büyütme çalışmalarında prosesin su tüketimini düşürmek amacıyla 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranının orta noktası olan 1/7,5 k/s (g/mL) oranında örnekleme yapılan harman PG numunesinin kaba elekten geçirilmiş (partikül boyutu <10 mm) ve partikül boyutu <125 µm olan PG numunesi ile reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar Bölüm 3.3.1-3.3.4'te anlatılan metodoloji doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

Bulgular ve tartışma bölümü alt başlıklarında sırasıyla 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) deneyleri ayrı ayrı yorumlandıktan sonra, k/s (g/mL) oranı ve pH bazında belirlenmiş olan optimum reaksiyon koşullarında ön saflaştırma işleminden geçirilmiş PG numunesi ile AS ve HAP üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, deniz suyu ile 80 °C sıcaklık, 3 saat yıkama süresi ve 0,174 katı/sıvı (g/mL) oranı koşullarında gerçekleştirilen yıkama deneyinde %70,30 oranında flor giderimi sağlanan partikül boyutu <125 µm olan PG numunesi ile çalışılmıştır.

Reaksiyon çalışmalarında, elde edilen AS kristali miktarını arttırmaya yönelik kristalizasyon katkısı deneyleri de, yine k/s (g/mL) oranı ve pH bazında belirlenmiş olan optimum reaksiyon koşullarında filtratın kütlege %2, %4 ve %6 oranında H₂SO₄ eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Proseste üretilen HAP ürününün porselen endüstrisinde kullanımına yönelik numune üretimi amacıyla ölçek büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen numune kemik porseleni üretiminde kullanım testi amacıyla ticari bir firmaya test için gönderilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen AS ve HAP ürünleri ayrı yorumlanmıştır. Deneysel metodoloji kapsamında farklı k/s (g/mL) oranı, pH ve partikül boyutu parametrelerine ek olarak, PG'nin saflaştırma işleminin ve kristalizasyon katkısı kullanımının reaksiyon verimine ve ürün kalitesine etkisi çalışmaları tamamlanıp bütüncül yorumlarını takiben, optimum proses koşulları belirlenmiştir. Belirlenmiş olan koşullarda filtratın geri beslenmesi veya çekirdek kristalizasyonu gibi proses iyileştirme çalışmaları tamamlanmıştır. Reaksiyon çalışmalarında belirlenmiş olan optimum proses koşullarında elde edilen AS ürünlerinin yönetmelik bazında incelemesi yapılmış, HAP ürünlerinin kemik porseleni üretiminde kullanılabilirliği değerlendirilmiş ve belirlenmiş olan optimum reaksiyon koşullarında hammadde birim maliyet analizi tamamlanmıştır.

4.4.1 1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmaları

1/5 k/s (g/mL) oranı çalışmalarında kalsiyum-sülfat kaynağı olarak hemihidrat jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ticari jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve partikül boyutu $<125\mu\text{m}$ 'ye elenmiş harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Anhidrit jips (CaSO_4) ile akışkan bir süspansiyon oluşturulamamış ve dolayısıyla etkili bir karıştırma gerçekleştirilememiştir. Jips ve su karışımına H_3PO_4 eklenmesi ile köpürme meydana gelmiş ve sonraki süreçte topaklanmaların olduğu gözlemlenmiştir. Meydana gelen Şekil 4.15'te gösterilmiş olup, 1/5 k/s (g/mL) oranında anhidrit jips ile deney gerçekleştirilememiştir.



Şekil 4.15 Anhidrit jips (CaSO_4) ile hazırlanan reaksiyon karışımı ((a) H_3PO_4 eklemesi sonrası, (b) Topaklaşmaların oluşumu)

4.4.1.1 Optimum reaksiyon pH'ının belirlenmesi

Reaksiyonda, NH_4OH hem üretilen AS ürününün azot kaynağı, hem de HAP kristallerinin çökmesi için gerekli olan alkali ortamın sağlanması için kullanılmaktadır. Reaksiyonun gerçekleştiği optimum pH'ın belirlenmesi hammadde maliyetini de optimize etmek açısından önem taşımaktadır. Bu sebeple reaksiyon öncesi jips+ ultra saf su karışımı pH'ı, H_3PO_4 eklemesi sonrası pH, istenen pH aralığına ulaşmak için reaksiyon ortamına eklenen NH_4OH miktarı (pH 9, 10 ve 11) ve reaksiyon bitiminde pH ölçümü yapılmıştır. Bu kapsamda, k/s (g/mL) oranı 1/5 olacak şekilde hemihidrat jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ticari jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve partikül boyutu $<125\mu\text{m}$ 'ye elenmiş harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak ultra saf su ile karışımları hazırlanmıştır. %21'lik NH_4OH eklenerek pH istenen değere getirilmiş (9, 10 ve 11) ve reaksiyon sonrası da pH ölçülmüştür. Elde edilen AS ürününün

karakterizasyon sonuçları ile reaksiyon pH'ının stabilitesi de optimum pH değerini belirlemek için yorumlanmıştır. Değerler Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri (1/5 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		Reaksiyon öncesi pH	H ₃ PO ₄ eklemesi sonrası pH	İstenen pH için eklenen NH ₄ OH (ml)	Reaksiyon sonrası pH
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	11-12	3	2-3	6-7
	pH:10	12	3	5	7
	pH:11	12	3	8	10
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	4-5	1	7	6-7
	pH:10	6	1	9	7
	pH:11	5-6	1	11	11
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	5-6	1	6	6-7
	pH:10	5-6	1	9	8
	pH:11	6	1	11	10-11
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	5-6	1	6	6-7
	pH:10	5-6	1	7	7
	pH:11	5-6	1	11	10-11

Çizelge 4.21 incelendiğinde, hemihidrat jipsin sulu çözeltisinin daha bazik olduğu (pH 11-12), dihidrat yapıdaki jipsin ise daha düşük pH'a sahip olduğu (pH 4-6) gözlemlenmektedir. Hemihidrat jipsin pH'ı yüksek olması sebebiyle, H₃PO₄ eklemesi sonrası pH değerinde diğer jips kaynaklarında gözlemlendiği kadar fazla düşüş olmamıştır, dolayısıyla reaksiyonun gerçekleştirileceği istenen pH aralığına ulaşmak için eklenmesi gereken NH₄OH miktarı daha düşüktür.

Bütün jips kaynaklarında pH 9 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sonrası pH 6-7 aralığına düşmüştür. Reaksiyon ortamındaki pH değerinde stabilitenin sağlanamaması, pH 9 olması için eklenen NH₄OH'ın tüketildiğini göstermekte olup, yine eklenen miktarın AS üretimi için yeterli azotu sağlayamayacağını göstermektedir.

Bütün jips kaynaklarında pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sonrası pH 7-8 aralığına düşmüştür. pH 9 koşulunda gözlemlendiği gibi bu durumda da,

pH 10 koşulları optimum azot miktarını sağlayacak azotu sağlayamamakta ve reaksiyon bitiminde pH stabilitesi gözlemlenmemektedir. pH 10 olması için ortama eklenen NH_4OH 'ın AS üretimi için yeterli azotu sağlayamayacağını göstermektedir. Bu hipotez, Dumas metodu ve IC analizleri ile de kontrol edilerek teyit edilmiş olup, AS ürününde olması gereken kütlece %21'lik azot miktarına ulaşamadığı gözlemlenmiştir. pH 9 ve pH 10 koşulları için eklenen NH_4OH miktarının kütlece %21'lik azot miktarına ulaşmak için yeterli olmadığı hipotezi Dumas metodu ve IC analizleri ile de kontrol edilerek teyit edilmiş olup, AS ürününde olması gereken kütlece %21'lik azot miktarına ulaşamadığı gözlemlenmiştir.

Bütün jips kaynaklarında pH 11 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sonrası pH 10-11 arası olarak ölçülmüştür. Reaksiyon öncesi ve sonrasında pH stabilitesinin diğer pH'larda gerçekleştirilen deneylere göre sağlanabiliyor olması, sentezlenmiş olan AS numunelerinin azot içeriklerine göre k/s (g/mL) 1/5 deney setinde optimum pH'nın 11 olabileceğini göstermektedir. AS numunelerinde azot içeriklerine göre k/s (g/mL) 1/5 koşulları için optimum pH belirlenmiş olacaktır.

4.4.1.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi

Elde edilen AS numunelerinin toplam azot miktarları Çizelge 4.22'de verilmiştir. Toplam azot analizi, Dumas Metodu esasına bağlı olarak çalışan LECO cihazı (LECO FP 528) ile gerçekleştirilmiştir. Dumas Metodu, toplam azot analizinin yapıldığı bir diğer metot olan Kjeldahl metoduna göre daha hızlı olması sebebiyle endüstriyel ölçekteki analiz süreçlerinde daha fazla tercih edilen bir metottur (Saint-Denis ve Goupy, 2004).

Çizelge 4.22, reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS numunelerinin toplam azot içeriklerini göstermektedir.

Çizelge 4.22 Toplam azot analizi sonuçları (1/5 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		% N (Dumas Metodu)
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	18,4
	pH:10	18,44
	pH:11	20,05
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	21,17
	pH:10	20,1
	pH:11	20
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	19,56
	pH:10	20,3
	pH:11	20,44
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	20,33
	pH:10	20,45
	pH:11	20,56
Saf AS (Sigma Aldrich)		21,224

Çizelge 4.22'ye göre, hemihidrat jips ile pH 9 ve pH 10'da gerçekleştirilen çalışmalarda AS ürünüde olması gereken kütlece %21 azot miktarı kriterine ulaşamadığı gözlemlenmektedir. Fakat, jips kaynağının dihidrat yapıda olduğu diğer çalışmalarda pH 9,10 ve 11'de gerçekleştirilen çalışmalarda kayda değer bir farklılık olmadığı, fakat kütlece %21'lik azot içeriği kriterine en yakın sonuçların pH 11'de gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen AS numuneleri ile yaklaşıldığı gözlemlenmektedir. Saf AS ürünü (Sigma Aldrich) de kontrol amaçlı analiz edilmiş, kütlece azot içeriği %21,224 olarak belirlenmiştir.

Toplam azot içeriği analizleri sonuçlarına göre pH 10 ve 11'de gerçekleştirilen çalışmalarda ortama eklenen NH₄OH çözeltisinin kütlece %21 azot kriterini yaklaşık olarak sağlayabildiği yorumu yapılabilmektedir. Fakat, AS ürünü özelinde azot kadar kütlece sülfat içeriği de ayrı bir kriter olduğu için, numunelerin SO₄²⁻ içerikleri ile optimum pH belirlenecektir.

4.4.1.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO_4^{2-} analizi

Dumas metodu sonuçlarına göre pH 10 ve pH 11’de gerçekleştirilen çalışmalarda AS ürününde olması gereken kütlece %21 azot kriterinin yaklaşık olarak sağlanabildiği gözlemlenmektedir. Fakat, toplam azot analizine göre pH 11’de yapılan çalışmalarda elde edilen AS ürünlerinin kütlece azot içeriğinin daha fazla olduğu gözlemlenmektedir. Bu sebeple, pH 11’de gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen numunelerin SO_4^{2-} içeriklerinin belirlenmesi, aynı zamanda IC analizi sonuçlarının doğrulamasının yapılabilmesi amacıyla pH 11’de elde edilen AS numunelerinde gravimetrik sülfat analizi yapılmıştır.

Analiz, ISO 9280:1990 standardına göre, numune içerisindeki sülfatın asidik ortamda BaSO_4 şeklinde çöktürülmesi olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Çizelge 4.23’te gösterilmiştir:

Çizelge 4.23 Gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçları (1/5 k/s (g/mL) oranı, pH 11)

Hammadde	Grv. SO_4^{2-} (%)	S (%)
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (hemihidrat)	67,81	22,6
Ticari jips (dihidrat)	65,24	21,75
PG/ Harman (dihidrat)	65,1	21,7
PG/ Harman, <125 μm (dihidrat)	69,04	23,01
Saf AS (Sigma Aldrich)	72,013	24

AS, teorik olarak kütlece %72,72 SO_4 ’ten oluşmaktadır. Çizelge 4.23’e göre, saf AS numunesi ile gerçekleştirilen gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonucuna göre, numunenin kütlece %72,013 oranında SO_4^{2-} ’ten oluştuğu gözlemlenmektedir. Farklı jips kaynakları ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçlarına göre, %72,72’lik kriterin sağlanamadığı, numunelerin SO_4^{2-} içeriklerinin %65-69 oranında değişkenlik gösterdiği gözlemlenmektedir. Numunelerin kütlece SO_4^{2-} içerikleri ile kükürt içeriği dönüşümü de yapılmıştır ve AS numunelerindeki kükürt içeriğinin ise kütlece %21-23 arasında bulunduğu gözlemlenmektedir.

AS numunelerinde SO_4^{2-} içeriği açısından kriterin sağlanamaması, reaksiyonda kullanılan jips kaynağında yeteri kadar dönüşümün gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu durum

AS numunelerinin IC analizlerinde çoğu numunede %P₂O₅ içeriğinin de bulunması ile de doğrulanmaktadır.

4.4.1.4 IC analizi, ürün saflığı ve reaksiyon verimi hesaplamaları

IC analizi ile AS numunelerindeki NH₄⁺, NH₄⁺ azotu ve SO₄²⁻ içerikleri belirlenmiştir. Referans olarak saf AS numunesi (Sigma Aldrich) ile analiz sonuçlarının doğrulaması yapılmıştır. AS ürünlerinin saflığı, teorik AS numunesinde bulunması gereken kütleye %27,27 NH₄⁺ ve %72,72 SO₄²⁻ içeriği temel alınarak elde edilen AS numunelerindeki NH₄⁺ ve SO₄²⁻ içeriklerine göre belirlenmiştir. Saflık hesabı yapılan numunelerde, reaksiyon bitiminde sıvı fazın buharlaştırılarak kristalizasyonu ile elde edilen katı AS ürünüdeki net AS miktarı hesaplanmış, reaksiyon stokiometrisine göre üretilmesi gereken katı AS miktarı ile oranı hesaplanarak reaksiyon verimi belirlenmiştir. IC analizi sonuçları ve hesaplanan ürün saflığı sonuçları Çizelge 4.24'te verilmiştir:

Çizelge 4.24 IC analizi sonuçları (1/5 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		% SO ₄ ²⁻	% S	% NH ₄ ⁺	% NH ₄ -N	% P ₂ O ₅	Saflık (Teorik)
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	66,853	22,284	25,444	19,76	1,79	91,93
	pH:10	65,086	21,695	24,901	19,335	2,69	89,50
	pH:11	68,097	22,699	26,777	20,79	(-)	93,64
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	56,719	18,906	22,422	17,41	2,75	78,00
	pH:10	66,748	22,249	26,313	20,43	1,95	91,79
	pH:11	66,8	22,267	25,99	20,18	(-)	91,86
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	52,52	17,507	21,633	16,8	4,095	72,22
	pH:10	66,309	22,103	26,087	20,255	1,54	91,18
	pH:11	66,836	22,279	26,371	20,475	(-)	91,91
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	57,544	19,181	23,885	18,55	4,45	79,13
	pH:10	54,476	18,159	22,919	17,795	4,36	74,91
	pH:11	68,393	22,798	26,71	20,74	(-)	94,05
Saf AS (Sigma Aldrich)		72,013	24,004	27,429	21,3	(-)	101,57

IC ile numunelerdeki SO_4^{2-} , NH_4^+ ve amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$) belirlenmektedir. SO_4^{2-} miktarına göre kükürt hesaplaması yapılarak numunelerdeki %S hesaplanmıştır. AS ürünü kütlece %27,27 NH_4^+ (%21 N) ve %72,72 SO_4^{2-} (%24 S)'ten oluşmaktadır. Farklı jips kaynakları ile pH 9,10 ve 11'de gerçekleştirilen deneylerin analiz sonuçlarına göre k/s (g/mL) oranı 1/5 olan deneylerde elde edilen AS numunelerinde kütlece azot ve kükürt içeriğinin sağlanamadığı gözlemlenmektedir. Kütlece SO_4^{2-} ve NH_4^+ içeriklerinin teorik AS ürünündeki oranına göre kıyaslanarak hesaplanan saflık analizine göre ise, elde edilen AS ürünlerinin saflığının %72-94 oranında değişkenlik gösterdiği gözlemlenmektedir. AS numunelerinde olması gereken %21 N (%27,27 NH_4^+) ve %24 S (%72,72 SO_4^{2-}) miktarlarının da olması gerekenden az olduğu hem IC sonuçları ile hem de önceden gerçekleştirilen Dumas metodu ve gravimetrik sülfat analizleri ile doğrulanmaktadır. IC analizi sonuçlarına göre, AS ürününde olması gereken azot ve kükürt miktarlarının en fazla pH 11'de gerçekleştirilen deney numunelerinde olduğu gözlemlenmektedir. Yine pH 11'de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ürünlerinde saflık saha fazladır.

K/s (g/mL) oranı 1/5 olan deneylerde AS ürünü kalite kriteri olan kütlece azot ve kükürt miktarının sağlanamadığı gözlemlenmiştir. Numunelerin saflık değerlerine göre reaksiyon verimi sonuçları ise Çizelge 4.25'te verilmiştir. Deneyler, 0,05 mol jips baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu durumda, 0,05 mol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 7,25 g, 0,05 mol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ise 8,6 g'dır. Stokiyometriye göre, %100 reaksiyon verimi durumunda 0,05 mol AS (6,6 g AS) üretilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.25'e göre, buharlaştırarak kristalizasyon işlemi sonucu elde edilen AS ürünlerindeki saf AS miktarı IC analizi sonucuna göre belirlenen ürün saflığına göre hesaplanmıştır. Net AS ürünü miktarı ise, %100 reaksiyon verimi durumunda reaksiyon stokiyometrisine göre elde edilmesi gereken AS miktarına göre oranlanarak reaksiyon verimi hesaplanmıştır. Buna göre, hemihidrat yapıdaki jips ile %9-14 oranında reaksiyon verimi elde edilmiştir. Dihidrat yapıdaki jips ile elde edilen reaksiyon verimi ise %23-39 oranında değişkenlik göstermektedir.

Çizelge 4.25 Reaksiyon verimi hesabı (1/5 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		Reaksiyona giren PG (g)	Reaksiyon Sonrası Katı Ürün (g)	IC Safılık Analizi (%)	Net AS (g)	Stokiyometrik AS (g)	Reaksiyon Verimi (%)
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	7,253	0,679	91,93	0,624	6,6	9,458
	pH:10	7,254	0,841	89,50	0,753		11,405
	pH:11	7,256	1,02	93,64	0,955		14,472
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	8,64	1,971	78,00	1,537	6,6	23,293
	pH:10	8,614	2,285	91,79	2,097		31,778
	pH:11	8,634	2,128	91,86	1,955		29,618
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	8,629	2,846	72,22	2,055	6,6	31,143
	pH:10	8,67	2,86	91,18	2,608		39,513
	pH:11	8,632	2,84	91,91	2,610		39,549
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	8,647	2,702	79,13	2,138	6,6	32,396
	pH:10	8,625	2,424	74,91	1,816		27,513
	pH:11	8,654	2,424	94,05	2,280		34,542

pH 9 ve 10'da yapılan deneylerin sonuçlarında %1,8-4,45 arasında P₂O₅ içeriğinin bulunuyor olması, jips dönüşümünün tam olarak gerçekleşmediğini ve P₂O₅ yapısının AS ürünüde safsızlığa sebep olduğunu göstermektedir.

Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi numunelerinin sonuçlarına göre, partikül boyutunun azalması reaksiyon veriminde kayda değer bir değişikliğe sebep olmamıştır.

4.4.1.5 Dumas metodu, gravimetrik SO₄²⁻ analizi ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Dumas metodu sonuçları ile IC analizlerinden elde edilen amonyum azotu (NH₄_N), gravimetrik SO₄²⁻ analizi ile IC analizlerinden elde edilen SO₄²⁻ içerikleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.26 ve 4.27 azot ve sülfat içeriklerinin karşılaştırma sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.26 Dumas metodu ve IC (NH₄_N) sonuçlarının karşılaştırılması
(1/5 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		% N (Dumas Metodu)	% NH ₄ _N (IC)
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	18,4	19,8
	pH:10	18,44	19,3
	pH:11	20,05	20,8
Ticari jips (CaSO ₄ .2H ₂ O)	pH:9	21,17	17,4
	pH:10	20,1	20,4
	pH:11	20	20,2
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	19,56	16,8
	pH:10	20,3	20,3
	pH:11	20,44	20,5
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	20,33	18,6
	pH:10	20,45	17,8
	pH:11	20,56	20,7

Çizelge 4.26, Dumas metodu ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde, pH 9 ve 10'da gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin azot içeriklerinde ufak tutarsızlıkların olduğu, fakat pH 11'de gerçekleştirilen deney deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin azot içeriklerinin büyük oranda tutarlı olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.27 Gravimetrik SO₄²⁻ ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması
(1/5 k/s (g/mL) oranı, pH 11)

Hammadde	Grv. SO ₄ ²⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%) (IC)
CaSO ₄ (hemihidrat)	67,81	68,09
Ticari jips (dihidrat)	65,24	66,8
PG/ Harman (dihidrat)	65,1	66,84
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	69,04	68,40

Çizelge 4.27, pH 11'de gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin gravimetrik SO₄²⁻ ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Her iki analiz sonuçları tutarlılık göstermektedir.

4.4.2 1/7,5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmaları

1/7,5 k/s (g/mL) oranı deneyleri kronolojik olarak 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranı deneylerinden sonra gerçekleştirilmiştir. Önceki denemelerde farklı jips kaynakları ile gerçekleştirilen AS üretimi çalışmalarında saf CaSO_4 (anhidrit), hemihidrat CaSO_4 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) ve model PG numunesi (harman ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ harman PG numunesi) kullanılmış olup, reaksiyon verimi ve kütlece dönüşüm açısından model PG numunesinin daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple, orta nokta olarak belirlenen k/s (g/mL) oranı 1/7,5 deneylerinde hammadde olarak, harman PG numunesi ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ 'ye düşürülmüş harman PG numunesi kullanılmış, reaksiyon verimi, kütlece dönüşüm ve AS ürünü analiz sonuçlarına göre optimum pH koşulu belirlenmiştir.

4.4.2.1 Optimum reaksiyon pH'nın belirlenmesi

Harman PG ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ PG numunesi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında reaksiyon öncesi jips- ultra saf su karışımı pH'ı, H_3PO_4 eklemesi sonrası pH, istenen pH aralığına ulaşmak için reaksiyon ortamına eklenen NH_4OH miktarı (pH 9, 10 ve 11) ve reaksiyon bitiminde pH ölçümü yapılmıştır. Harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ 'ye elenmiş harman PG numunesi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak k/s (g/mL) oranı 1/7,5 olacak şekilde ultra saf su ile süspansiyonlar hazırlanmıştır. %21'lik NH_4OH eklenerek pH istenen değere getirilmiş (9, 10 ve 11) ve reaksiyon sonrası da pH stabilitesi ölçülmüştür. Elde edilen AS ürününün karakterizasyon sonuçları ile reaksiyon pH'nın stabilitesi de optimum pH değerini belirlemek için yorumlanmıştır. Değerler Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28'e göre harman PG ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ olan harman PG numunesinin 1/7,5 k/s (g/mL) oranında ultra saf su ile hazırlanmış olan süspansiyonların pH değeri 6'dır. PG/ultra saf su ortamına H_3PO_4 eklemesi ile pH'ta kuvvetli asidik olacak şekilde düşüş gözlemlenmiş, reaksiyonun istenen pH'ta gerçekleşmesi için ortama %21'lik NH_3 çözeltisi ilavesi ile tekrar alkali koşullara (pH 9, 10 veya 11) getirilmiştir. İstenen pH değeri arttıkça %21'lik NH_3 çözeltisi tüketimi de artış göstermektedir.

Çizelge 4.28 Reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		Reaksiyon öncesi pH	H ₃ PO ₄ eklemesi sonrası pH	İstenen pH için eklenen NH ₃ (ml)	Reaksiyon sonrası pH
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	5-6	1	7	6
	pH:10	6	1	9	10
	pH:11	6	1	11	11
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	6	1	7	7
	pH:10	6	1	9	9
	pH:11	6	1	12	10

pH 9 koşullarında gerçekleştirilmiş deneylerde reaksiyon sonrası stabilitenin sağlanamadığı ve pH'ın 7'ye düştüğü gözlemlenmektedir. Reaksiyon ortamındaki pH değerinde stabilitenin sağlanamaması, pH'ın 9 olması için eklenen NH₄OH'ın tüketildiğini göstermekte olup, yine eklenen miktarın AS üretimi için yeterli azotu sağlayamayacağını göstermektedir.

pH 10 ve pH 11 koşullarında ise harman PG numunesi kullanılarak gerçekleştirilen tepkime sonunda pH'ta stabilitenin sağlandığı, partikül boyutu <125µm olan harman PG numunesi kullanılan reaksiyon sonunda ise pH'ta az bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. 1/7,5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde AS ürünün içeriği açısından yeterli azot ve kükürt içeriğinin sağlanabildiği en düşük pH değeri IC, toplam azot ve gravimetrik SO₄²⁻ analizleri ile belirlenmiştir.

4.4.2.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi

Elde edilen AS numunelerinin toplam azot miktarları Çizelge 4.29'da verilmiştir. Toplam azot analizi, Dumas Metodu esasına bağlı olarak çalışan LECO (LECO FP 528) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.29 Toplam azot analizi sonuçları (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		%N (Dumas Metodu)
PG/ Harman (dihidrat)	pH: 9	19,724
	pH: 10	20,653
	pH: 11	20,669
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH: 9	19,428
	pH: 10	21
	pH: 11	20,967
Saf AS (Sigma Aldrich)		21,224

Çizelge 4.29'a göre, pH 9 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde AS ürününde olması gereken kütleye %21 azot miktarı kriterine ulaşamadığı gözlemlenmektedir. Fakat, pH 10 ve 11 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde %21'lik azot içeriği kriterinin büyük ölçüde sağlanabildiği gözlemlenmektedir. Fakat, AS ürünü özelinde azot kadar kütleye sülfat içeriği de ayrı bir kriter olduğu için, numunelerin SO_4^{2-} içerikleri de değerlendirilerek optimum pH belirlenmiştir.

4.4.2.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO_4^{2-} analizi

Dumas metodu sonuçlarına göre pH 10 ve 11'de gerçekleştirilen çalışmalarda AS ürününde olması gereken kütleye %21 azot kriterinin büyük ölçüde sağlanabildiği gözlemlenmektedir. Fakat, toplam azot analizine göre pH 10'da yapılan çalışmalarda elde edilen AS ürünlerinin kütleye azot içeriğinin sağlanabildiği ve pH 10 koşulunu sağlayabilmek için daha az hammadde tüketimi (%21'lik NH_4OH) gerçekleştirildiği için pH 10'da gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen numunelerin SO_4^{2-} içeriklerinin belirlenmesi, aynı zamanda IC analizi sonuçlarının doğrulamasının yapılabilmesi amacıyla pH 10'da elde edilen AS numunelerinde gravimetrik sülfat analizi yapılmıştır. Analiz, ISO 9280:1990 standardına göre, numune içerisindeki SO_4 'ün asidik ortamda BaSO_4 şeklinde çöktürülmesi olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Çizelge 4.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.30 Gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçları (1/7,5 k/s (g/mL) oranı, pH 10)

Hammadde	% SO_4	%S
PG/Harman, pH 10	65,74	21,913
PG/ <125 μm , pH 10	70,1	23,367
Saf AS (Sigma Aldrich)	72,013	24

AS, teorik olarak kütlece %72,72 SO_4 'ten oluşmaktadır. Çizelge 4.30'a göre, saf AS numunesi ile gerçekleştirilen gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonucuna göre, numunenin kütlece %72,013 oranında SO_4 'ten oluştuğu gözlemlenmektedir. pH 10 koşullarında harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS numunelerinin kükürt içeriklerinin olması gereken kriteri sağlayamadığı gözlemlenmektedir. Partikül boyutu <125 μm olan harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ürününün kükürt içeriği kriterini büyük ölçüde sağlayabildiği gözlemlenmektedir. Gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçlarına göre kullanılan hammaddelerde partikül boyutu azaldıkça SO_4^{2-} içeriğinin artış gösterdiği gözlemlenmektedir. Bu durum, PG dönüşümünün partikül boyutu azaldıkça daha yüksek olduğunu göstermektedir.

4.4.2.4 IC analizi, ürün saflığı ve reaksiyon verimi hesaplamaları

IC analizi ile AS numunelerindeki NH_4^+ , NH_4 azotu ve SO_4^{2-} içerikleri belirlenmiştir. Referans olarak saf AS numunesi ile analiz sonuçlarının doğrulaması yapılmıştır. AS ürünlerinin saflığı, teorik AS numunesinde bulunması gereken kütlece %27,27 NH_4^+ ve %72,72 SO_4^{2-} içeriği temel alınarak elde edilen AS numunelerindeki NH_4^+ ve SO_4^{2-} içeriklerine göre belirlenmiştir. Saflık hesabı yapılan numunelerde, reaksiyon sonunda sıvı fazın buharlaştırılarak kristalizasyonu ile elde edilen katı AS ürünündeki net AS miktarı hesaplanmış, reaksiyon stokiyometrisine göre üretilmesi gereken katı AS miktarı ile oranı hesaplanarak reaksiyon verimi belirlenmiştir.

IC analizi sonuçları ve hesaplanan ürün saflığı sonuçları Çizelge 4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.31 IC analizi sonuçları (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)

Numune		% SO ₄ ²⁻	% S	% NH ₄ ⁺	% NH ₄ _N	% P ₂ O ₅	Saflık (Teorik)
PG/ Harman	pH 9	59,465	19,822	23,581	18,341	4,52	81,773
	pH 10	65,502	21,834	24,589	19,125	(-)	90,074
	pH 11	65,993	21,998	23,931	18,613	(-)	90,749
PG/ Harman, <125 µm	pH 9	56,183	18,728	22,192	17,260	5,14	77,259
	pH 10	66,373	22,124	25,158	19,567	(-)	91,272
	pH 11	62,413	20,804	23,485	18,266	(-)	85,826
Saf AS (Sigma Aldrich)		72,013	24,004	27,429	21,3	(-)	101,57

IC ile numunelerdeki SO₄²⁻, NH₄⁺ ve amonyum azotu (NH₄_N) belirlenmektedir. SO₄²⁻ miktarına göre kükürt hesaplaması yapılarak numunelerdeki %S hesaplanmıştır. AS ürünü kütlege %27,27 NH₄⁺ (%21 N) ve %72,72 SO₄²⁻ (%24 S)'ten oluşmaktadır. Harman PG ve <125µm olan harman PG numunesi ile pH 9, 10 ve 11'de gerçekleştirilen deneylerin analiz sonuçlarına göre k/s (g/mL) oranı 1/7,5 olan deneylerde elde edilen AS numunelerinde kütlege azot ve kükürt içeriğinin sağlanamadığı gözlemlenmektedir. Kütlege SO₄²⁻ ve NH₄⁺ içeriklerinin teorik AS ürünündeki oranına göre kıyaslanarak hesaplanan saflık analizine göre ise elde edilen AS ürünlerinin saflığının %77-91 oranında değişkenlik gösterdiği gözlemlenmektedir.

pH 9'da gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS numunelerinin IC analizi sonuçlarında %4,52-5,14 arasında P₂O₅ içeriğinin bulunuyor olması, jips dönüşümünün tam olarak gerçekleşmediğini ve P₂O₅ yapısının AS ürününde safsızlığa sebep olduğunu göstermektedir.

AS numunelerinde olması gereken %21 N (%27,27 NH₄⁺) ve %24 S (%72,72 SO₄²⁻) miktarlarının pH 9 deneylerinde olması gerekenden az olduğu hem IC sonuçları ile hem de önceden gerçekleştirilen Dumas metodu ve gravimetrik sülfat analizleri ile doğrulanmaktadır. IC analizi sonuçlarına göre, AS ürününde olması gereken azot ve kükürt miktarlarının saf AS ürününe en yakın değeri pH 10 ve pH 11'de gerçekleştirilen

deneylerde üretilen AS numunelerinde olduğu gözlemlenmektedir, fakat proseste ürün kalitesi kadar hammadde maliyeti de önemli bir kriter olması sebebiyle 1/7,5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde optimum pH koşulu 10 olarak belirlenmiştir.

Deneyler 0.05 mol jips baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu durumda, 0.05 mol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8,6 g'dır. Stokiyometriye göre, %100 reaksiyon verimi durumunda 0.05 mol AS (6,6 g AS) üretilmesi gerekmektedir. AS numunelerinin saflık değerlerine göre reaksiyon verimi sonuçları ise Çizelge 4.32'de verilmiştir.

Çizelge 4.32 Reaksiyon verimi hesabı (1/7,5 k/s (g/mL) oranı)

	Reaksiyona giren PG (g)	Reaksiyon Sonrası Katı Ürün (g)	IC Saflık Analizi (%)	Net AS (g)	Stokiyometrik AS (g)	Reaksiyon Verimi (%)
PG/Harman, 1:7,5 pH 10	8,687	3,365	90,074	3,031	6,6	45,925
PG/ <125 μm , 1:7,5 pH 10	8,616	3,481	91,272	3,177	6,6	48,139

Çizelge 4.32'ye göre, buharlaştırarak kristalizasyon işlemi sonucu elde edilen AS ürünlerindeki saf AS miktarı IC analizi sonucuna göre belirlenen ürün saflığına göre hesaplanmıştır. Net AS ürünü miktarı ise %100 reaksiyon verimi durumunda reaksiyon stokiyometrisine göre elde edilmesi gereken AS miktarına göre oranlanarak reaksiyon verimi hesaplanmıştır. Buna göre, harman PG numunesi ve <125 μm olan harman PG numunesi ile pH 10'da gerçekleştirilen reaksiyonların verimi sırasıyla %45 ve %48 olarak hesaplanmıştır. Partikül boyutunun azalması ile reaksiyon veriminde az miktarda artış olmuş ve elde edilen AS ürününün içeriği kriterlere daha yakın değerler göstermiştir.

4.4.2.5 Dumas metodu, gravimetrik SO_4^{2-} analizi ve IC analizi sonuçlarının Karşılaştırılması

Dumas metodu sonuçları ile IC analizlerinden elde edilen amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$), gravimetrik SO_4^{2-} analizi ile IC analizlerinden elde edilen SO_4^{2-} içerikleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.33 ve 4.34 azot ve SO_4^{2-} içeriklerinin karşılaştırma sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.33 Dumas metodu ve IC (NH₄_N) sonuçlarının karşılaştırılması (1/7,5 k/s (g/mL) oranı, pH 10)

Hammadde	Dumas metodu (%)	IC (%)
PG/Harman, pH 10	20,653	19,125
PG/ <125 µm, pH 10	21	19,567
Saf AS (Sigma Aldrich)	72,013	24

Çizelge 4.33, Dumas metodu ve IC analizi sonuçlarının azot içeriği açısından karşılaştırmasını göstermektedir. Sonuçlara göre Dumas metodu analizi ile IC analizi sonuçları arasında %2’lik bir fark olduğu gözlemlense de sonuçların büyük oranda tutarlı olduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 4.34 Gravimetrik SO₄²⁻ ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması (1/7,5 k/s (g/mL) oranı, pH 10)

Hammadde	IC (%)	Grv. SO ₄ ²⁻ (%)
PG/Harman, pH 10	65,502	65,74
PG/ <125 µm, pH 10	66,373	70,1
Saf AS (Sigma Aldrich)	72,013	24

Çizelge 4.34 pH 10’da gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin gravimetrik SO₄²⁻ ve IC analizi sonuçlarının kükürt içeriği açısından karşılaştırmasını göstermektedir. Harman PG ile elde edilen AS ürünü sonuçları yüksek oranda tutarlılık gösterse de <125µm olan harman PG ile elde edilen AS ürününde %4’lük farklılık gözlemlenmektedir.

Azot ve kükürt içeriği açısından yapılan enstrümental ve gravimetrik analizlerin sonuçları >%95 oranında tutarlılık göstermektedir.

4.4.3 1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmaları

1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmalarında kalsiyum-sülfat kaynağı olarak anhidrit jips (CaSO₄), hemihidrat jips (CaSO₄.1/2H₂O), ticari jips

(CaSO₄.2H₂O), harman PG numunesi (CaSO₄.2H₂O) ve partikül boyutu <125µm'ye elenmiş harman PG numunesi (CaSO₄.2H₂O) kullanılmıştır.

4.4.3.1 Optimum reaksiyon pH'sının belirlenmesi

Deneyssel çalışmalarda ilk etapta farklı jips kaynakları kullanılarak optimum pH'ın belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda 1/10 k/s (g/mL) oranı deneylerinde jips kaynaklarının her biri ile pH: 9, 10 ve 11'de paralel setler halinde reaksiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Her deneyssel sette reaksiyon öncesinde pH, NH₄OH ekleyerek istenen değere getirilmiş, reaksiyon sonrası da ölçülerek stabilitesi ölçülmüştür, değerler Çizelge 4.35'te verilmiştir. AS ürününün karakterizasyon sonuçları ile reaksiyon pH'ının stabilitesi de optimum pH'ı belirlemek için yorumlanmıştır.

Çizelge 4.35 Reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri (1/10 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		Reaksiyon öncesi pH	H ₃ PO ₄ eklemesi sonrası pH	İstenen pH için eklenen NH ₄ OH (ml)	Reaksiyon sonrası pH
CaSO ₄ (anhidrit)	pH:9	3	1	6	6-7
	pH:10	3	1	10	10
	pH:11	3	1	15	11
CaSO ₄ .1/2H ₂ O(hemihidrat)	pH:9	12	4	4	7
	pH:10	12	4	6	7-8
	pH:11	12	3-4	8	10-11
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	6-7	1	7	6-7
	pH:10	6-7	1	10	10
	pH:11	6-7	1	15	10-11
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	6	1	6	7
	pH:10	6	1	10	10
	pH:11	6	1	20	11
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	5-6	1	7	6-7
	pH:10	5-6	1	10	9-10
	pH:11	5-6	1	15	11

Çizelge 4.35'e göre Saf CaSO_4 daha düşük pH'a (3-4) sahipken, ticari jips ve PG numunelerinin pH'ı ise 5-7 arasında değişiklik göstermektedir. Hemihidrat jipsin sulu çözeltisi ise daha baziktir (pH 11-12). Sulu PG çözeltilerine H_3PO_4 eklemesi ile pH:1'e düşmektedir. Bu aşamada pH 9, 10 ve 11'e getirmek için eklenen %21'lik NH_4OH miktarları hammadde tüketimini etkilemektedir. Reaksiyon sonucu ölçülen pH değerleri ise yine Çizelge 4.35'te görülmektedir. Buna göre, farklı hammadde kaynakları ile tekrarlanan her sette, pH 9'da gerçekleştirilen deneyde reaksiyon sonucu pH'ın stabil kalmadığı ve reaksiyon bitiminde 6-7 arasında kaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, pH:9 olması için eklenen %21'lik NH_3 'ün tüketildiğini ve miktarın AS oluşumu için yeterli olmadığını göstermektedir. Reaksiyon bitiminde pH stabil kalmamış ve 6-7 arasına düşmüştür. Bu durumda pH 9, optimum azot miktarını sağlayacak azotu sağlayamamaktadır. Eklenen %21'lik NH_3 aynı zamanda AS'ın azot kaynağı olması sebebiyle Dumas metodu ve IC analizlerinin sonucu ile AS ürünlerinin azot miktarları ile bu yorumun kontrolü sağlanmıştır. pH 10 ve 11'de stabilite gözlemlenmektedir. Bu durumda, bu pH'larda sentezlenen numunelerin azot içeriklerine göre optimum pH'ın belirlenmesi yapılmıştır.

4.4.3.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi

Deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin toplam azot miktarları Çizelge 4.36'da verilmiştir. Toplam azot analizi, Dumas Metodu esasına bağlı olarak çalışan LECO cihazı (LECO FP 528) ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.36 deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin toplam azot miktarını göstermektedir. Sonuçlara göre, CaSO_4 kaynağının saf veya PG olması toplam azot sonucunda kayda değer bir farklılığa sebep olmamaktadır. Bütün jips kaynakları ile pH 9, 10 ve 11'de gerçekleştirilen çalışmaların bütün setlerinde benzer bir azot içeriği elde edilmiştir. Buna göre, her jips kaynağı ile gerçekleştirilen 3 farklı pH'daki setler kendi içerisinde değerlendirildiğinde, pH:9'da sentezlenen AS numunelerinde minimum azot miktarı elde edilmiş olması sebebiyle, pH:9 optimizasyonun sağlanabileceği pH değeri değildir. pH: 10 ve 11'de gerçekleştirilen çalışmalarda %21 N kriteri sağlanabilmektedir. pH: 10 ve pH:11'de sentezlenen AS numunelerinde ise anhidrit ve hemihidrat CaSO_4 seti

hariç pH:10'da gerçekleştirilen sentez numunesinde daha fazla miktarda azot bulunduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.36 Toplam azot analizi sonuçları (1/10 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		% N
CaSO ₄ (anhidrit)	pH:9	18,91
	pH:10	21,25
	pH:11	19,77
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	18,49
	pH:10	19,73
	pH:11	19,59
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	20,61
	pH:10	20,56
	pH:11	20,67
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	18,91
	pH:10	21,79
	pH:11	20,71
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	20,07
	pH:10	21,29
	pH:11	19,43
Saf AS (Sigma Aldrich)		21,224

Saf AS (Sigma Aldrich) ile yapılan analiz sonucunda toplam azot miktarı %21,224 olarak belirlenmiştir. Dumas metodu sonuçlarına göre pH:10'da gerçekleştirilen çalışma ile, ortama eklenen %21'lik NH₄OH'nın %21 N kriterini sağlamaya yetecek kadar azot sağlayabildiği yorumu yapılabilir. Fakat, AS özelinde azot kadar sülfat miktarı da ayrı bir kalite kriteri olduğu için, numunelerin SO₄²⁻ miktarları ile kontrol edilerek optimum pH belirlenmiştir.

4.4.3.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO₄²⁻ analizi

Dumas metodu sonuçlarına göre pH:10'da gerçekleştirilen çalışmalarda %21 N kriteri sağlanabilmektedir. Numuneler içerisindeki SO₄²⁻ miktarının belirlenmesi, aynı zamanda gravimetrik sülfat analizi ile IC analizi sonuçlarının tutarlılığının karşılaştırılması

açısından pH:10'da sentezi yapılan AS numunelerinde gravimetrik sülfat analizi yapılmıştır. Analiz, ISO 9280:1990 standardına göre, numune içerisindeki sülfatın asidik ortamda BaSO₄ şeklinde çöktürülmesi olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Çizelge 4.37'de gösterilmiştir:

Çizelge 4.37 Gravimetrik SO₄²⁻ analizi sonuçları (1/10 k/s (g/mL) oranı, pH 10)

Hammadde	Grv. SO ₄ ²⁻ (%)	S (%)
CaSO ₄ (anhidrit)	72,55	24,18
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	69,06	23,02
Ticari jips (dihidrat)	73,47	24,49
PG/ Harman (dihidrat)	74,17	24,72
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	72,69	24,23
Saf AS (Sigma Aldrich)	72,013	24

Çizelge 4.37'ye göre, saf AS numunesinde yapılan analiz sonucuna göre, numunedeki SO₄²⁻ miktarı %72,013 olarak hesaplanmıştır. Farklı jips kaynakları ile gerçekleştirilen bütün sentez çalışmalarında, hemihidrat jips hariç minimum %24 S kriteri sağlanabilmektedir.

Dumas metodu ve gravimetrik SO₄²⁻ analizi sonuçlarına göre AS üretimi için pH:10'un optimum pH olduğu kabul edilebilmektedir. Buna göre, pH:10'da gerçekleştirilen numunelerin azot ve kükürt miktarları, saf AS ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.38'de verilmiştir:

Çizelge 4.38 pH:10'da üretilen AS numunelerinde N ve S miktarları (%)
(1/10 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde	%N	%S
CaSO ₄ (anhidrit)	21,25	24,18
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	19,73	23,02
Ticari jips (dihidrat)	20,56	24,49
PG/ Harman (dihidrat)	21,79	24,72
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	21,29	24,23
Saf AS (Sigma Aldrich)	21,224	24

Çizelge 4.38'e göre, k/s (g/mL) oranı 1/10 olarak gerçekleştirilen deneylerde Dumas metodu ve gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçları yorumlandığında AS numunelerinde olması gereken %21 N ve %24 S kriterleri sağlanabilmektedir.

4.4.3.4 IC analizi, ürün saflığı ve reaksiyon verimi hesaplamaları

IC analizi ile AS numunelerindeki NH_4^+ , amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$) ve SO_4^{2-} içerikleri belirlenmiş olup, referans olarak saf AS numunesi ile analiz sonuçlarının doğrulaması yapılmıştır. AS ürünlerinin saflığı, teorik AS numunesinde bulunması gereken kütlece %27,27 NH_4^+ ve %72,72 SO_4^{2-} içeriği temel alınarak elde edilen AS numunelerindeki NH_4^+ ve SO_4^{2-} içeriklerine göre belirlenmiştir. Saflık hesabı yapılan numunelerde, reaksiyon bitiminde sıvı fazın buharlaştırılarak kristalizasyonu ile elde edilen katı AS ürünündeki net AS miktarı hesaplanmış, reaksiyon stokiyometrisine göre üretilmesi gereken katı AS miktarı ile oranı hesaplanarak reaksiyon verimi belirlenmiştir.

Çizelge 4.39 IC analizi sonuçları (1/10 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		% SO_4^{2-}	% S	% NH_4^+	% $\text{NH}_4\text{-N}$	% P_2O_5	Saflık (Teorik)
CaSO ₄ (anhidrit)	pH:9	63,151	21,050	22,255	17,28	3,7	93,98
	pH:10	72,015	24,005	26,561	20,625	(-)	98,35
	pH:11	64,765	21,588	23,558	18,29	(-)	97,00
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	69,5	23,167	24,825	19,275	2,34	95,25
	pH:10	71,668	23,889	25,929	20,135	7,61	96,48
	pH:11	60,297	20,099	25,634	19,905	8,125	82,92
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	63,47	21,157	22,29	17,31	2,33	93,65
	pH:10	70,09	23,363	27,186	21,11	(-)	103,43
	pH:11	73,062	24,354	25,424	19,74	(-)	92,79
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	65,844	21,948	23,996	18,63	3,29	97,18
	pH:10	72,25	24,083	26,926	20,91	(-)	99,38
	pH:11	70,02	23,340	25,337	19,675	(-)	96,49
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	65,078	21,693	23,603	18,33	0,85	96,72
	pH:10	70,298	23,433	25,03	19,435	(-)	94,95
	pH:11	65,994	21,998	23,467	18,22	(-)	94,82
Saf AS (Sigma Aldrich)		72,013	24,004	27,429	21,3	(-)	101,57

IC analizi sonuçları ve hesaplanan ürün saflığı sonuçları Çizelge 4.39’da verilmiştir. IC analizi ile numunelerdeki SO_4^{2-} , NH_4^+ ve $\text{NH}_4\text{-N}$ belirlenmektedir. SO_4^{2-} miktarına göre kükürt hesaplaması yapılarak numunelerdeki %S hesaplanmıştır.

pH:9’da gerçekleşen deneysel çalışmalarda reaksiyon artığı P_2O_5 ’in olduğu gözlemlenmektedir. Bütün setlerdeki pH:9 numunelerinde P_2O_5 ’in varlığı, dönüşümün tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. AS numunelerinde olması gereken %21 N (%27,27 NH_4^+) ve %24 S (%72,72 SO_4^{2-}) miktarlarının da olması gerekenden az olduğu hem IC sonuçları ile hem de önceden gerçekleştirilen Dumas metodu ve gravimetrik sülfat analizleri ile doğrulanmaktadır. IC sonucuna göre, farklı jips kaynakları ile yapılan sentez çalışmalarında pH:10 ile optimum sonuçlar elde edilebilmiştir. pH:11’de yapılan sentez, hammadde sarfiyatını arttıracaktır.

Çizelge 4.40 Reaksiyon verimi hesabı (1/10 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		Reaksiyona giren PG (g)	Reaksiyon Sonrası Katı Ürün (g)	IC Saflık Analizi (%)	Net AS (g)	Stokiyometrik AS (g)	Reaksiyon Verimi (%)
CaSO_4 (anhidrit)	pH:9	6,827	1,795	93,98	1,687		25,559
	pH:10	6,81	2,576	98,35	2,534	6,6	38,388
	pH:11	6,817	3,048	97,00	2,957		44,796
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (hemihidrat)	pH:9	7,256	1,52	95,25	1,448		21,937
	pH:10	7,256	2,243	96,48	2,164	6,6	32,788
	pH:11	7,255	1,653	82,92	1,371		20,767
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	8,655	3,764	93,65	3,525		53,409
	pH:10	8,66	3,871	103,43	4,004	6,6	60,665
	pH:11	8,629	3,827	92,79	3,551		53,807
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	8,629	4,052	97,18	3,938		59,665
	pH:10	8,665	4,281	99,38	4,254	6,6	64,462
	pH:11	8,678	4,264	96,49	4,115		62,341
PG/ Harman, <125 μm (dihidrat)	pH:9	8,629	4,513	96,72	4,365		66,134
	pH:10	8,647	4,39	94,95	4,168	6,6	63,155
	pH:11	8,661	4,344	94,82	4,119		62,412

Numunelerin saflık değerlerine göre reaksiyon verimi sonuçları ise Çizelge 4.40'ta verilmiştir. Deneyler, 0.05 mol jips baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu durumda, 0.05 mol saf CaSO_4 6,8 g, 0.05 mol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ise 8,6 g'dır. Stokiyometriye göre, %100 reaksiyon verimi durumunda 0.05 mol AS (6,6 g AS) üretilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.40'a göre PG numuneleri ile pH:10'da gerçekleştirilen sentez çalışmalarında reaksiyon verimi %64 olarak hesaplanmıştır. Partikül boyutunun $<125 \mu\text{m}$ 'ye azaltılması verim artışında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Anhidrit ve hemihidrat yapıdaki jips ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların reaksiyon verimi, PG numuneleri ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarından çok daha düşüktür. Bu durum, bu deney setlerinde kullanılan PG'nin henüz yıkama işleminden geçirilmemiş olması ve yapıdaki safsızlıklardan biri veya birkaçının reaksiyon verimini olumsuz şekilde etki göstermesi olabilir. PG yapısındaki safsızlıkların reaksiyon sürecinde katalitik bir etki gösterebiliyor olması durumu literatürde de tartışılmış olan bir konudur (He vd., 2022).

4.4.3.5 Dumas metodu, gravimetrik SO_4^{2-} analizi ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Dumas metodu sonuçları ile IC analizlerinden elde edilen amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$), gravimetrik SO_4^{2-} analizi ile IC analizlerinden elde edilen SO_4^{2-} içerikleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.41 ve 4.42 azot ve SO_4^{2-} içeriklerinin karşılaştırma sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.41, k/s (g/mL) oranı 1/10 olan deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin azot içeriği açısından Dumas metodu ve IC sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir. pH:10'da gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin kütlece %21 azot içeriği kriterini karşıladığı gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.41 Dumas metodu ve IC (NH₄_N) sonuçlarının karşılaştırılması
(1/10 k/s (g/mL) oranı)

Hammadde		% N (Dumas Metodu)	% NH ₄ _N (IC)
CaSO ₄ (anhidrit)	pH:9	18,91	17,28
	pH:10	21,25	20,625
	pH:11	19,77	18,29
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	pH:9	18,49	19,275
	pH:10	19,73	20,135
	pH:11	19,59	19,905
Ticari jips (dihidrat)	pH:9	20,61	17,31
	pH:10	20,56	21,11
	pH:11	20,67	19,74
PG/ Harman (dihidrat)	pH:9	18,91	18,63
	pH:10	21,79	20,91
	pH:11	20,71	19,675
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	pH:9	20,07	18,33
	pH:10	21,29	19,435
	pH:11	19,43	18,22

Çizelge 4.42 Gravimetrik SO₄²⁻ ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması (1/10 k/s
(g/mL) oranı, pH 10)

Hammadde	IC	Grv. SO ₄ ²⁻
CaSO ₄ (anhidrit)	72,015	72,55
CaSO ₄ .1/2H ₂ O (hemihidrat)	71,668	69,06
Ticari jips (dihidrat)	70,09	73,47
PG/ Harman (dihidrat)	72,25	74,17
PG/ Harman, <125 µm (dihidrat)	70,298	72,69

4.42, pH 10'da gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin gravimetrik SO₄²⁻ ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Her iki analiz sonuçları tutarlılık göstermektedir.

4.5 Deniz Suyu ile Optimum Yıkama Koşullarında Ön İşlemden Geçirilmiş PG ile 3 Farklı k/s (g/mL) Oranı için Belirlenmiş Optimum pH Koşullarında AS ve HAP Üretimi Çalışmaları

PG'nin saflaştırma işlemleri kapsamında gerçekleştirilen tuz çözeltileri ile ön yıkama çalışmalarında tuz çözeltisi türü, sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri çalışılmıştır. Elde edilen bulgulara göre PG'den ağır metal giderimi bazında giderim gözlemlenmiş olsa da, deney matrisinde çalışılan faktörlere alınan yanıtlar içerisinde flor giderimi için bir modele uyarlanabilir veri elde edilebilmiştir. Bu kapsamda, flor giderimi için optimum koşullar Design Expert yazılımı ile 80 °C sıcaklık, 3 saat yıkama süresi ve 0.174 katı/sıvı (g/mL) oranı koşullarında %73,31 oranında flor gideriminin sağlanacağı belirlenmiştir. Yazılım tarafından belirlenmiş olan optimum koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinde ise %70,30 flor giderimi elde edilmiştir. Yıkama çalışmaları <125 µm harman PG numunesi ile gerçekleştirilmiştir.

PG'nin ön yıkama işleminden geçirilme işleminin elde edilen nihai ürünün kalitesine etkisini gözlemek ve olası yıkama işlemi durumunda proses maliyetine etkisini gözlemek amacıyla deniz suyu ile 80 °C sıcaklık, 3 saat yıkama süresi ve 0.174 katı/sıvı (g/mL) oranı koşullarında yıkanarak ön işlemden geçirilmiş PG ile 3 farklı katı/sıvı (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında AS ve HAP üretimi deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.1 Reaksiyona genel bakış

Deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında ön işlemden geçirilmiş <125 µm harman PG numuneleri ile 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranları için önceki çalışmalarda belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilmiş olan reaksiyon çalışmalarının genel bilgisi Çizelge 4.43'te verilmiştir:

Çizelge 4.43 Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenen optimum pH koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon genel özeti

k/s (g/mL) oranı	pH	Reaksiyon öncesi pH	H ₃ PO ₄ eklemesi sonrası pH	İstenen pH için eklenen NH ₃ (ml)	Reaksiyon sonrası pH
1/ 5	11	4-5	1	10	10-11
1/7,5	10	6	1	9	9
1/10	10	4-5	1	8	10

Çizelge 4.43'te farklı k/s (g/mL) oranlarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında istenen pH değeri için eklenen %21'lik NH₃ çözeltisi miktarı ve reaksiyon ortamının pH stabilitesi gözlemlenmektedir. Buna göre, çalışılan k/s (g/mL) oranlarında pH stabilitesi büyük oranda sağlanmıştır, fakat istenen pH değeri için tüketilen %21'lik NH₃ çözeltisi en az 1/10 k/s (g/mL) deneyinde 8 ml olarak kaydedilmiştir.

4.5.2 AS ürünlerinde toplam azot analizi

Deniz suyu ile yıkama işleminden geçirilmiş <125 µm harman PG numuneleri ile 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranları için önceki çalışmalarda belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilmiş olan reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinin toplam azot analizi sonuçları Çizelge 4.44'te verilmiştir.

Çizelge 4.44'e göre, deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG ile 1/5 k/s (g/mL) oranı ve pH 11 koşullarında gerçekleştirilen deney ile elde edilen AS numunesinde kütleye %21'lik azot içeriği kriteri sağlanamamıştır.

Çizelge 4.44 Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranında belirlenmiş optimum pH koşullarında gerçekleştirilen deneylerde AS numunelerinin toplam azot analizi sonuçları

Numune	%N (Dumas Metodu)	Ortalama %N
1/5, pH 11	18,824	18,896
	18,968	
1/7,5, pH 10	20,419	20,483
	20,548	
1/10, pH 10	20,11	20,230
	20,35	
Saf AS (Sigma Aldrich)		21,224

1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ürünlerinde sırasıyla kütlece %20,483 ve %20,230 azot içeriği sağlanabilmektedir. Sigma Aldrich firmasının AS ürününde ise kütlece %21,224 azot içeriği bulunmaktadır. 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranı deneyleri AS numunelerinin sonuçları, saf AS ürünü ile %1'lik farklılık göstermektedir.

4.5.3 AS ürünlerinde gravimetrik SO_4^{2-} analizi

Deniz suyu ile yıkanmış $<125 \mu\text{m}$ harman PG numuneleri ile 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranları için önceki çalışmalarda belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilmiş olan reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinin gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçları Çizelge 4.45'te verilmiştir.

Çizelge 4.45, 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında yıkanarak ön işlemden geçirilmiş PG ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinin gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.45 Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşullarında gerçekleştirilen deneylerde AS numunelerinin gravimetrik SO_4^{2-} analizi sonuçları

Numune	% SO_4^{2-}	%S
1:5, pH 11	63,28	21,093
1:7,5, pH 10	71,17	23,723
1:10, pH 10	67,3	22,433
Saf AS (Sigma Aldrich)	71,805	23,935

Çizelge 4.45'e göre, 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranları için belirlenmiş optimum pH koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinde kütlece %72,72'lik SO_4^{2-} ve %24'lük S içeriği kriteri sağlanamamıştır. 1/7,5 k/s (g/mL) koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinde kütlece SO_4^{2-} ve S içeriği kriterinin sağlanmış olduğu gözlemlenmektedir.

4.5.4 IC analizi, ürün Saflığı ve Reaksiyon Verimi Hesaplamaları

Deniz suyu ile yıkanmış $<125 \mu\text{m}$ harman PG numuneleri ile 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranları için önceki çalışmalarda belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilmiş olan reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinin IC analizi sonuçları Çizelge 4.46'da verilmiştir.

Referans olarak saf AS numunesi ile de analiz sonuçlarının doğrulaması yapılmıştır. AS ürünlerinin saflığı, teorik AS numunesinde bulunması gereken kütlece %27,27 NH_4^+ ve %72,72 SO_4^{2-} içeriği temel alınarak elde edilen AS numunelerindeki NH_4^+ ve SO_4^{2-} içeriklerine göre belirlenmiştir. Saflık hesabı yapılan numunelerde, reaksiyon bitiminde sıvı fazın buharlaştırılarak kristalizasyonu ile elde edilen katı AS ürünündeki net AS miktarı hesaplanmış, reaksiyon stokiometrisine göre üretilmesi gereken katı AS miktarı ile oranı hesaplanarak reaksiyon verimi belirlenmiştir.

Çizelge 4.46 Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşullarında gerçekleştirilen deneylerde AS numunelerinin IC analizi sonuçları

Numune	% SO ₄ ²⁻	% S	% NH ₄ ⁺	% NH ₄ _N	% P ₂ O ₅	Saflık (Teorik) (%)
1/5, pH 11	60,743	20,248	22,892	17,805	1,75	83,53
1/7,5, pH 10	70,88	23,627	28,058	21,823	(-)	97,47
1/10, pH 10	66,367	22,122	24,975	19,425	(-)	91,26
Saf AS (Sigma Aldrich)	72,013	24,004	27,429	21,3	(-)	101,57

Çizelge 4.46'ya göre, 1/5 k/s (g/mL) oranı pH 11 ve 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS numunelerinde kütlece %72,72'lik SO₄²⁻ ve %24'lük S içeriği kriterinin sağlanamadığı gözlemlenmektedir. 1/7,5 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinde kütlece SO₄²⁻ ve S içeriği kriterinin büyük ölçüde sağlanmış olduğu gözlemlenmektedir.

Deneyler, 0.05 mol jips baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Stokiyometriye göre, %100 reaksiyon verimi durumunda 0.05 mol AS (6,6 g AS) üretilmesi gerekmektedir. AS numunelerinin saflık değerlerine göre reaksiyon verimi sonuçları ise Çizelge 4.47'de gösterilmiştir:

Çizelge 4.47 Reaksiyon verimi hesabı (Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşulları)

	Reaksiyona giren PG (g)	Reaksiyon Sonrası Katı Ürün (g)	IC Saflık Analizi (%)	Net AS (g)	Stokiyometrik AS (g)	Reaksiyon Verimi (%)
1/5, pH 11	8,638	2,529	83,53	2,112	6,6	32,007
1/7,5, pH 10	8,642	3,5753	97,47	3,485	6,6	52,8
1/10, pH 10	8,624	3,547	91,26	3,237	6,6	49,045

Çizelge 4.47'ye göre buharlaştırarak kristalizasyon işlemi sonucu elde edilen AS ürünlerindeki saf AS miktarı IC analizi sonucuna göre belirlenen ürün saflığına göre

hesaplanmıştır. Net AS ürünü miktarı ise %100 reaksiyon verimi durumunda reaksiyon stokiometrisine göre elde edilmesi gereken AS miktarına göre oranlanarak reaksiyon verimi hesaplanmıştır. Buna göre, 1/5 k/s (g/mL) oranı pH 11 ve 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon verimi sırasıyla %32 ve %49 olarak hesaplanmıştır. 1/7,5 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde ise verim %52,8 olarak hesaplanmıştır.

4.5.5 Dumas metodu, gravimetrik SO_4^{2-} analizi ve IC analizi sonuçlarının karşılaştırılması

Dumas metodu sonuçları ile IC analizlerinden elde edilen amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$), gravimetrik SO_4^{2-} analizi ile IC analizlerinden elde edilen SO_4^{2-} içerikleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.48 ve 4.49 azot ve SO_4^{2-} içeriklerinin karşılaştırma sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.48 Dumas Metodu ve IC ($\text{NH}_4\text{-N}$) sonuçlarının karşılaştırılması (Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşulları)

Reaksiyon Koşulu	Dumas Metodu (%)	IC (%)
1/5, pH 11	18,896	17,805
1/7,5, pH 10	20,483	21,823
1/10, pH 10	20,23	19,425
Saf AS (Sigma Aldrich)	21,224	21,3

Çizelge 4.48'e göre Dumas Metodu toplam azot ve IC analizleri amonyum azotu sonuçları arasında yaklaşık olarak %1'lik fark bulunmakta olup sonuçlar tutarlılık göstermektedir. Çizelge 4.49'a göre ise IC ve gravimetrik SO_4^{2-} analizleri sonuçlarında ortalama %2'lik fark bulunmaktadır. Enstrümental ve gravimetrik analiz sonuçları büyük ölçüde tutarlılık göstermektedir.

Çizelge 4.49 Gravimetrik SO_4^{2-} ve IC analizleri sonuçlarının karşılaştırılması (Deniz suyu ile optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş optimum pH koşulları)

Reaksiyon Koşulu	IC (%)	Grv. SO_4^{2-} (%)
1/5, pH 11	60,743	63,28
1/7,5, pH 10	70,88	71,17
1/10, pH 10	66,367	67,3
Saf AS (Sigma Aldrich)	72,013	71,805

Tuz çözeltisi türü, sıcaklık, yıkama süresi ve katı/sıvı (g/mL) oranı parametreleri göz önünde bulundurularak Box-Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen yıkama çalışmalarında elde edilen bulgulara göre Design Expert yazılımı ile belirlenmiş olan optimum koşullarda yıkanmış PG numuneleri ile 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranlarında belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinin toplam azot, amonyum ve sülfat analizleri sonuçlarına göre 1/7,5 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları ile saf AS ürününe en yakın sonuçlar elde edilmiştir.

4.6 Kristalizasyon Katkısı Deneyleri

Proses parametrelerinin belirlenmesi aşamalarında nihai ürünün azot/amonyum ve kükürt/sülfat içeriği kriterlerini sağlamasına ek olarak hammadde tüketiminin ve dolayısıyla proses maliyetinin minimumda tutulması amaçlanmıştır.

Elde edilen AS kristali miktarının artırılması amacıyla buharlaştırma aşamasında AS ürününün kristalizasyonunu iyileştirici etkisi olduğu bilinen kristalizasyon katkısı kullanılarak kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kristalizasyon katkısı incelemesi deneylerinde, 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda belirlenmiş olan optimum pH koşullarında, harman PG ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile AS ve HAP üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında filtre işlemi yapılmış, kek ve filtrat ayrıldıktan sonra filtrat kütlece 4 eşit ağırlıkta olacak şekilde krozelere bölünmüştür.

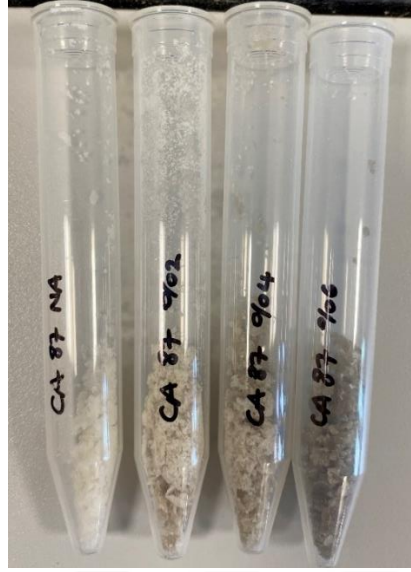
Krozelerden birinde H_2SO_4 kullanılmazken, diğer krozelere sırasıyla filtratın kütlece %2, %4 ve %6'sı kadar H_2SO_4 eklenmiştir. Kristalizasyon katkısı eklenen krozeler, diğer deneylerde olduğu gibi standart buharlaştırılarak kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Gerçekleştirilen çalışmalarda, katkı kullanılmayan ve filtratın kütlece %2'si oranında H_2SO_4 kullanılan deneylerde kristal yapısı elde edilebilmiştir. Kristalizasyon katkısı arttıkça kristal yapısı sağlanamamış, numuneler daha koyu renkli ve çamur kıvamında kalmıştır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17, katkısız ve kütlece %2, 4, ve 6 oranında H_2SO_4 eklenmiş olan krozelerin buharlaştırma sonrası genel görüntüsünü göstermektedir:



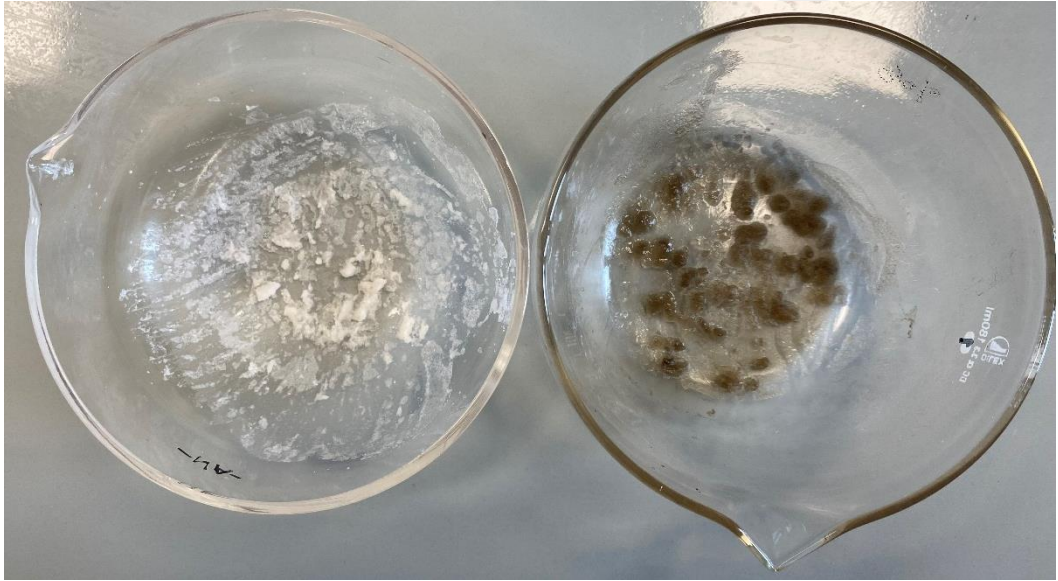
Şekil 4.16 Buharlaştırma işlemi sonrası krozeler (sırasıyla: katkısız, kütlece %2, 4 ve 6 H_2SO_4 katkılı)

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17, filtrata eklenen kristalizasyon katkısı arttıkça, buharlaştırma sonrası elde edilen katı ürünün daha koyu renkte olduğunu göstermektedir. Özellikle kütlece %2'den daha fazla kristalizasyon katkısı kullanılan kütlece %4 ve %6'lık numunelerin daha koyu renkte olduğu, numunenin kristalleşemediği ve çamur kıvamında kaldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.17 Buharlaştırma işlemi sonrası elde edilen katı ürün (sırasıyla: katkısız, kütlece %2, 4 ve 6 H₂SO₄ kullanılan)

Katkı kullanılmayan ve kütlece %6 oranında katkı kullanılan numuneler arasındaki görsel fark, Şekil 4.18’de gösterilmiştir:

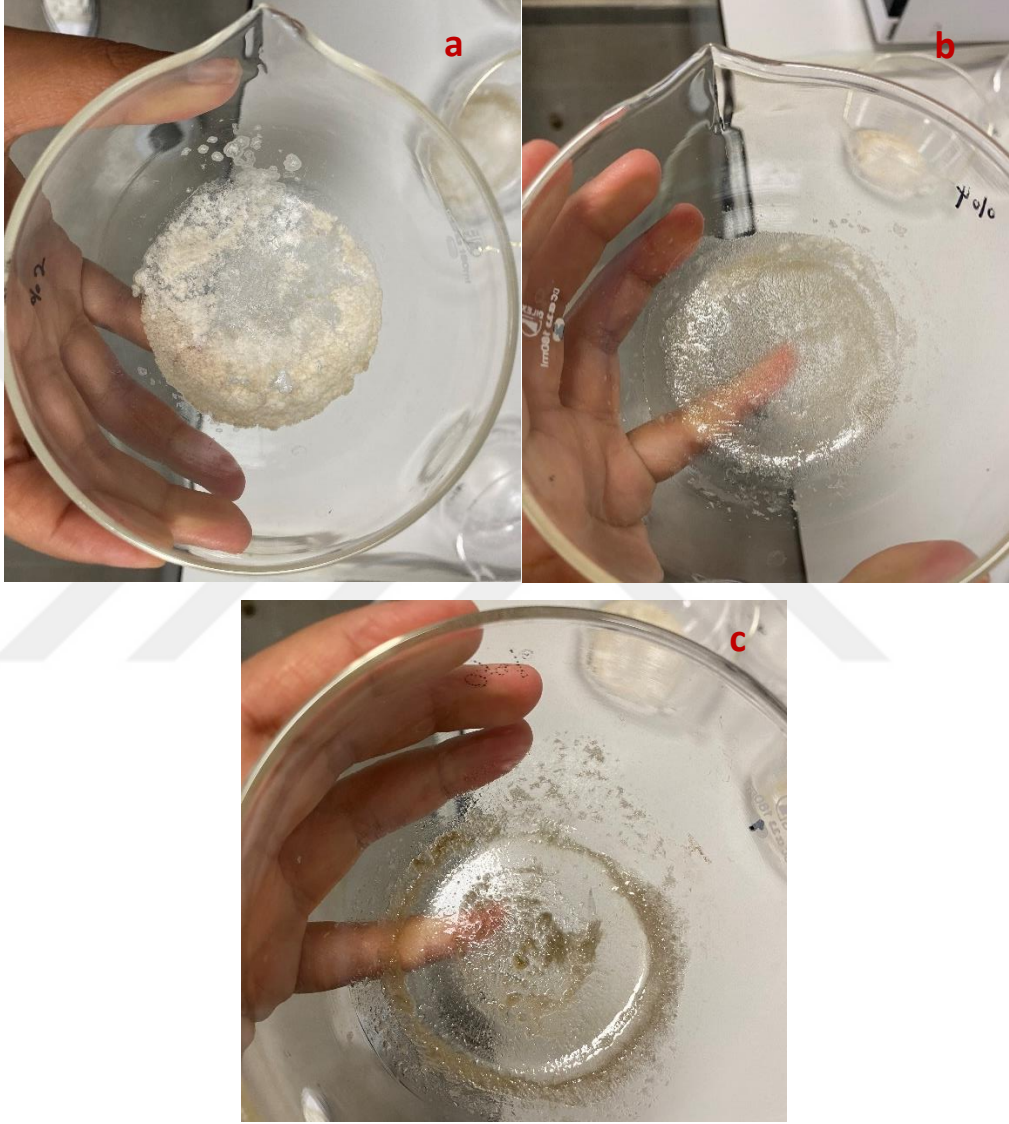


Şekil 4.18 Katkısız (sol) ve kütlece %6 oranında H₂SO₄ (sağ) kullanılan numuneler

Katkı kullanılan numuneler arasındaki görsel fark ise Şekil 4.19’da gösterilmiştir.

Buharlaştırılarak kristalizasyon süreci boyunca, ortamda H₂SO₄ miktarının artması ile elde edilen AS kristallerinin boyutunda düşme olması ve kristalizasyon ortamında H₂SO₄ miktarı arttıkça elde edilen AS kristallerinin daha düşük saflıkta olacağı belirtilmektedir

(Liu vd., 2018; Li vd., 2021). Şekil 4.19 incelendiğinde, kütlece %2 H_2SO_4 kullanılan numunelerde kurumanın gerçekleştiği ve kristallerin oluştuğu, fakat daha yüksek oranda katkı kullanılan numunelerde ise kurumanın sağlanamadığı ve kristallerin oluşmadığı gözlemlenmektedir (Xu vd., 2023; Park vd., 2023).



Şekil 4.19 Kütlece %2 (a), %4 (b) ve %6 (c) oranında H_2SO_4 kullanılan numuneler

4.6.1 Elde edilen nihai AS ürünlerinde kütlece artış miktarları

Buharlaştırılarak kristallendirme işleminden sonra krozeler sabit tartıma gelene kadar soğutulmuş ve ilk tartım ile son tartım arasındaki farka göre net ürün miktarı hesaplanmıştır. Çizelge 4.50, tartım sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.50 Kroze tartım sonuçları

Reaksiyon koşulu		Numune (g)				Numune toplam (g)
		Katkısız	%2 H ₂ SO ₄	%4 H ₂ SO ₄	%6 H ₂ SO ₄	
PG/ Harman	k/s 1/5, pH:11	0,6451	0,8091	1,2998	1,4266	4,1806
	k/s 1/7,5, pH 10	0,957	1,0849	1,3315	1,5164	4,8898
	k/s 1/10, pH:10	1,0237	1,2915	1,6801	1,9641	5,9594
PG/ Harman, <125 µm	k/s 1/5, pH:11	0,89	1,0866	1,2465	1,4654	4,6885
	k/s 1/7,5, pH 10	0,8923	1,1619	1,2493	1,5213	4,8248
	k/s 1/10, pH:10	0,9373	1,3434	1,6294	1,7332	5,6433

Çizelge 4.50'ye göre, katkısız numuneler temel alınarak bir karşılaştırma yapıldığında, katkı miktarı arttıkça elde edilen net ürün miktarı da artmaktadır. Çizelgede toplam numune miktarı, 4 kroze toplamında elde edilen net ürünü göstermektedir. Çizelge 4.51 ise katkısız numune ile kullanılan katkı miktarına göre ürün miktarında elde edilen artış yüzdesini göstermektedir.

Çizelge 4.51 Kullanılan katkı miktarına göre elde edilen ürün miktarında artış değerleri (%)

Reaksiyon Koşulu		Numune (g)		
		%2 H ₂ SO ₄	%4 H ₂ SO ₄	%6 H ₂ SO ₄
PG/ Harman	k/s 1/5, pH:11	25,42	101,48	121,14
	k/s 1/7,5, pH 10	13,36	39,13	58,45
	k/s 1/10, pH:10	26	64	91,86
PG/ Harman, <125 µm	k/s 1/5, pH:11	22,09	40,05	64,65
	k/s 1/7,5, pH 10	30,21	40,08	70,49
	k/s 1/10, pH:10	43,32	73,84	90,24

Çizelge 4.51'e göre her üç k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında harman PG ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi kullanılarak elde edilen AS numunelerinde, krozeye eklenen katkı miktarı arttıkça elde edilen nihai ürün miktarında da artış gözlemlenmiştir.

Her iki partikül boyutundaki harman numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde filtratın kütlege %4 ve %6'sı kadar H₂SO₄ kullanıldığı durumlarda, kristalizasyonun tam olarak

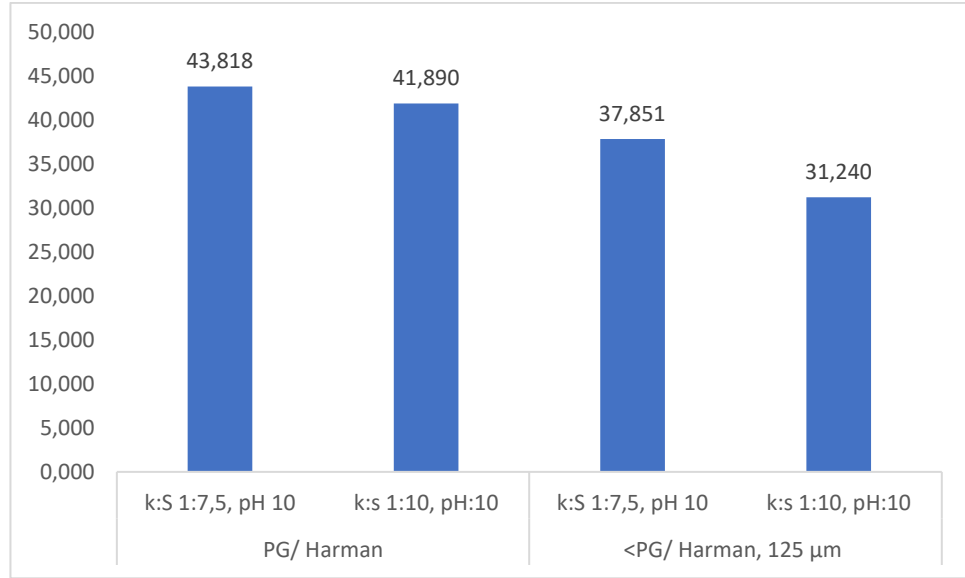
gerçekleşmemesi ve numunelerde çamurumsu bir yapı olması sebebiyle kroze tartımlarının olumsuz etkilendiği düşünülmektedir. Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile gerçekleştirilen AS üretimlerinde en fazla nihai ürün 1/10 k/s (g/mL) ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir. Partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneyde, harman PG numunesine göre daha fazla nihai ürün elde edilmiştir.

Kristalizasyon katkısı deneyleri, aynı zamanda hiç katkı kullanılmayarak da gerçekleştirildiği için hiç katkı kullanılmadığı durum ile katkı kullanılan durum arasındaki net nihai ürün miktarlarının karşılaştırması ve ürün miktarındaki artış Çizelge 4.52’de gösterilmiştir:

Çizelge 4.52 Katkı kullanılan ve kullanılmayan durumlarda net nihai ürün miktarı artışı (%)

Hammadde		Katkılı	Katkısız	Artış (%)
PG/ Harman	k/s 1/5, pH:11	4,1806	1,8	132,256
	k/s 1/7,5, pH 10	4,8898	3,4	43,818
	k/s 1/10, pH:10	5,9594	4,2	41,890
PG/ Harman, <125 µm	k/s 1/5, pH:11	4,6885	2,4	95,354
	k/s 1/7,5, pH 10	4,8248	3,5	37,851
	k/s 1/10, pH:10	5,6433	4,3	31,240

Çizelge 4.52’ye göre, kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumlarda elde edilen nihai ürün miktarındaki artış %31-43 arasında değişmektedir. Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/5 k/s (g/mL) pH 11 koşullarında gerçekleştirilen deneylerde numunenin çamur yapısı sebebiyle tartımın olumsuz etkilendiği düşünülmekte olup, değerlendirmeye alınmamıştır. Bu nedenle, 1/7,5 k/s (g/mL) pH 10 ve 1/10 k/s (g/mL) pH 10 koşullarında kristalizasyon katkısı kullanılmayan koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre kristalizasyon katkısı kullanılan durumlarda elde edilen AS kristali miktarındaki artış yüzdeleri Şekil 4.20’de verilmiştir:



Şekil 4.20 Kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumlarda elde edilen AS kristali miktarında artış (%)

Çizelge 4.52 ve Şekil 4.20'ye göre, her iki partikül boyutundaki harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde 1/7,5 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşulları deneylerinde gözlemlenen artış 1/10 k/s oranı (g/mL) pH 10 koşulları deneyinde göre daha fazladır. Çizelge 4.32 ve Çizelge 4.40 incelendiğinde, 1/7,5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon veriminin aynı koşullarda 1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylere göre daha düşük olduğu gözlemlenmektedir. Dolayısıyla, 1/7,5 k/s (g/mL) oranında reaksiyon bitiminde ortamda dönüşmemiş NH_3 bulunduğu, filtrat ortamına H_2SO_4 eklenmesi ile NH_3 - H_2SO_4 reaksiyonu ile AS oluşumunun gerçekleştiği düşünülmektedir. Dolayısıyla, 1/7,5 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında kristalizasyon katkısı kullanımı ile elde edilen AS ürünü miktarı daha fazla olmuştur.

4.6.2 AS ürünlerinde IC analizi

Kristalizasyon katkısı deneylerinde elde edilen AS numunelerinde, buharlaştırma aşamasında katkı maddesi kullanımının ürün yapısına etkisini gözlemlemek amacıyla IC analizi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle, numunelerin içerisindeki SO_4^{2-} ve NH_4^+ yüzdeleri analiz edilmiş, kükürt ve azot içerikleri de analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır. IC analizi sonuçları Çizelge 4.53'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.53 Kristalizasyon katkısı numuneleri IC analizi sonuçları

			%SO ₄ ²⁻	%S	%NH ₄ ⁺	%N
PG/ Harman	k/s 1/5, pH 11	Katkısız	70,029	23,34	26,278	20,438
		%2 H ₂ SO ₄	70,8	23,60	22,905	17,815
		%4 H ₂ SO ₄	73,661	24,55	24,054	18,709
		%6 H ₂ SO ₄	79,093	26,36	14,523	11,296
	k/s 1/7,5, pH 10	Katkısız	60,859	20,29	21,213	16,499
		%2 H ₂ SO ₄	67,938	22,65	15,963	12,416
		%4 H ₂ SO ₄	70,88	23,63	18,451	14,351
		%6 H ₂ SO ₄	78,17	26,06	15,503	12,058
	k/s 1/10, pH 10	Katkısız	64,782	21,59	25,07	19,499
		%2 H ₂ SO ₄	71,409	23,80	19,512	15,176
		%4 H ₂ SO ₄	72,484	24,16	20,558	15,990
		%6 H ₂ SO ₄	82,885	27,63	16,459	12,801
PG/ Harman, <125 µm	k/s 1/5, pH 11	Katkısız	69,646	23,22	25,307	19,683
		%2 H ₂ SO ₄	73,485	24,50	23,286	18,111
		%4 H ₂ SO ₄	65,563	21,85	17,788	13,835
		%6 H ₂ SO ₄	48,089	16,03	10,602	8,246
	k/s 1/7,5, pH 10	Katkısız	68,321	22,77	23,823	18,529
		%2 H ₂ SO ₄	70,901	23,63	20,558	15,990
		%4 H ₂ SO ₄	68,63	22,88	17,438	13,563
		%6 H ₂ SO ₄	75,989	25,33	24,307	18,905
	k/s 1/10, pH 10	Katkısız	66,042	22,01	22,765	17,706
		%2 H ₂ SO ₄	70,863	23,62	17,347	13,492
		%4 H ₂ SO ₄	58,718	19,57	11,016	8,568
		%6 H ₂ SO ₄	72,911	24,30	18,935	14,727

Çizelge 4.53'e göre, numunelerde katkı miktarı arttıkça %SO₄²⁻ oranında artma, %NH₄⁺ oranında ile azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, buharlaştırma ve kristalizasyon aşamasında katkı maddesi olarak H₂SO₄ kullanılması sebebiyle SO₄²⁻ miktarında artma ve AS numunesindeki NH₄⁺ yüzdesinde de azalma gözlemlenmesi olarak yorumlanmaktadır. Fakat, %4 ve %6 oranında H₂SO₄ kullanılmış olan numunelerde, AS ürünüde olması gereken kütlece %72,72 SO₄²⁻ ve %27,27 NH₄⁺ yüzdelерinden sapmalar meydana gelmiştir. Özellikle %6 oranında H₂SO₄ kullanılan numunelerde SO₄²⁻ miktarı %72,72'den yüksek oranda sapma göstermektedir. Dolayısıyla, kristalizasyon katkısı

kullanılması kütlege %2'ye kadar kabul edilebilir bir nihai ürün artışı sağlamakta, daha fazla miktarda eklenen katkı AS ürünü yapısını bozmaktadır.

4.6.3 Kristalizasyon katkısıyla elde edilen AS ürünlerinde toplam azot analizi

Kristalizasyon katkısı ürünlerinde azot miktarını belirleyebilmek amacıyla toplam azot analizi gerçekleştirilmiştir. Bütün numunelerin genelinde, kütlege %4 ve %6 oranında H₂SO₄ içeren numunelerin analize hazırlık aşamasında alüminyum folyolarda erime meydana gelmesi sebebiyle analiz edilememiştir. Bu durumun, numunelerin içerisindeki asit miktarının fazlalığından meydana geldiği düşünülmektedir. Katkısız ve kütlege filtratın %2'si kadar H₂SO₄ içeren AS ürünlerinin toplam azot analizi sonuçları Çizelge 4.54'te gösterilmiştir:

Çizelge 4.54 Kristalizasyon katkısı numunelerinde toplam azot analizi sonuçları

Numune			%N
PG/ Harman	k/s 1/5, pH 11	Katkısız	20,335
		%2 H ₂ SO ₄	19,917
	k/s 1/7,5, pH 10	Katkısız	21,405
		%2 H ₂ SO ₄	20,933
	k/s 1/10, pH 10	Katkısız	20,8
		%2 H ₂ SO ₄	17,968
PG/ Harman, <125 µm	k/s 1/5, pH 11	Katkısız	20,785
		%2 H ₂ SO ₄	18,937
	k/s 1/7,5, pH 10	Katkısız	21,051
		%2 H ₂ SO ₄	17,373
	k/s 1/10, pH 10	Katkısız	20,301
		%2 H ₂ SO ₄	19,076

Çizelge 4.54'e göre, AS numunelerinde katkı kullanılmadığı durumlarda, üründe olması gereken kütlege %21'lik azot içeriği kriterini büyük oranda sağladığı gözlemlenmektedir. Numunelerde H₂SO₄ kullanılması durumunda ise azot içeriğinde ortalama %2-3 oranında düşüş olduğu gözlemlenmektedir.

4.7 AS ve HAP Ürünlerinde ICP-OES Analizi

Harman PG numunesi ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında ve bu koşullarda deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında ön işleminden geçirilmiş partikül boyutu $< 125 \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ve HAP ürünlerinin elementel içeriklerinin kontrolü amacıyla ICP-OES analizi gerçekleştirilmiştir.

4.7.1 AS ürünleri ICP-OES analizi

Harman PG numunesi ve partikül boyutu $<125 \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında ve bu koşullarda deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında ön işleminden geçirilmiş partikül boyutu $< 125 \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ürünlerinin ICP-OES analizleri ağır metal ve bitki besin maddesi içeriği olmak üzere sınıflandırılmış olup, sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.55 ve Çizelge 4.56'da verilmiştir.

ICP-OES analizleri, AS ürünü suda çözündüğü için su matrisinde hazırlanan standart çözeltilerle hazırlanmış, analizin doğruluğu NIST referans malzemesinin analiz sonucu ile sertifika edilmiş içeriği kontrol edilerek teyit edilmiştir. AS ürünlerinin içerik kıyaslaması ise, Sigma Aldrich firmasının AS ürünü ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.55 incelendiğinde elde edilen AS ürünleri, Sigma Aldrich firmasının AS ürününe göre Al, Cu ve Mn metallerinde daha yüksek konsantrasyona sahiptir. Numunelerin Zn içerikleri 1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deney numuneleri haricinde gözlemlenmemiştir. Cd içeriklerinin ise genellikle düşük seviyelerde olduğu gözlemlenmektedir. 1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deney numuneleri incelendiğinde, yıkama işlemi ile önemli miktarda Al giderimi sağlandığı gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.55 AS ürünlerinde ağır metal içeriği (ppm)

Numune	Al	Cd	Cu	Mn	Zn
Sigma Aldrich	1,533	(-)	(-)	0,0197	(-)
Harman PG, k/s 1/5, pH 11	654,956	(-)	9,987	3,465	0,041
<125 µm PG, k/s 1/5, pH 11	719,768	(-)	(-)	11,528	0,087
Harman PG, k/s 1/7,5, pH 10	1,535	(-)	0,337	0,002	(-)
<125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	1,586	(-)	0,128	0,029	(-)
Harman PG, k/s 1/10, pH 10	1,986	0,176	1,238	0,746	(-)
<125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	1,429	0,143	1,404	(-)	(-)
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/5, pH 11	3,667	0,689	1,812	0,063	(-)
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	0,656	(-)	0,187	0,001	(-)
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	0,933	(-)	0,197	0,025	(-)

Çizelge 4.56 AS ürünlerinde bitki besin maddesi içeriği (ppm)

Numune	Fe	K	Mg	Na
Sigma Aldrich	0,312	51,806	46,750	15,657
Harman PG, k/s 1/5, pH 11	221,987	45833,66	19300,551	13704,019
<125 µm PG, k/s 1/5, pH 11	91,246	52249,31	58190,187	61368,4
Harman PG, k/s 1/7,5, pH 10	0,354	163,870	51,332	80,346
<125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	0,462	70,026	64,344	43,506
Harman PG, k/s 1/10, pH 10	0,661	217,41	54,675	94,287
<125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	0,282	71,686	30,531	69,639
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/5, pH 11	0,760	159,027	130,462	1325,821
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	0,556	157,489	121,967	1498,828
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	0,597	219,646	216,786	2058,7

AS ürünlerinin bitki besin elementi içeriklerine incelendiğinde ise, Sigma Aldrich firmasının AS ürününe göre daha fazla Fe, K, Mg ve Na içerdiği gözlemlenmektedir. Elementlerin yüksek konsantrasyonu, hammadde olan PG kaynaklı olup, yönetmelik ile herhangi bir tutarsızlık durumu içerip içermediği kontrol edilecektir. 1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deney numuneleri incelendiğinde, yıkama işlemi ile önemli miktarda Fe, K, Mg ve Na giderimi olduğu gözlemlenmektedir.

4.7.2 HAP ürünleri ICP-OES analizi

Harman PG numunesi ve partikül boyutu $<125\ \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında ve bu koşullarda deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında ön işleminden geçirilmiş partikül boyutu $< 125\ \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen HAP ürünlerinin ağır metal içerikleri ICP-OES analizi ile incelenmiştir.

HAP numuneleri için gerçekleştirilen metot çalışmasında, HAP numuneleri asidik ortamda çözündüğü için asidik matrisli standart numuneler hazırlanmıştır. Analizlerin doğruluğu, HAP numuneleri ile aynı koşullarda hazırlanmış olan NIST fosfat kayası standardının analiz sonuçlarına göre kontrol edilmiştir.

ICP-OES analizlerinde, HAP numunelerinin porselen endüstrisinde kemik porseleni yapımında dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla ticari bir firmadan temin edilen kemik külü numunesi de analiz edilmiştir. Çizelge 4.57 HAP numunelerinin ICP-OES analiz sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.57'ye göre, HAP numunelerinin ticari firmadan temin edilen kemik külü numunesine göre Mn içeriği çok yüksek, Zn içeriği ise çok düşüktür, Pb içeriği ise referans kemik külü numunesinde analiz edilememiştir. HAP numunelerinin Cd içeriği kemik külü numunesine göre daha fazladır, fakat yıkama işlemi ile aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylere göre 1/7,5 k/s (g/mL) oranı pH 10 deneyi hariç Cd miktarında düşüş gözlemlenmektedir.

Kemik külü numunesinde Cr içeriği ön işleminden geçirilmemiş PG numuneleri ile üretilen HAP numunelerine göre daha düşüktür, fakat deniz suyu ile yıkama işleminden geçirilmiş PG ile üretilen HAP numunelerinde Cr miktarının daha düşük olduğu gözlemlenmektedir. HAP numuneleri içerisindeki Cu içeriği ise aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde partikül boyutu ile doğru orantılı olacak şekilde azalma eğilimi göstermektedir. Deniz suyu ile yıkama işleminden geçirilmiş PG ile üretilen HAP numunelerinde ise kemik külü numunesine göre daha düşük miktarda Cu bulunmaktadır. Deniz suyu ile yıkama

işlemden geçirilen PG ile üretilen HAP numunelerinin ağır metal içeriğinin genel olarak daha düşük olduğu, yıkama işlemi sonrası elde edilen PG ile daha düşük ağır metal içerikli HAP numunesi üretilebildiği gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.57 HAP ürünleri ağır metal içeriği (ppm)

Numune	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ticari kemik külü	0,814	5,841	0,807	2,354	1,352	(-)	206,235
Harman PG, k/s 1/5, pH 11	1,583	8,901	2,08	19,286	6,346	3,940	5,537
<125 µm PG, k/s 1/75, pH 11	1,327	5,286	0,234	3,166	0,388	3,043	3,800
Harman PG, k/s 1/7,5, pH 10	1,312	7,931	1,978	17,492	6,416	4,227	5,703
<125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	1,264	5,416	0,447	2,951	0,491	1,568	2,650
Harman PG, k/s 1/10, pH 10	1,349	10,566	0,849	25,577	8,401	1,94	10,936
<125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	1,468	6,059	(-)	3,429	0,298	3,552	4,764
Yıkılmış <125 µm PG, k/s 1/5, pH 11	1,038	4,839	(-)	2,177	(-)	1,680	3,075
Yıkılmış <125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	1,375	4,789	0,344	2,323	(-)	2,514	3,102
Yıkılmış <125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	1,325	5,155	0,316	2,364	(-)	1,327	4,349

Çizelge 4.55 ve 4.57 incelendiğinde, reaksiyon sonucu sıvı faz olan filtratın buharlaştırılmasıyla elde edilen AS ürününde ağır metal içeriğinin çok düşük olduğu, PG kaynaklı ağır metal akışının katı faz olan HAP yapısına geçtiği gözlemlenmektedir. Ca/P oranında optimum değerden sapma gözlemlenmesi, kalsiyum fosfat matrisi içerisinde farklı lokasyonlarda kümelenmiş kalsiyum karbonat yapılarının bulunduğunu göstermektedir (Tervahauta vd., 2014). HAP ürününün ana hammaddesinin PG olduğu düşünülürse, HAP yapısı Ca/P değerindeki sapmaların rastgele dağılmış ağır metal mikro yapılarından kaynaklı olabileceği de düşünülmektedir.

4.8 HAP Ürünlerinin Kemik Porseleni Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

HAP numunelerinin porselen endüstrisinde kullanılabilirliği, içerisindeki Ca/P oranına göre belirlenmekte ve standart kemikte bulunan molce 1,67 ve kütlece 2,151 Ca/P oranına yakın olması tercih edilmektedir. Elde edilen HAP numunelerinin Ca ve P içerikleri ICP-OES analizi ile incelenmiş, Ca/P oranları da analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Referans olarak ticari kemik külü numunesi kullanılmış ve numune sonucuna göre

karşılaştırma yapılmıştır. Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında üretilen HAP numuneleri ile, deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında ön işleminden geçirilmiş partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında üretilen HAP numunelerinin Ca/P oranı Çizelge 4.58’de verilmiştir:

Çizelge 4.58 HAP ürünlerinde Ca/P içerikleri

	Ca (%)	P (%)	Ca/P
Ticari kemik külü	38,064	18,14	2,098
Harman PG, k/s 1/5, pH 11	22,416	10,840	2,067
<125 µm PG, k/s 1/5, pH 11	23,886	10,625	2,249
Harman PG, k/s 1/7,5, pH 10	25,390	12,117	2,095
<125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	25,291	12,438	2,033
Harman PG, k/s 1/10, pH 10	34,804	14,304	2,433
<125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	27,623	13,206	2,091
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/5, pH 11	23,715	10,767	2,202
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/7,5, pH 10	24,559	11,476	2,139
Yıkanmış <125 µm PG, k/s 1/10, pH 10	26,303	11,973	2,197

Çizelge 4.58’e göre ticari kemik külü numunesinin Ca/P oranı 2,098 olarak belirlenmiştir. Ticari numuneye en yakın Ca/P oranına sahip olan numunenin ise partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneye ait olduğu gözlemlenmektedir.

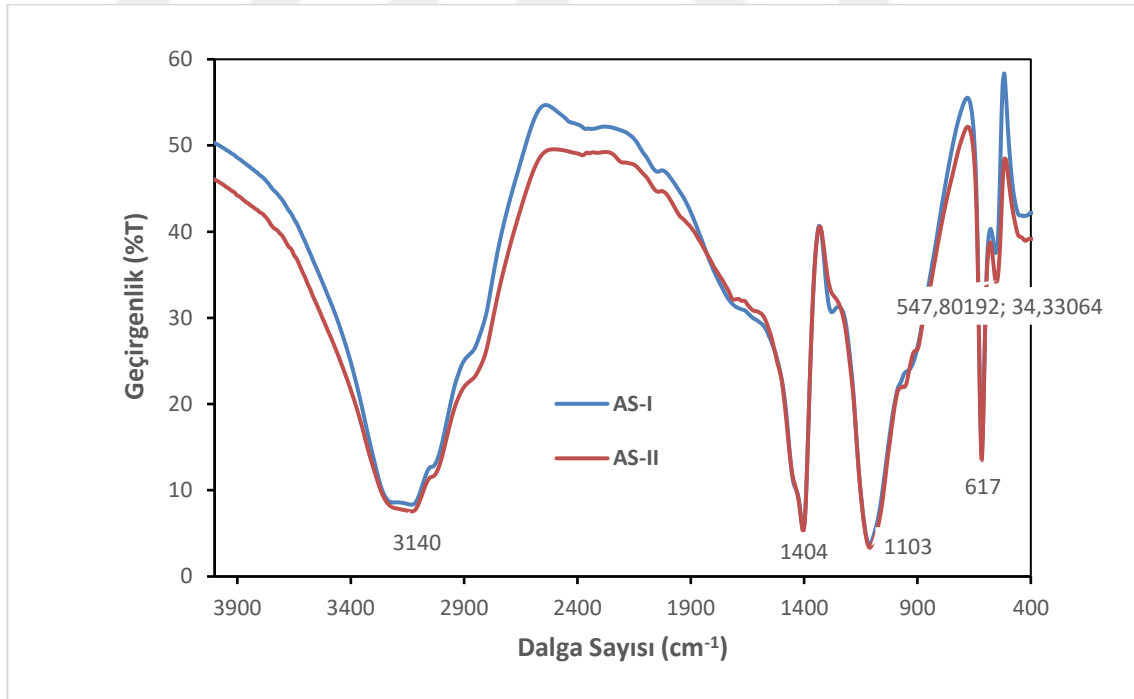
Ticari kemik külü numunesini gönderen firma ile iletişime geçilerek, numunelerin porselen reçetesinde kullanılabilirliği için deneme çalışması talep edilmiştir. Firmanın en az 5 kg numune istemesi üzerine, gerçekleştirilen çalışmalar büyük ölçeğe taşınmış ve Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir.

4.9 Proseste Ölçek Büyütme Çalışması

Proseste ölçek büyütme çalışmaları Bölüm 3.3.6’da anlatıldığı şekilde toplamda 5 sette gerçekleştirilmiştir. Numune miktarının büyük olması sebebiyle süzme işlemi mavi bant filtre kâğıdı ile gerçekleştirilememiş, standart filtre kâğıdı ile gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, küçük ölçekli yapılan üretimlerde olduğu gibi kontrollü ortamda süzme işlemi gerçekleştirilememiştir. 5 set sonunda elde edilen HAP numuneleri harmanlanmış ve porselen endüstrisinde faaliyet gösteren firmaya deneme testi için gönderilmiştir.

4.9.1 Ölçek büyütme çalışması AS numuneleri FT-IR ve XRD analizleri

Ölçek büyütme çalışmalarında filtratın hacimce fazla olması sebebiyle ilk iki setin AS numuneleri buharlaştırılarak kristallendirilebilmiştir. AS-I ve AS-II olarak kodlandırılan numunelerin FT-IR spektrumları Şekil 4. 21’de, fonksiyonel gruplarının dalga sayıları ise Çizelge 4.59’da verilmiştir.

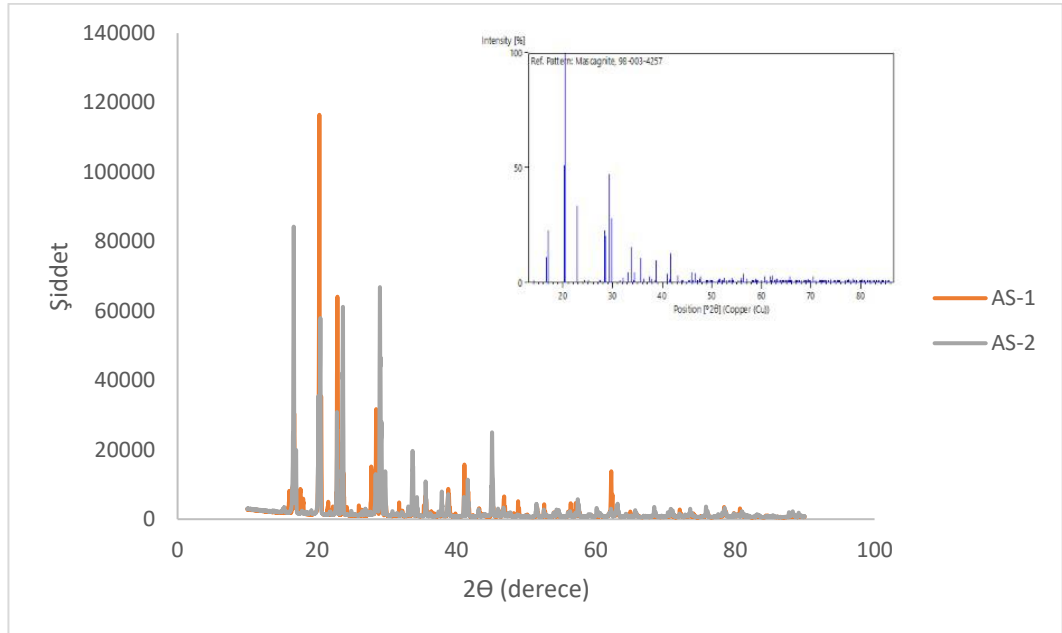


Şekil 4.21 AS numuneleri FT-IR spektrumları

Çizelge 4.59 AS numunelerine ait fonksiyonel grupların dalga sayıları (cm⁻¹)

Numune	NH ₄ ⁺		SO ₄ ²⁻		
AS- 1	1404	3140	547	617	1103
AS- 2	1404	3140	547	617	1103

Çalışmalarda elde edilen AS numunelerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, literatür çalışmasında AS ürünü için 1400 ve 3127 cm⁻¹'de gözlemlenen piklerin 1404 ve 3140 cm⁻¹'de bulunmaktadır. Söz konusu pikler NH₄⁺ grubu deformasyonu ve gerilmesini göstermektedir. 547, 617 ve 1103 cm⁻¹'de gözlemlenen piklerin ise literatürde sırasıyla 458, 618 ve 1100 cm⁻¹'de bulunduğu ve SO₄²⁻ grubu simetrik deformasyon ve esnemesini göstermektedir. Elde edilen AS ürünlerinin FT-IR spektrumları literatür ile uyumluluk göstermektedir (Mousa ve Hanna, 2013). AS numunelerinin XRD analizleri sonucu Şekil 4.22'de verilmiştir. Her iki AS numunesi için de 16,675°, 20,325° ve 29,017° derecede gözlemlenen piklerin benzer şekilde olduğu, pik şiddetinde gözlemlenen farklılıkların numunelerin saflıkları ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çalışma ile elde edilen AS numuneleri ile AS ürününe ait JCPDS spektrumu Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22 AS numuneleri XRD spektrumları

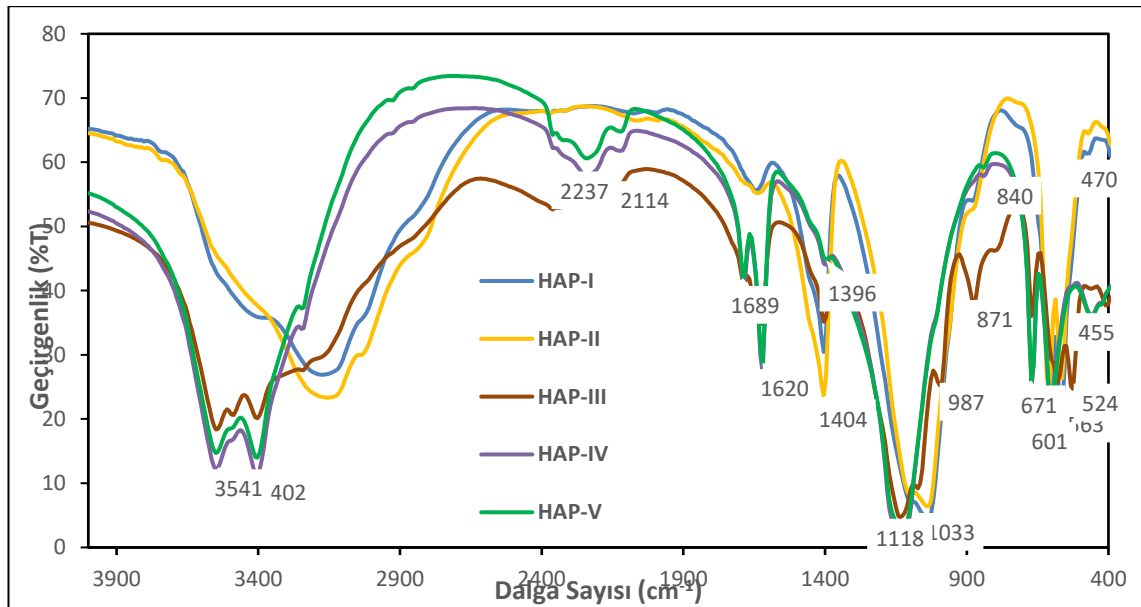
AS numunesi için JCPDS dosyaları incelendiğinde, elde edilen numunelerdeki ana bileşenin mascagnite kristal yapısına sahip AS kristaline benzerlik gösterdiği, numuneler içerisinde bulunan muhtemel safsızlıkların biphosphammite ve apatite olduğu belirlenmiştir. Bu durum, reaksiyon bitiminde filtrat ve kek kısmının başarılı şekilde ayrılamadığını göstermektedir.

4.9.2 Ölçek büyütme çalışması HAP numuneleri FT-IR ve XRD analizleri

Toplamda 5 deney setinde tamamlanan çalışmada elde edilen HAP numuneleri FT-IR analizleri tamamlandıktan sonra harmanlanmış ve elde edilen tek numune XRD analizine gönderilmiştir. HAP numunelerinin FT-IR analizlerine ait detaylar Çizelge 4.60 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.60 HAP numunelerine ait fonksiyonel grupların dalga sayıları (cm^{-1})

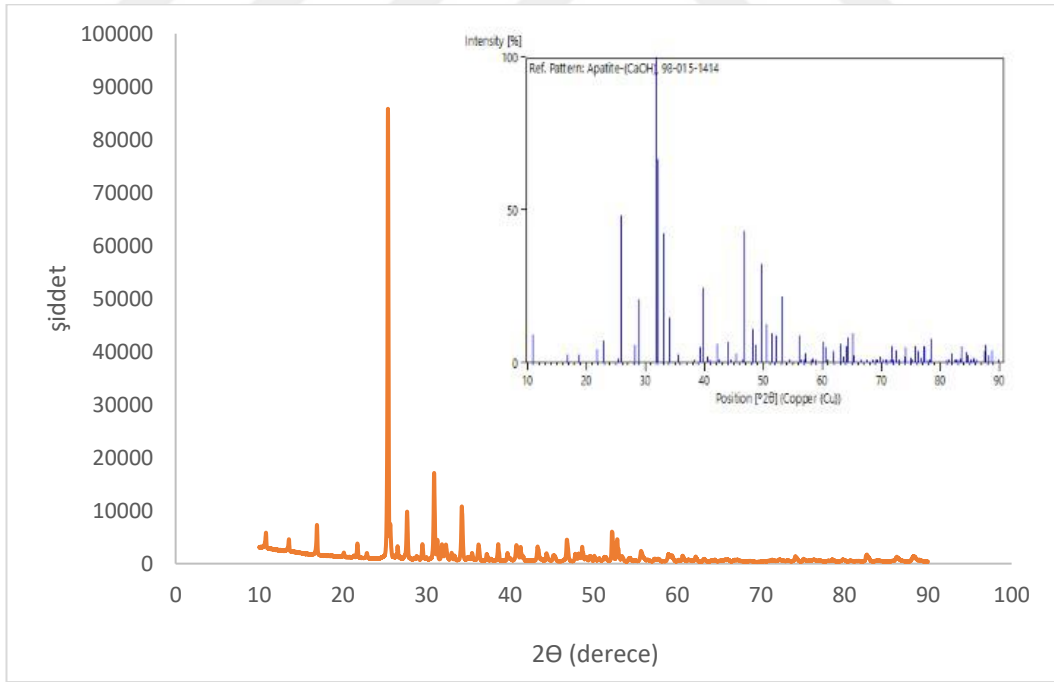
Numune	OH ⁻	Bağlı su (H ₂ O)				CO ₃ ²⁻		PO ₄ ³⁻					
HAP-1	(-)	(-)	1620	(-)	(-)	1404	871	1033	(-)	(-)	601	563	(-) 470
HAP-2	(-)	(-)	1620	(-)	(-)	1404	871	1033	(-)	(-)	601	563	(-) 470
HAP-3	3541	3402	1620	1689	(-)	1404	871	1118	987	671	601	563	524 (-)
HAP-4	3541	3402	1620	1689	(-)	1396	840	1118	(-)	671	601	(-)	(-) 455
HAP-5	3541	3402	1620	1689	(-)	1396	840	1118	(-)	671	601	(-)	(-) 455



Şekil 4.23 HAP numuneleri FT-IR spektrumları

HAP numunelerin FT-IR sonuçlarına göre $1018-601\text{ cm}^{-1}$ aralığında PO_4^{3-} gruplarına ait şiddetli gerilme titreşimi bantları görülmektedir. 455 ve 470 cm^{-1} aralığında yine PO_4^{3-} gruplarına ait zayıf bir gerilme titreşimi bandı görülmektedir. 1396 ve 1404 cm^{-1} 'de bulunan gerilme titreşimi bantları ise HAP yapısında bulunan CO_3^{2-} gruplarına aittir. 840 ve 871 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bantlarının CO_3^{2-} gruplarına ait olabileceği düşünülmektedir. Spektrumda 1620 , 1689 , 3402 ve 3541 cm^{-1} 'de gözlemlenen OH^- bantları ise numune yapısında absorplanmış su olduğunu ve HAP numunelerinin verimli bir şekilde kurutulamadığını göstermektedir. İlgili fonksiyonel gruplara ait literatürde 3572 cm^{-1} 'de OH^- , 1643 cm^{-1} 'de bağlı su, 1458 ve 864 cm^{-1} 'de CO_3^{2-} grubu ve 1010 , 563 ve 470 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} grubu bantları gözlemlenmiş olup, sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir (Cengiz, 2007).

5 deney setinde üretilip harmanlanan HAP numunelerinin XRD spektrumu Şekil 4.24'te verilmiştir. $16,964^\circ$, $25,406^\circ$, $30,947^\circ$ ve $34,204^\circ$ 'de gözlemlenen karakteristik piklere göre harman HAP numunesinin ana bileşeninin apatite-CaOH olduğu gözlemlenmiştir.

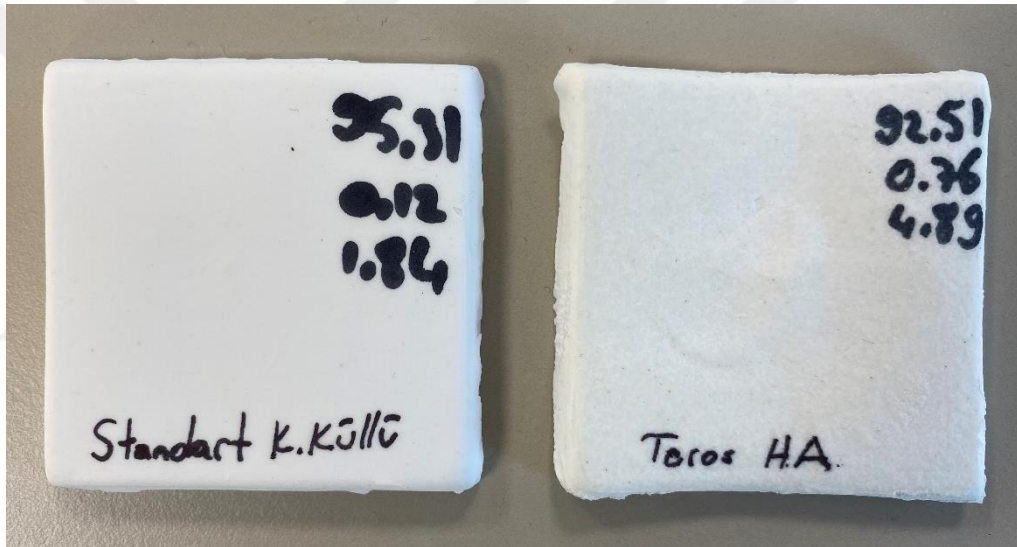


Şekil 4.24 HAP numuneleri XRD spektrumu

JCPDS dosyaları incelendiğinde numuneler içerisinde bulunan muhtemel safsızlıkların anhydrite, apatite- CaOH, tricalcium bis(phosphate(VI))- beta minerallerine ait

olabileceği belirlenmiştir. XRD spektrumuna göre, PG'den apatit yapısına dönüşümün tam verimle gerçekleşmediğini veya süzme işleminin başarılı yapılamadığını göstermektedir. FT-IR spektrumunda absorplanmış su bantlarının olması, numunelerin kurutma işleminin de başarılı bir şekilde gerçekleştirilemediğini göstermektedir.

Porselen firmasına gönderilen numuneler ile ilgili firmadan alınan geri dönüşe göre standart kemik porseleni reçetesinde kemik külü yerine HAP ürünlerinin kullanımı sonucu çamur reolojisinin bozulma göstermesi sebebiyle standart dökümden daha küçük kalıplarda döküm işlemi gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Firma tarafından gönderilen kalıp fotoğrafları Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.25 Standart kemik külü ve HAP numunesi ile hazırlanan kalıp görseli

Şekil 4.25'e göre, standart kemik külü ile hazırlanan kalıp renk değerleri sırasıyla 95,11 beyazlık, 0,12 kırmızılık, 1,84 sarılık olarak belirlenmiştir. HAP numunesi ile hazırlanan kalıp ise 92,51 beyazlık, 0,76 kırmızılık ve 4,89 sarılığa sahiptir. Ticari kemik külü ile karşılaştırıldığında renk skalasındaki farklılığın HAP yapısına geçen PG kaynaklı Fe ve Cd kaynaklı safsızlıklar olabileceği düşünülmektedir. HAP numuneleri ile elde edilen kalıp, standart kemik külüne göre daha düşük beyazlığa, daha yüksek kırmızılık ve sarılığa sahiptir. Kemik porseleni ürünü için de yüksek beyazlık ve düşük sarılığın tercih edilmesi sebebiyle, HAP numunelerinin porselen endüstrisinde kullanılabilirliği için olumsuz bir sonuç alınmıştır.

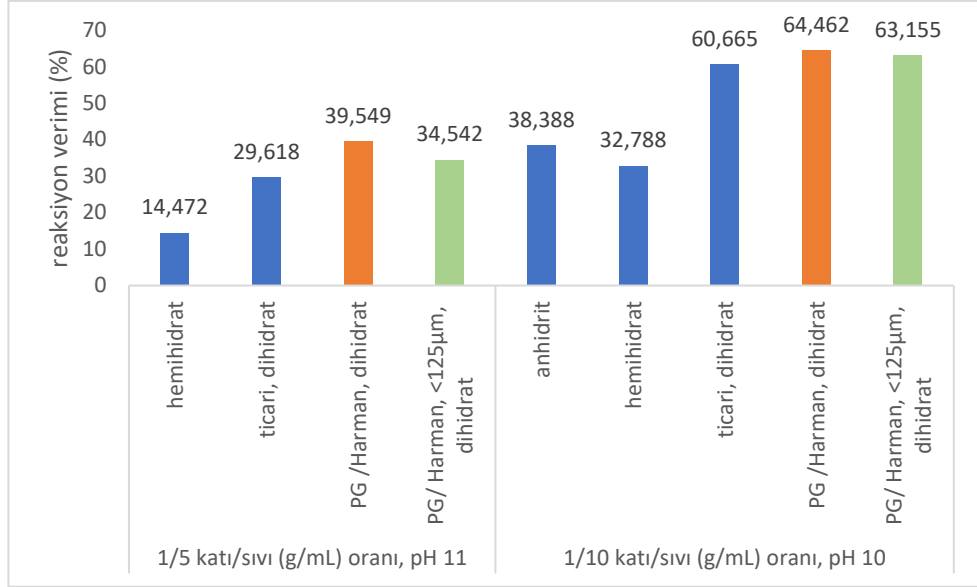
4.10 Optimum Proses Koşullarının Belirlenmesi

4.10.1 Reaksiyon parametrelerinin etkisi

Reaksiyon çalışmalarında PG yığnında yapılan örnekleme çalışması ile hazırlanan harman PG numunesi ve partikül boyutu $<125\ \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi olmak üzere iki farklı partikül boyutuna sahip PG numunesi kullanılmıştır. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan PG'nin partikül boyutuna ek olarak hazırlanan PG/su süspansiyonlarının k/s oranı, pH ve pH'ya bağlı olarak hammadde (NH_3) tüketimi de incelenmiştir.

1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranında hazırlanmış olan PG/su süspansiyonlarında harman PG numunesi ve partikül boyutu $<125\ \mu\text{m}$ olan harman PG numunesi ile pH 9, pH 10 ve pH 11 koşullarında reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde, yapısında safsızlıklar bulunan dihidrat jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yapısındaki PG numunesinin reaksiyondaki etkinliğini yorumlamak amacıyla saf jips (CaSO_4), hemihidrat jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ve ticari olarak temin edilen dihidrat jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile de kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir.

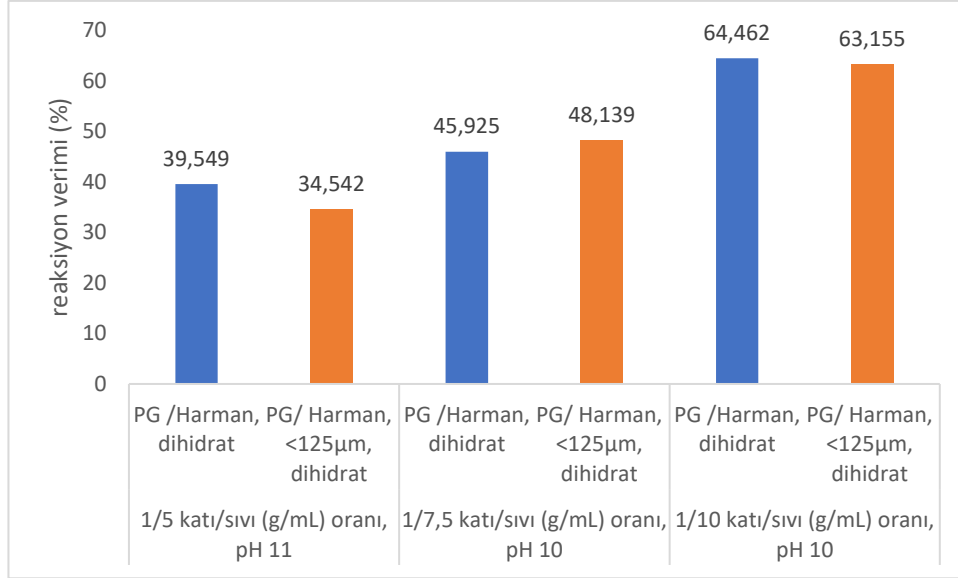
Reaksiyon çalışmaları sonunda elde edilen AS ürünlerinin azot ve kükürt içerikleri analizleri sonucunda, k/s (g/mL) oranı bazında optimum pH belirlenmiş olup, bu değerler 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranları için sırasıyla pH 11 ve pH 10 olarak kaydedilmiştir. Bu koşullarda farklı jips kaynakları ile gerçekleştirilen reaksiyonların verim değerleri sırasıyla Çizelge 4.25 ve 4.40'ta verilmiş olup, PG'nin diğer jips kaynaklarına oranla reaksiyondaki etkinliği Şekil 4.26'ya göre yorumlanmıştır.



Şekil 4.26 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde farklı jips kaynaklarına oranla PG numunesinin etkinlik karşılaştırması

Şekil 4.26'ya göre, bütün jips türleri için 1/10 k/s (g/mL) oranında daha yüksek reaksiyon verimi elde edilmiştir. Bu durum, 1/10 k/s (g/mL) oranında hazırlanmış olan süspansiyonun, heterojen reaksiyonun verimini iyileştirecek k/s arayüzeyini sağlayabiliyor olması ile açıklanmaktadır. Saf yapıdaki anhidrit ve hemihidrat jips ile gerçekleştirilen deneylerde, yapısında safsızlık bulunan jips numuneleri ile gerçekleştirilen deneylere oranla daha düşük reaksiyon verimi elde edilmiştir. Bu durum, ticari jips, harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi yapılarında bulunan safsızlıkların reaksiyon verimini iyileştirebilecek katalitik etkiyi sağlayabiliyor olması olarak açıklanmaktadır. Elde edilen bulgular, literatür ile uyumluluk göstermektedir (He vd., 2022). Her iki k/s (g/mL) oranında da harman PG numunesi ile daha yüksek reaksiyon verimi elde edilmiştir.

Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranları için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilen deneylerin reaksiyon verimleri Şekil 4.27'de verilmiştir.



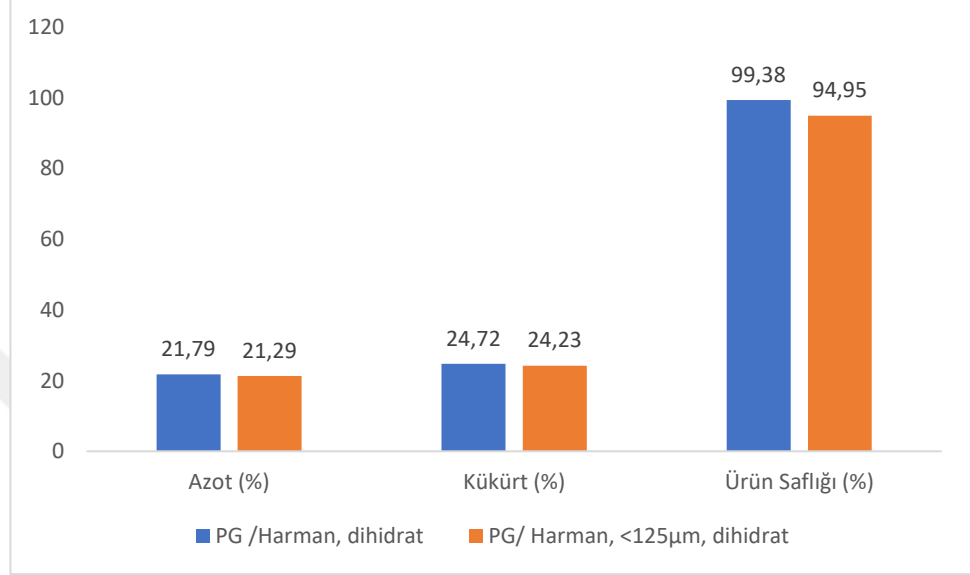
Şekil 4.27 3 farklı k/s (g/mL) oranı için belirlenmiş olan optimum pH koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonların verim karşılaştırması

1/5 ve 1/7,5 k/s (g/mL) oranlarında her iki partikül boyutundaki PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon verimi 1/10 k/s (g/mL) oranı deneylerine göre daha düşük çıkmıştır. Deneylerde partikül boyutu azaldıkça k/s arayüzeyinin artmasına bağlı olarak reaksiyon veriminde beklenen artış gözlemlenememiştir. En yüksek reaksiyon verimi 1/10 k/s oranında gözlenmiş olup, harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile sırasıyla %64,462 ve %63,155 verim elde edilmiştir.

Proses optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla k/s (g/mL) oranları yorumlandığında, 1/5 ve 1/7,5 k/s (g/mL) oranlarında daha düşük su tüketimi olacaktır. Fakat, 1/5 k/s (g/mL) oranında optimum pH 11 olması sebebiyle daha yüksek hammadde (NH₃) tüketimi yapılmaktadır. Ayrıca 1/5 ve 1/7,5 k/s (g/mL) oranlarında reaksiyonun daha düşük verimle gerçekleşmesi sebebiyle PG'den AS'a daha düşük dönüşüm sağlanmakta ve daha az miktarda ürün elde edilmektedir.

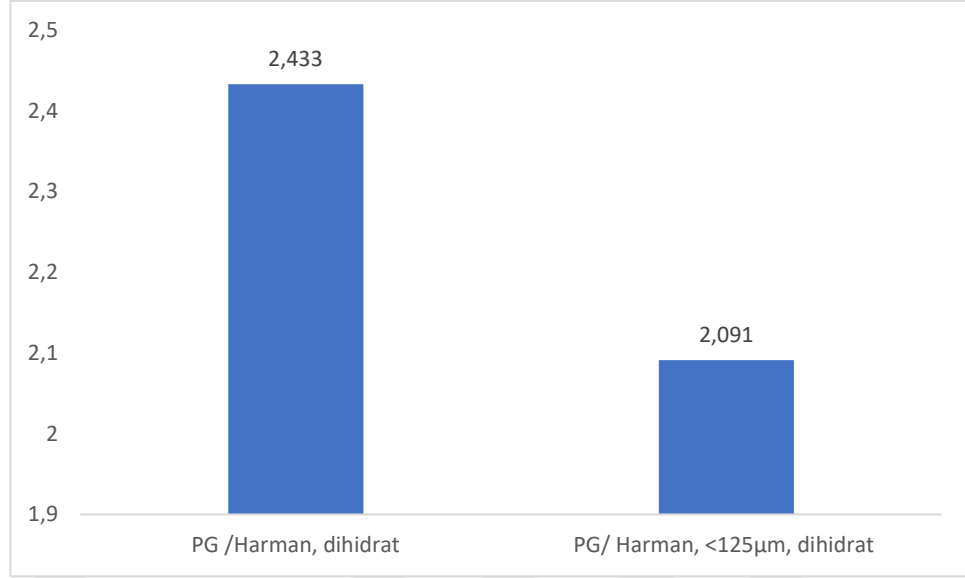
1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ürünü azot ve kükürt içeriklerine göre pH optimizasyonu yapılmış ve pH 10 olarak belirlenmiştir. Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen reaksiyon verimleri yüksek oranda benzerlik göstermektedir.

Proses optimum koşulunun belirlenmesi için, elde edilen ürünlerin kimyasal içerik karşılaştırılması Çizelge 4.38 ve Çizelge 4.39'a göre AS ürünü için azot ve kükürt içeriği ve saflığı, Çizelge 4.58'e göre HAP ürünü için Ca/P oranı dikkate alınarak sırasıyla Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da yorumlanmıştır.



Şekil 4.28 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında elde edilen AS ürünleri kimyasal özellikleri karşılaştırması

Saf AS (Sigma Aldrich) ürününün azot ve kükürt içerikleri sırasıyla %21,224 ve %24 olarak belirlenmiştir. Buna göre, Şekil 4.28'te belirtildiği gibi her iki partikül boyutundaki PG ile elde edilen AS ürünü kimyasal içerik açısından teorik AS ürününde olması gereken kriterleri karşılamaktadır. Fakat, harman PG numunesi ile elde edilen ürünün IC analizi sonucuna göre hesaplanan saflık değeri daha yüksektir.



Şekil 4.29 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında elde edilen HAP ürünleri Ca/P oranları

Porselen firmasından temin edilen kemik külü numunesinin Ca/P oranı 2,098 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.29'a göre partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile elde edilen HAP numunesinde ticari kemik külü numunesinin Ca/P oranına daha yakın bir değer elde edilmiştir.

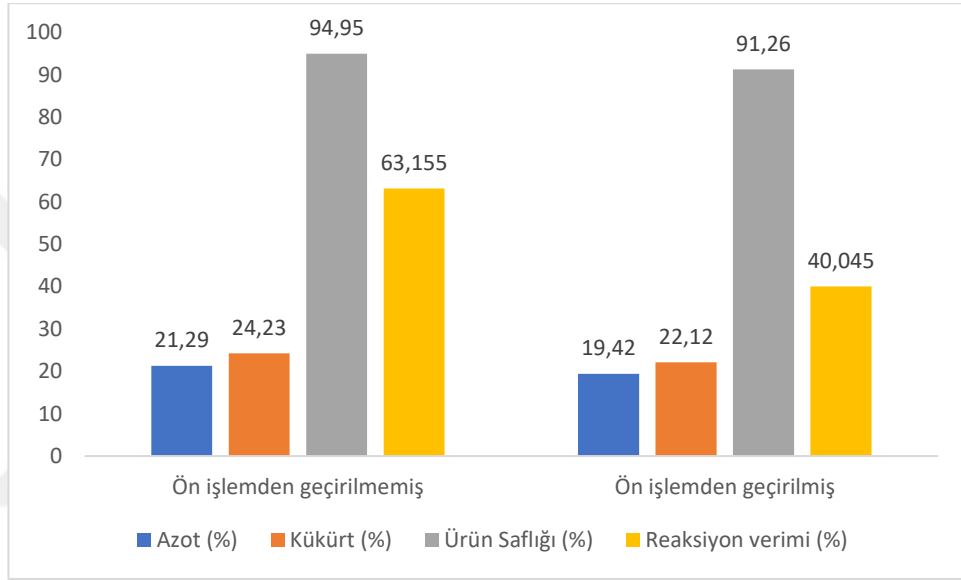
AS ve HAP ürünlerinin ticari ürünlere göre içerik karşılaştırılması yapıldığında, reaksiyon parametreleri açısından optimum sonuçların partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen çalışmalarda elde edildiği belirlenmiştir. Belirlenmiş olan optimum k/s (g/mL) oranında su tüketimi fazla olmasına rağmen, elde edilen numuneler ticari olarak değerlendirilebilmeleri açısından kriterleri sağlamaktadır. Optimum sonuçların <125 µm partikül boyutuna sahip PG numunesi ile elde edilmiş olması, prosesin olası ölçek büyütme durumunda öğütücü ve elek sistemi gibi ekipmanlara da ihtiyaç duyulacağını göstermektedir.

4.10.2 Deniz suyu ile ön yıkama işleminin etkisi

PG'nin saflaştırma çalışmaları kapsamında flor giderimi açısından belirlenmiş olan optimum yıkama koşulları tuz çözeltisi türü deniz suyu olmak üzere 80 °C sıcaklık, 3 saat

yıkama süresi ve 0,174 katı/sıvı (g/mL) oranı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada %70,30 oranında flor giderimi sağlanmıştır.

Bölüm 4.10.1’de yorumlanan deney sonuçlarına göre, deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında ön işlemden geçirilmiş partikül boyutu <125 µm PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçları ile aynı koşullarda ön işlemden geçirilmemiş PG ile gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 4.38, 4.39, 4.40, 4.46 ve 4.47’ye göre karşılaştırılmış ve Şekil 4.30’da yorumlanmıştır.



Şekil 4.30 PG’nin ön yıkama işleminin reaksiyon verimi ve ürün özelliklerine etkisi

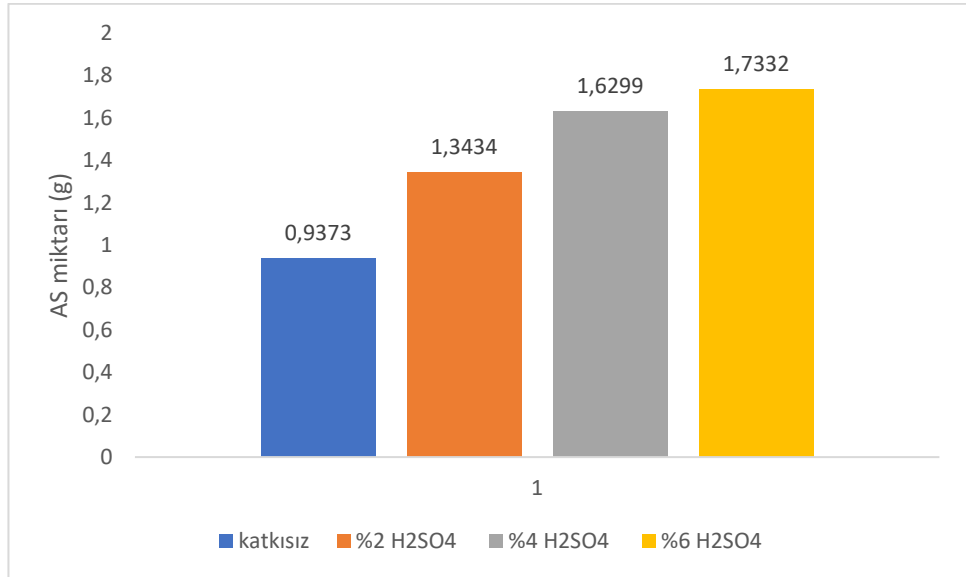
Şekil 4. 30’a göre, PG’nin deniz suyu ile ön yıkama işleminden geçirilmiş olması reaksiyon verimi, ürün saflığı ve elde edilen AS ürününün azot ve kükürt içeriklerini olumsuz etkilemektedir. Bu durum, deniz suyu yapısında bulunan klorür tuzlarının yıkama işlemi esnasında PG’de kontaminasyon oluşturması ve reaksiyon ortamında istenmeyen amonyum klorür oluşumuna yönelik istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmesi olarak yorumlanmaktadır.

Deniz suyu ile yıkama işlemi hem maliyeti arttırması hem de reaksiyon verimini ve ürün saflığını olumsuz etkilemesi sebebiyle, olası ölçek büyütme işleminde Bölüm 4. 10.1.’de belirlenmiş olan optimum koşullarda ön işlem olarak deniz suyu yıkama işleminin gerekli olmadığı gözlemlenmiştir.

4.10.3 Kristalizasyon katkısı etkisi

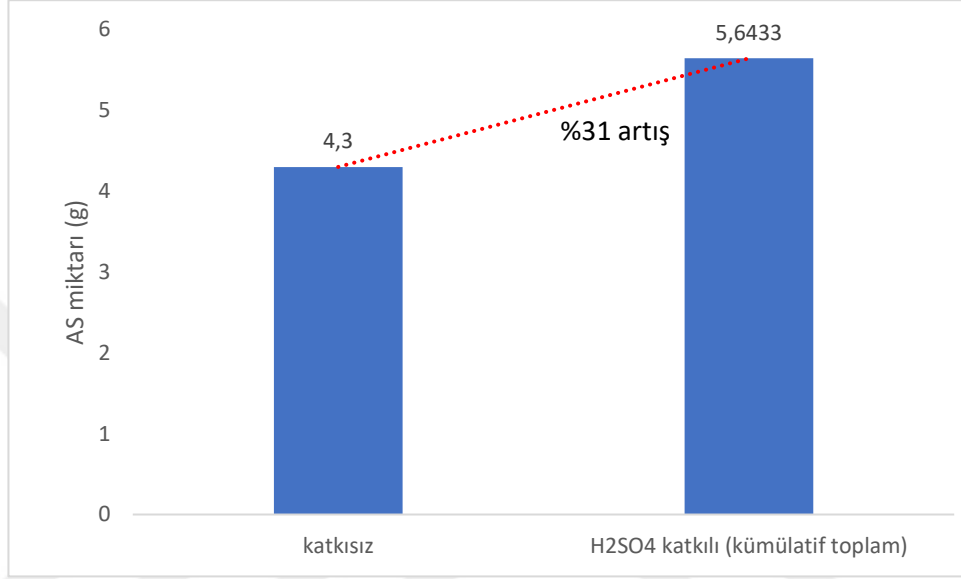
Reaksiyon sonucu filtrasyon işlemi ile elde edilen filtrat yaklaşık olarak kütlece %6 derişimde AS çözeltisidir, AS kristalleri buharlaştırılarak kristalizasyon işlemi sonucu elde edilmektedir. Elde edilen kristal miktarının arttırılması amacıyla kristalizasyon katkıları da kullanılmaktadır. Bu kapsamda, filtratın kütlece %2, %4 ve %6'sı kadar H_2SO_4 kullanılmış ve H_2SO_4 kullanımının elde edilen AS ürünü yapısına etkisi yorumlanmıştır.

Kristalizasyon katkısının etkisini yorumlamak amacıyla, reaksiyon bitiminde elde edilen filtrat kütlece 4 eşit parçaya ayrılmış, bir tanesi katkısız bırakılıp geriye kalan kütlece eşit 3 parçaya da sırasıyla filtratın kütlece %2, %4 ve %6'sı kadar H_2SO_4 eklenmiştir. Çizelge 4.50, gerçekleştirilen deneyler sonucunda filtrata eklenen kristalizasyon katkısı arttıkça elde edilen AS ürünü miktarlarını göstermektedir. Buna göre, optimum koşul olarak belirlenmiş olan partikül boyutu $<125\ \mu m$ olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında kristalizasyon katkısı ile elde edilen AS ürün miktarları Şekil 4.31'de verilmiştir:



Şekil 4.31 Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında kristalizasyon katkısı ile elde edilen AS ürün miktarları

Bölüm 4.10.1.'de optimum proses koşulu olarak belirlenen, partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında kristalizasyon katkısı kullanılmadığı durum ve kullanıldığı durumda elde edilen AS ürünü miktarları Çizelge 4.52'de verilmiş ve Şekil 4.32'de gösterilmiştir:



Şekil 4.32 Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumda elde edilen kristal miktarında artış (%)

Şekil 4.31'de belirtildiği gibi, kristalizasyon katkısı miktarı arttıkça elde edilen AS miktarında artış gözlemlense de %4 ve %6 oranında H₂SO₄ kullanılmış olan numunelerde, AS ürünüde olması gereken kütlece %72,72 SO₄²⁻ ve %27,27 NH₄⁺ yüzdelerinden sapmalar meydana gelmiştir. Özellikle %6 oranında H₂SO₄ kullanılan numunelerde SO₄²⁻ miktarı %72,72'den yüksek oranda sapma göstermektedir. Dolayısıyla, kristalizasyon katkısı kullanılması kütlece %2'ye kadar kabul edilebilir bir nihai ürün artışı sağlamakta, daha fazla miktarda eklenen katkı AS ürünü yapısını bozmaktadır.

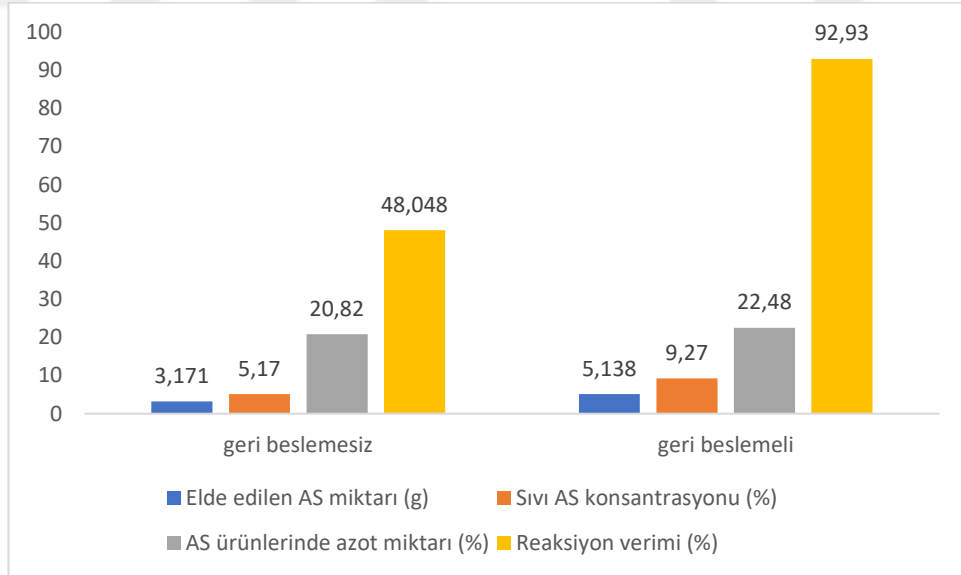
4.10.4 Optimum proses koşullarında iyileştirme deneyleri

Belirlenmiş olan optimum proses koşullarında, proses verimliliğini arttırmaya yönelik iyileştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda belirlenmiş olan optimum

proses koşullarında filtratın geri beslenmesi, kristalizasyon katkısı olarak filtratın kütlegece %1'i oranında H₂SO₄ kullanımı ve filtratın kütlegece %1'i kadar saf AS ürünü eklenerek çekirdek kristalizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.10.4.1 Filtratın geri besleme çalışmaları

Partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışma tekrar edilmiş, reaksiyon bitiminde elde edilen filtrat kütlegece 2 eşit parçaya bölünmüştür. İlki direkt olarak buharlaştırılarak kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş, diğeri ise filtratın kütlegece miktarına göre k/s (g/mL) oranı 1/10 olacak şekilde stokiyometrik olarak hesaplanan partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile pH 10 koşullarında tekrar AS ve HAP üretimine tabi tutulmuştur. Reaksiyon bitiminde filtrat süzölmüş ve buharlaştırılarak kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.33, filtratın geri beslenmesi durumunda filtratın AS konsantrasyonu derişimi, elde edilen AS kristali miktarı, AS kristallerinde kütlegece azot yüzdesi ve reaksiyon verimi değışimini göstermektedir.



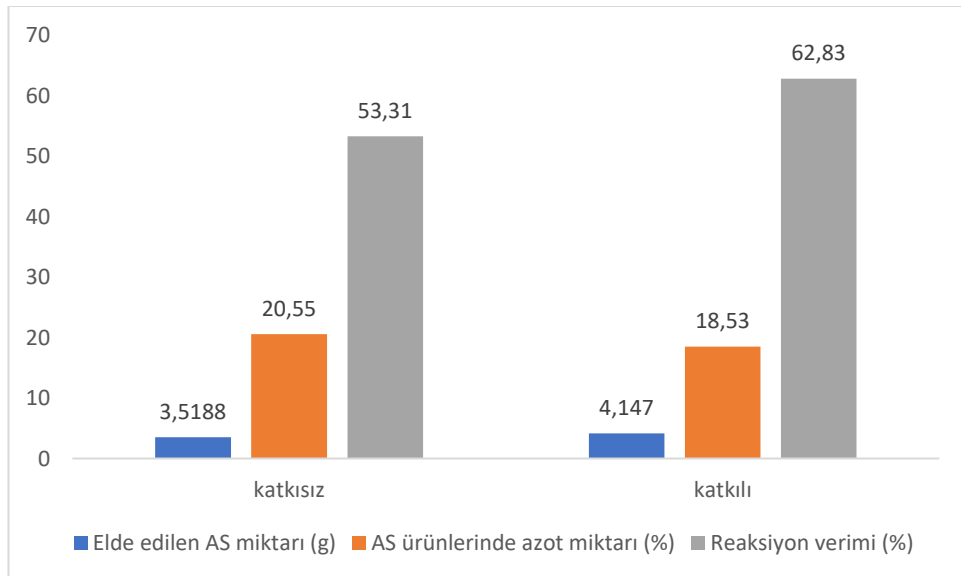
Şekil 4.33 Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında filtratın geri beslemesi etkisi

Şekil 4.33'e göre, optimum proses koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda filtratın geri beslemesi ile elde edilen AS ürünü miktarında %62 oranında artış

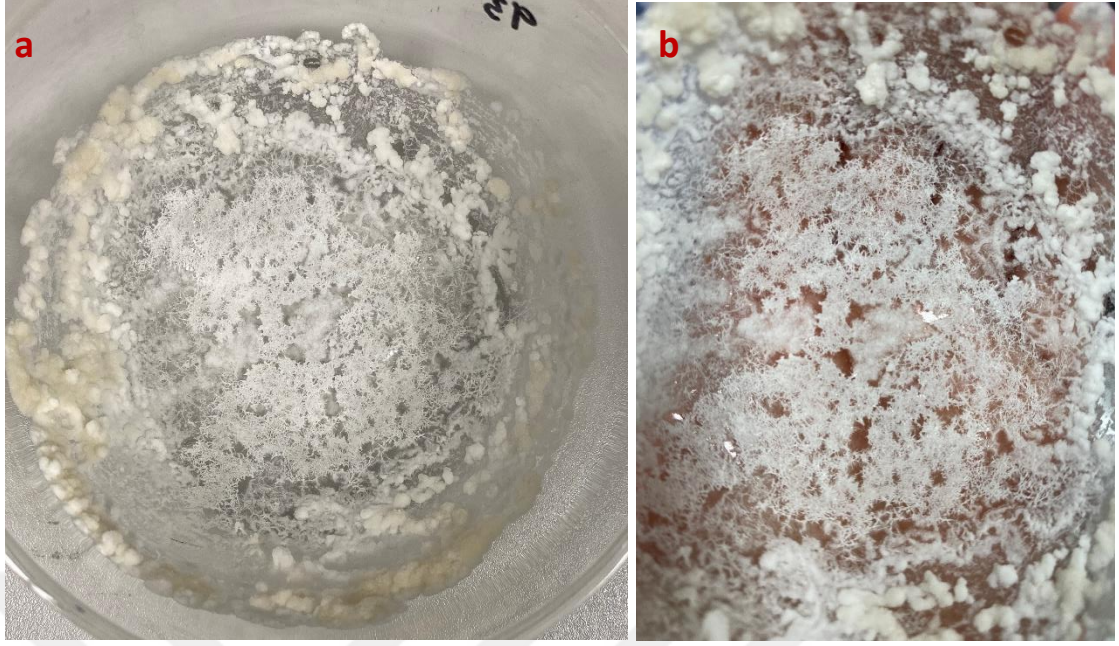
gözlemlenmiştir. Filtratın geri beslemesi ile reaksiyon bitiminde elde edilen filtratın AS ürünü açısından derişimi de %79 oranında artmıştır. Reaksiyon verimi ise, elde edilen net ürün miktarında artış gözlemlenmesi sebebiyle %93 oranında yüksek bir artış göstermiştir. Geri beslemenin gerçekleştirildiği deneyde elde edilen AS ürününün azot miktarında da %22,48 azot içeriği ile yaklaşık %2 oranında artış gözlemlenmiştir. Fakat, teorik olarak AS ürününde olması gereken kütlece azot miktarı %21 olması sebebiyle, filtratın geri beslemesi ile elde edilen AS ürünü azot yüzdesi teorik değerden daha yüksek bir değere sahip olmuş ve teorik değerden sapma göstermiştir.

4.10.4.2 %1 oranında kristalizasyon katkısı kullanımı

Partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışma tekrar edilmiş, reaksiyon bitiminde elde edilen filtrat kütlece 2 eşit parçaya bölünmüştür. İlki direkt olarak buharlaştırılarak kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş, diğeri ise kütlece %1'i oranında H₂SO₄ eklenerek buharlaştırılarak kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.34, kütlece %1 H₂SO₄ kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumda elde edilen net AS kristali miktarı, AS kristallerinde kütlece azot yüzdesi ve reaksiyon verimi değişimini göstermektedir.



Şekil 4.34 Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında filtratın kütlece %1'i kadar H₂SO₄ kullanımının etkisi



Şekil 4.35 Kütlece %1 oranında kristalizasyon katkısı kullanımı ile elde edilen AS kristallerinin görünümü

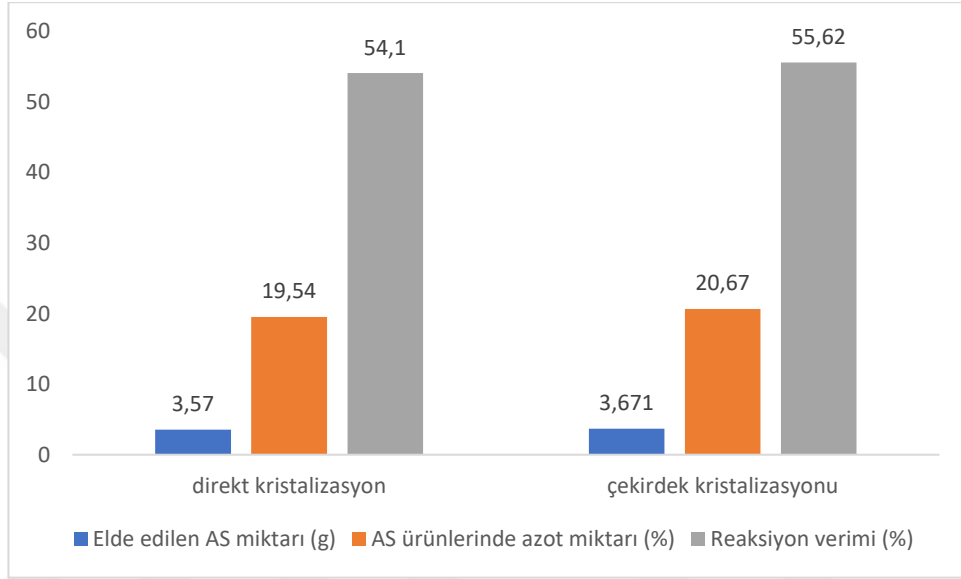
Bölüm 4.6’da kristalizasyon katkısı kullanımı durumunda filtratın kütlece %2, %4 ve %6’sı kadar H_2SO_4 kullanılmış, elde edilen AS ürününün karakterizasyon sonuçlarına göre kütlece %2’den fazla kristalizasyon katkısı kullanımının uygun olmadığı belirlenmiştir. Maliyeti düşürmek amacıyla, kütlece %1 oranında katkı kullanımı çalışmasına göre, elde edilen AS kristallerinin daha iğnemsî yapıda olduğu ve miktarında %17 oranında artış gözlemlenmiştir.

Kütlece %1 kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumda, elde edilen net AS kristali miktarındaki artış reaksiyon verimini de olumlu etkilemiş ve yaklaşık %17’lik verim artışı gözlemlenmiştir. Kristalizasyon katkısı kullanımı ile elde edilen AS kristallerinin azot yüzdesi %18 olarak belirlenmiş de düşme gözlemlenmiştir. Teorik olarak AS ürününde olması gereken kütlece azot miktarının %21 olması sebebiyle, kütlece %1 H_2SO_4 kullanımı AS ürününün azot miktarını olumsuz etkilemiştir.

4.10.4.3 Çekirdek kristalizasyonu deneyi

Partikül boyutu $<125 \mu m$ olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışma tekrar edilmiş, reaksiyon bitiminde elde

edilen filtrat kütleye 2 eşit parçaya bölünmüştür. İlki direkt olarak buharlaştırılarak kristalizasyona tabi tutulmuş, diğerine ise filtratın kütleye %1'i kadar saf AS (Sigma Aldrich) eklenerek buharlaştırılarak kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.36, çekirdek kristalizasyonu deneyinin elde edilen net AS kristali miktarı, AS kristallerinde kütleye azot yüzdesi ve reaksiyon verimine etkisini göstermektedir.



Şekil 4.36 Optimum koşullarda gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında çekirdek kristalizasyonunun etkisi

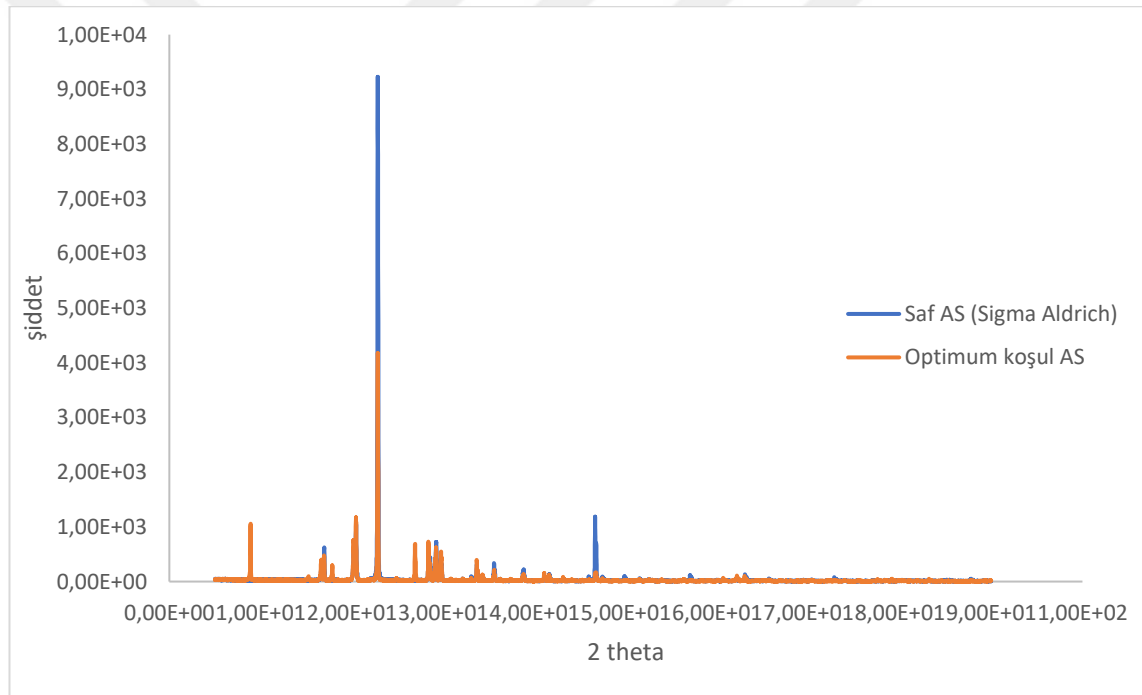
Şekil 4.36'ya göre, çekirdek kristalizasyonu ile elde edilen net AS kristali miktarında %2,8 artış gözlemlenmiştir. Elde edilen AS kristallerinin azot miktarı ve reaksiyon veriminde de az miktarda artış gözlemlenmiştir. Bu durumda, çekirdek kristalizasyonu sonucu çok belirgin iyileşme gözlemlenmemiş olup, saf AS kullanımı ile proses maliyetinde artış olacağı için büyük ölçeğe taşıma işlemi için uygun olmayacağı belirlenmiştir.

4.10.5 Optimum proses koşullarında elde edilen AS ve HAP ürünlerinin ticari alternatifleri ile karşılaştırma analizleri

Deneysel süreçlerde elde edilen bulgular doğrultusunda, elde edilen AS ve HAP ürünlerinin ticari olarak değerlendirilebilmesini yorumlamak amacıyla saf AS (Sigma Aldrich) ve porselen firmasından temin edilen kemik külü numunesi referans alınarak

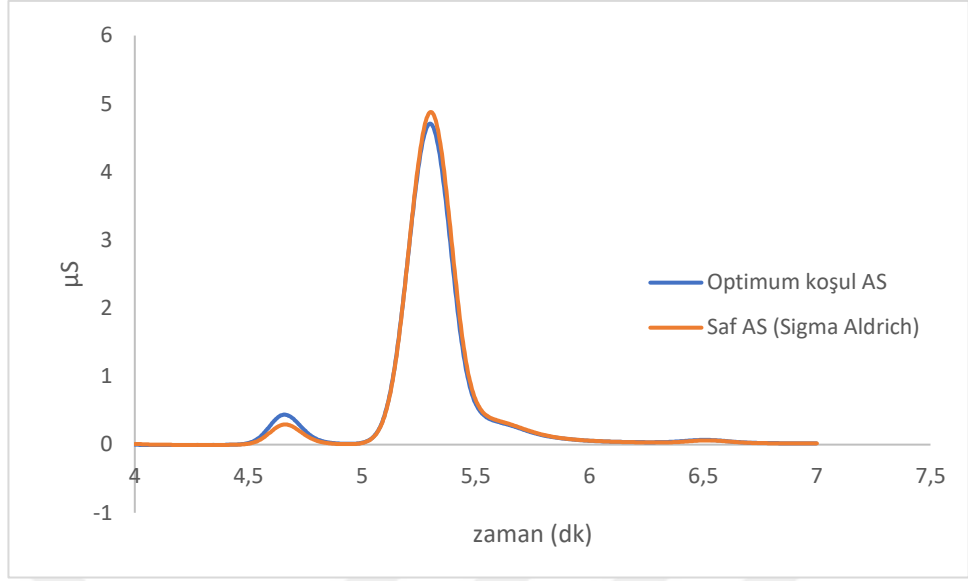
karşılaştırma analizleri gerçekleştirilmiştir. AS numunelerinde IC ve XRD analizleri, HAP ürünlerinde ise XRD analizleri gerçekleştirilerek deneysel çalışmalarda elde edilen numunelerin ticari alternatiflerine oranla kalite yorumu yapılmıştır. Analizler Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.37, saf AS (Sigma Aldrich) ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında elde edilen AS ürününün XRD spektrumlarını, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 ise IC kromatogramlarını göstermektedir.

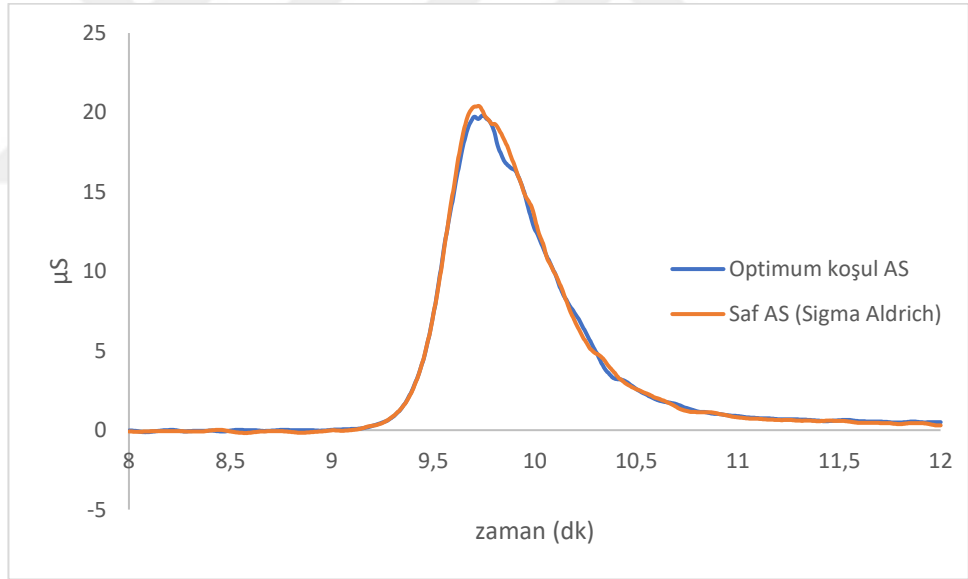


Şekil 4.37 Saf AS (Sigma Aldrich) ve optimum koşul AS ürünü XRD spektrumları

Şekil 4.37'ye göre optimum koşullarda elde edilen AS ürünü kristalografik yapısı ile saf AS (Sigma Aldrich) ürününün kristalografik yapısının yüksek oranda benzerlik göstermektedir. Karakteristik piklerin şiddetlerinde görülen farklılıklar, optimum koşullarda üretilen AS ürününün içerisinde %5 oranında bulunan safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

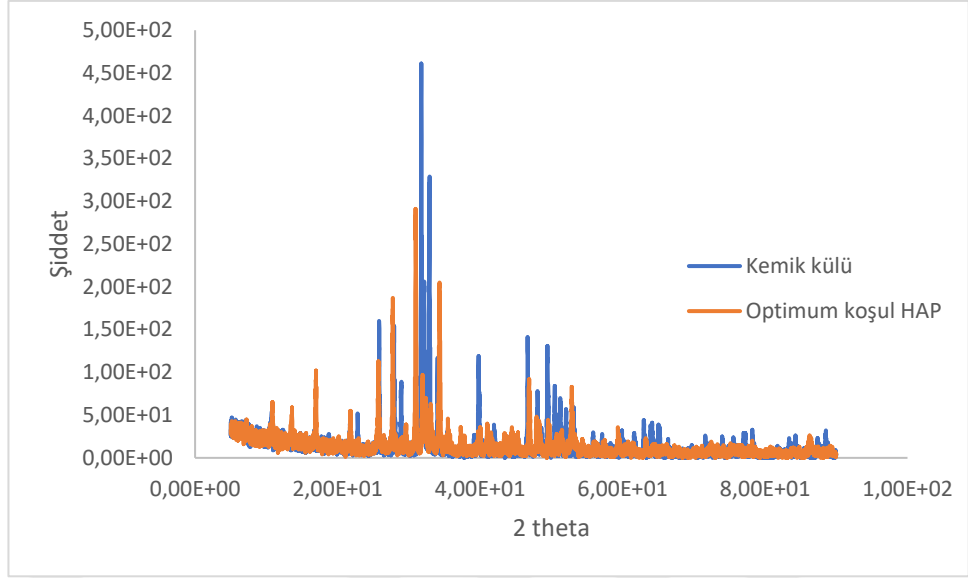


Şekil 4.38 Saf AS (Sigma Aldrich) ve optimum koşul AS ürünü IC kromatogramları (katyon-amonyum)



Şekil 4.39 Saf AS (Sigma Aldrich) ve optimum koşul AS ürünü IC kromatogramları (anyon-sülfat)

Şekil 4.38 ve 4.39'a göre, optimum koşullarda üretilen AS ürünü ile saf AS (sigma Aldrich) ürününün anyon (sülfat) ve katyon (amonyum) kromatogramları yüksek oranda benzerlik göstermektedir. Optimum koşullarda üretilen AS ürününün özellikle anyon kromatogramında belirgin olan pikte omuz girişi, numunenin içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.40 Ticari kemik külü ve optimum koşul HAP ürünü XRD spektrumları

Şekil 4.40, optimum koşullarda üretilen HAP ürünü ile porselen firmasından temin edilen ve kemik porseleni üretiminde kullanılan kemik külü numunesinin XRD spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.40'a göre, numunelerin kristalografik yapılarında benzerlik olsa da, karakteristik pik şiddetlerinin farklılık göstermesi üretilen HAP numunelerin PG kaynaklı safsızlıkları içeriğinde bulunduruyor olmasından kaynaklanmaktadır. Numunelerin ICP-OES analizinde de Ca/P oranlarında farklılık bulunmaktadır.

PG'den AS ve HAP üretimine yönelik gerçekleştirilen proses optimizasyonu çalışmalarında, yüksek saflıkta AS ürünü üretilenmektedir. Fakat HAP ürünüde istenen kalitede ürün üretilenmemektedir. Bu durum, proste kullanılan ana hammadde olan PG yapısında bulunan ağır metal vb. safsızlıkların katı faz olan HAP yapısına geçiyor olması olarak yorumlanmaktadır. Dolayısıyla, ürünün ticari olarak kemik porseleni üretiminde değerlendirilebilmesi amacıyla üretim sonrası saflaştırma çalışmalarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir. AS ürünü ise sıvı fazın buharlaştırılarak kristalizasyonu ile elde edildiği için yapısında safsızlığa sebep olabilecek bir geçiş bulunmamaktadır.

4.11 Optimum Koşullarda Elde Edilen AS Ürününün Yönetmelik Kriterleri Açısından İncelenmesi

Belirlenmiş olan optimum koşullarda üretilen AS ürününün Türkiye’de yürürlükte olan ilgili Yönetmelikler kapsamında belirlenmiş olan kirletici limit değerleri açısından uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik ve kimyasal içerik açısından Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik esasında belirlenmiş olan limit değerler çerçevesinde uygunluk kontrolü gerçekleştirilmiştir.

Doktora Tez çalışmaları kapsamında belirlenmiş olan optimum proses koşullarında üretilmiş olan AS ürününün kütlece azot içeriği ve ağır metal içerikleri sırasıyla Çizelge 4.38 ve 4.55’te verilmiştir. Çizelge 4.61 ise, deneysel çalışmalar doğrultusunda belirlenmiş olan optimum proses koşullarında üretilen AS ürününün ağır metal ve azot içeriklerini ilgili Yönetmelikler kapsamında belirlenmiş limit değerlere uygunluk açısından karşılaştırmasını vermektedir.

Çizelge 4.61’e göre, Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik kapsamında belirlenmiş olan Cd, Cu ve Zn içerikleri sırasıyla 3, 450 ve 1100 ppm’dir. Optimum koşullarda üretilmiş olan AS ürünüde Zn içeriği ICP-OES analizinde tespit edilememiş, Cd ve Cu içeriği ise sırasıyla 0,143 ppm ve 1,404 ppm olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.61 Optimum proses koşullarında üretilen AS ürününün ilgili Yönetmelikler kapsamında belirlenmiş limit değerler açısından değerlendirilmesi

İlgili Yönetmelik	İçerik Kriteri	Değer	AS ürünü ilgili kriter değeri
Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik	Cd	3 ppm	0,143 ppm
	Cu	450 ppm	1,404 ppm
	Zn	1100 ppm	(-)
Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik	N*	20%	21,29%

Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik kapsamında, AS gübresi içerisinde bulunması gereken azot miktarı amonyak azotu cinsinden en az kütlece %20'dir. Optimum koşullarda üretilmiş AS ürününde ise azot miktarı kütlece %21,29 olarak analiz edilmiştir.

Optimum proses koşullarında üretilmiş olan AS ürünü ağır metal ve azot içeriği açısından Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik ve Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik kapsamında belirlenmiş olan limit değerler ile uygunluk içerisinde olup, ticari olarak değerlendirilme potansiyeli bulunmaktadır.

4.12 Proses Optimum Koşullarında Hammadde Birim Maliyet Analizi

Doktora Tez çalışması kapsamında alkali koşullarda PG ve H_3PO_4 reaksiyonu ile AS ve HAP üretimi için gerçekleştirilen deneysel çalışma setleri ve analiz çalışmaları doğrultusunda elde edilen bulgular ile AS ürününün gübre ürünü olarak, HAP ürününün ise porselen endüstrisinde kemik porseleni üretiminde kemik külüne alternatif olarak değerlendirilebilmesi amacıyla her iki ürünün hedeflenen kullanım alanına uygunluk kriterlerinin en düşük maliyet ile sağlanabildiği optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Söz konusu reaksiyon koşullarında reaksiyon verimi de göz önünde bulundurularak, reaksiyon stokiyometrisine göre 1 ton PG tüketimi ve 1 ton AS üretimi koşullarında prosesin hammadde birim maliyet analizi hesaplanmıştır. Olası kristalizasyon katkısı kullanımı için de filtratın kütlece %1'i kadar H_2SO_4 kullanımı durumu maliyet tablolarına eklenmiştir.

Söz konusu maliyet analizi reaksiyon verimi ve stokiyometrisine göre hesaplanmış olup, PG taşıma- elleçleme maliyeti, tesis kurulumu, ekipman, sarf malzeme, PG'nin partikül boyutunu hazırlamak amacıyla elek sistemi giderleri dahil edilmemiştir. Aynı şekilde PG tüketimi devam ettikçe uygun hale gelecek PG depolama alanından veya HAP ürününün ekonomik değerlendirilmesinden elde edilecek kazanç kalemleri de dahil edilmemiştir. Çizelge 4.62, Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Planlama Bölümü'nden Ocak 2023 döneminde temin edilen güncel hammadde birim maliyet bilgilerini vermektedir.

Çizelge 4.62 Proseste kullanılan hammaddelerin birim maliyetleri

Birim Fiyat	\$/ton
H ₃ PO ₄	1100
NH ₃	960
(NH ₄) ₂ SO ₄	250
H ₂ SO ₄	60

Çizelge 4.63 ve 4.64 ise %63 reaksiyon verimi durumunda 1 ton PG tüketimi ve 1 ton AS üretimi koşulları için hammadde tüketimlerini göstermektedir.

Çizelge 4.63 1 ton PG tüketimi durumu için reaksiyon stokiyometrisi

Tüketilen (kg)		Üretilen (kg)	
PG	1000	AS	483,49
H ₃ PO ₄	183,07	HAP	367,74
NH ₄ OH	179,48	H ₂ O	518,18
H ₂ SO ₄ *	7,34		

* Filtratın kütlece %1'i kadar kristalizasyon katkısı kullanımı durumunda H₂SO₄ tüketimi

Çizelge 4.64 1 ton AS üretimi durumu için reaksiyon stokiyometrisi

Üretilen (kg)		Tüketilen (kg)	
AS	1000	PG	1303,04
HAP	760,61	H ₃ PO ₄	238,54
H ₂ O	1071,76	NH ₄ OH	233,86
		H ₂ SO ₄ *	9,56

*Filtratın kütlece %1'i kadar kristalizasyon katkısı kullanımı durumunda H₂SO₄ tüketimi

Bölüm 3.3.1, eşitlik (5) ve (6)'da belirtildiği üzere, reaksiyon girdileri 5 mol PG, 3 mol H₃PO₄ ve 10 mol NH₄OH; reaksiyon çıktıları ise 5 mol AS, 1 mol HAP ve 19 mol sudur. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan H₃PO₄ %85 derişimlidir, NH₄OH ise %21'lik NH₃ çözeltisidir. Çizelge 4.63 ve Çizelge 4.64'te bulunan reaksiyon stokiyometrisi optimum proses koşullarında elde edilen %63'lük reaksiyon verimine göre hesaplanmıştır.

Hammadde birim maliyetlerine göre 1 ton PG tüketimi için kristalizasyon katkısı olarak filtratın kütlege %1'i kadar H_2SO_4 kullanılmayan ve kullanılan durumlar için hazırlanan maliyet analizi sırasıyla Çizelge 4.65 ve 4.66'da verilmiştir.

Çizelge 4.65 1 ton PG tüketimi durumunda proses hammadde maliyeti

Hammadde	Tüketim (ton)	Maliyet (\$/ton)	Proses Maliyeti (\$)
PG	1	0	0
H_3PO_4	0,183	1100	201,3
NH_4OH (%21)	0,179	201,6	36,09
Toplam			237,39

Çizelge 4.65'e göre %63 verim elde edilen optimum reaksiyon koşullarında 1 ton PG tüketimi durumu için hammadde maliyeti 237,39 \$'dır.

Çizelge 4.66 1 ton PG tüketiminde kristalizasyon katkısı kullanımı durumu için proses hammadde maliyeti

Hammadde	Tüketim (ton)	Maliyet (\$/ton)	Proses Maliyeti (\$)
PG	1	0	0
H_3PO_4	0,183	1100	201,3
NH_4OH (%21)	0,179	201,6	36,09
H_2SO_4	0,007	60	0,42
Toplam			237,81

Çizelge 4.66'ya göre %63 verim elde edilen optimum reaksiyon koşullarında 1 ton PG tüketimi ve filtratın kütlege %1'i kadar kristalizasyon katkısı (H_2SO_4) kullanımı durumu için hammadde maliyeti 237,81 \$'dır.

Hammadde birim maliyetlerine göre 1 ton AS üretimi için kristalizasyon katkısı olarak filtratın kütlege %1'i kadar H_2SO_4 kullanılmayan ve kullanılan durumlar için hazırlanan maliyet analizi sırasıyla Çizelge 4.67 ve 4.68'de verilmiştir.

Çizelge 4.67 1 ton AS üretimi durumunda proses hammadde maliyeti

Hammadde	Tüketim (ton)	Maliyet (\$/ton)	Proses Maliyeti (\$)
PG	1,304	0	0
H ₃ PO ₄	0,238	1100	261,8
NH ₄ OH (%21)	0,233	201,6	46,97
Toplam			308,77

Çizelge 4.67'ye göre %63 verim elde edilen optimum reaksiyon koşullarında 1 ton AS üretimi durumu için hammadde maliyeti 308,77 \$'dır.

Çizelge 4.68 1 ton AS üretiminde kristalizasyon katkısı kullanımı durumu için proses hammadde maliyeti

Hammadde	Tüketim (ton)	Maliyet (\$/ton)	Proses Maliyeti (\$)
PG	1,304	0	0
H ₃ PO ₄	0,238	1100	261,8
NH ₄ OH (%21)	0,233	201,6	46,97
H ₂ SO ₄	0,009	60	0,54
Toplam			309,31

Çizelge 4.68'e göre %63 verim elde edilen optimum reaksiyon koşullarında 1 ton AS üretimi ve filtratın kütlegece %1'i kadar kristalizasyon katkısı (H₂SO₄) kullanımı durumu için hammadde maliyeti 309,31 \$'dır.

Proses maliyet kalemlerinde en yüksek gider H₃PO₄'e aittir. NH₃ ve buna bağlı olarak NH₄OH maliyetleri de güncel jeopolitik etkilere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Proses ürünü olan AS'ın Ocak 2023 dönemi fiyatı 250 \$/ton olarak belirtilmiştir. Bu durumda, proses sadece hammadde birim maliyeti giderlerine göre değerlendirildiğinde bile ekonomik değildir. AS ürünü gübreleme ürünü olarak değerlendirilebilecek kriteri sağlamakta ve ticari potansiyel bulundurmaktadır. Fakat, prosesin ekonomik olarak avantajlı konuma geçebilmesi için HAP ürününün porselen endüstrisinde kemik porseleni üretiminde kullanılmak için gerekli kriteri sağlaması gerekmektedir. Bu durumda, reaksiyon sonucu elde edilen HAP'ın reaksiyon sonrası saflaştırma işlemlerinden geçirilerek Ca/P oranının ticari kemik külü numunesi yerine kullanılmak üzere uygun orana getirilmesi gerekmektedir. HAP'ın saflaştırma işlemi ile, reaksiyon sonucu HAP

yapısına transfer olan PG kaynaklı ağır metallerin gıda ürünleri ile temasa geçme potansiyeli de azalacak ve insan sağlığı açısından taşınan olası risk de en aza inmiş olacaktır.



5. SONUÇ

Yaş proses ile H_3PO_4 üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan PG'nin dünya genelinde yıllık birikme hızı 300 Mton'a ulaşmıştır. PG yapısı, yaş proses sürecinde hammadde olarak kullanılan fosfat kayasına ve prosesin işletim koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermekte, dolayısıyla tek bir kimyasal formül ile tanımlanamamaktadır. PG, ana yapısı jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) olmakla birlikte, yapısında fosfat kayası kaynaklı bulunan ağır metal ve radyonüklid gibi safsızlıklar sebebiyle geri dönüşümünün sağlanabileceği endüstriyel alanlar kısıtlıdır ve malzemenin geri dönüşüm oranı düşüktür.

PG'nin kimyasal yapısı sebebiyle özellikle yapı ve tarım sektöründe değerlendirilme potansiyeli bulunmakta, bu alanlarda çeşitli akademik ve endüstriyel çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Uluslararası Gübre Birliği (IFA) da PG alanında çalışmalara önem vermekte, kurum tarafından 2020 yılında yayınlanan PG 2 raporunda da malzemenin yol yapımı, yapı malzemesi üretimi ve tarımsal amaçlı kullanımı gibi farklı alanlarda geri dönüşüm çalışmaları kapsamında yenilikçi yöntemler üzerinde araştırmaların sürdürülmekte olduğu ve bu konunun gün geçtikçe daha da önem kazandığı belirtilmiştir. Fakat bu çalışmalar henüz araştırma aşamasındadır ve ulusal/uluslararası otoriteler tarafından onaylanan bir uygulama henüz mevcut değildir. PG yönetimi, bertarafı ve geri kazanımı gibi konularda yönetmelik bazında da güncelleştirmeler yapılması öngörülmektedir. Bu sebeple PG yönetimi açısından kapsamlı hazırlık çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı tarafından desteklenen ve Ankara Üniversitesi yürütücülüğünde Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. ile işbirliği çerçevesinde “Gübre Üretim Prosesinde Atık Geri Dönüşümü ve Uygulamaları” projesi kapsamında yürütülen Doktora Tez çalışması ile fosfatlı gübre üretim prosesinde atık olarak oluşan PG'nin AS ve HAP üretiminde hammadde olarak kullanılabilirliğini hedefleyen proses geliştirilmesi ve optimizasyonu ile PG yönetimi açısından endüstriye yenilikçi bir bakış açısının kazandırılması ve geliştirilecek proseste sürdürülebilir ve yerli hammadde kaynaklarının kullanılmasıyla ulusal öncelikler kapsamında teknoloji geliştirilmesi ve ürün üretimi hedeflenmiştir.

Doktora Tez çalışmaları kapsamında model bir numune ile çalışılması amacıyla öncelikle örnekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Toros Tarım Sanayi ve Ticaret A.Ş. Mersin Üretim Tesisi doğu PG sahasında belirlenmiş 16 noktanın 2 farklı derinliğinden alınan numunelerle yapılan örnekleme işlemi sonrasında kurutulan 32 adet PG numunesi harmanlanmış ve sahayı gerçekçi bir şekilde temsil edecek bir standart numune oluşturulmuştur. Numunelerin ICP-OES ve IC cihazları ile tutarlı bir şekilde analiz edilmesi amacıyla, PG numunesi içerisindeki elementlerin konsantrasyon aralıkları dikkate alınarak metot çalışması gerçekleştirilmiştir. Örnekleme yapılan yığının derişim profilinin çıkarılması amacıyla 32 noktanın 4'er tekrarlı ICP-OES analizi gerçekleştirilmiş, analizlerin ortalaması ile PG yığınının derişim profili oluşturulmuştur. Örnekleme yapılan 32 adet nokta yığının konsantrasyon profili elde edildikten sonra 125 µm partikül boyutuna elenmiş ve partikül boyutu dağılımının ağır metal derişimine etkisi incelenmiştir. PG numunesi içerisindeki Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni ve Pb miktarları Fe miktarına oranla çok düşük olduğu, ICP-OES analizi sonuçlarına göre Mo ve P₂O₅ miktarlarının partikül boyutu ile fazla değişmediği kabul edilmiştir. Buna göre; ICP-OES analizi sonuçlarına göre PG numunesinin partikül boyutunun <125 µm'ye düşürülmesi ile Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ve Pb derişimlerinde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. İki farklı partikül boyutundaki model PG numunesinin ICP-OES analizi sonuçları yorumlandıktan sonra PG'nin tuz çözeltileri kullanılarak ön saflaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma deneyleri homojen hale getirilmiş ve partikül boyutu <125 µm'ye düşürülmüş PG numunesi ile gerçekleştirilmiştir. Yıkama deneylerinde sıcaklık, k/s (PG/tuz çözeltisi) oranı, tuz çözeltisinin türü ve yıkama süresi parametrelerinin PG'den flor, ağır metal giderimi ve yıkama işlemi sonucunda Ca²⁺ ve SO₄²⁻ kaybı incelenmiştir. Saflaştırma çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar Box- Behnken deney tasarım matrisine göre hazırlanmış deney deseni ile yürütülmüş, elde edilen bulgular dahilinde istatistiksel deney tasarımına dayalı optimizasyon çalışmaları Design Expert yazılımı ile tamamlanmıştır.

Ultra saf su (UPW), %5 NaCl, %10 NaCl ve deniz suyu çözeltileri ile gerçekleştirilen yıkama deneylerinde giderim oranları incelendiğinde, Box-Behnken deney tasarım matrisinde çalışılan çoklu parametreler içerisinde flor giderimi sonuçlarının sıcaklığa bağlı olarak tutarlı değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple, flor gideriminin

sıcaklığa ve çalışılan yıkama çözeltilerine bağlı olarak değişimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Sıcaklık, yıkama süresi ve k/s oranı parametreleri içerisinde flor giderimi için Design Expert yazılımı ile 80 °C sıcaklık, 3 saat yıkama süresi ve 0,174 k/s (g/mL) oranı koşullarında gerçekleştirilen yıkama deneylerinde %73,31 oranında flor gideriminin sağlanacağı belirlenmiştir. Flor giderimi açısından belirlenmiş olan optimum yıkama koşullarında 4 tekrarlı deneysel doğrulama çalışmaları da gerçekleştirilmiş ve ortalama %70,30 flor giderimi hesaplanmıştır. Aynı koşullarda Design Expert yazılımı ile %73,31 flor giderimi belirlenmiş olup, deneysel çalışma ve model arasında %3'lük fark bulunmaktadır.

Alkali koşullarda PG ve H₃PO₄ reaksiyonu ile AS ve HAP üretimi çalışmaları amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışma metodolojisi reaksiyon modeli, reaksiyon parametreleri ve bu parametrelerin faktör aralıklarının belirlenmesi ile kurulmuştur. Bu kapsamda, önceden belirlenen k/s (g/mL) oranlarında hazırlanan PG/su süspansiyonlarında partiküllerde çökme yaşanmaması ve reaksiyon süresince reaktantlar arası yüzey alanı etkileşiminin sürekli kalması amacıyla reaksiyon deneylerinin tamamında sabit karıştırma hızı kullanılmıştır. Reaksiyon dizisi termodinamik analizine göre 25 °C sıcaklıkta reaksiyon denge sabiti (K) belirlenmiş olup, K değerine göre reaksiyonun kendiliğinden tersinmez olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Dolayısıyla, proses optimizasyonu çalışmalarında enerji tüketimini minimumda tutmak amacıyla reaksiyon çalışmaları oda sıcaklığında ve ortam basıncında gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon çalışmaları 1/5, 1/7,5 ve 1/10 k/s (g/mL) olmak üzere 3 farklı k/s oranında, pH 9, 10 ve 11 olmak üzere 3 farklı pH değerinde gerçekleştirilmiştir. PG'nin reaksiyon çalışmalarındaki etkinliğini gözlemlemek amacıyla, yapısında farklı mol oranlarında kristal su bulunduran jips (anhidrit, hemihidrat ve dihidrat) ile kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, çalışmanın ilk aşamalarında 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranında deneysel çalışmalar kapsamında anhidrit, hemihidrat, dihidrat (ticari jips ürünü) ve örnekleme yapılan harman PG numunesinin kaba elekten geçirilmiş (partikül boyutu <10 mm) ve partikül boyutu <125 µm olan PG numunesinin reaksiyon etkinliği yorumlanmıştır. Ürün karakterizasyonu sonuçlarına göre 1/10 k/s (g/mL) oranında reaksiyon veriminin daha yüksek olması sebebiyle, olası ölçek büyütme çalışmalarında

prosesin su tüketimini düşürmek amacıyla 1/5 ve 1/10 k/s (g/mL) oranının orta noktası olan 1/7,5 k/s (g/mL) oranında örnekleme yapılan harman PG numunesinin kaba elekten geçirilmiş (partikül boyutu <10 mm) ve partikül boyutu <125 µm olan PG numunesi ile reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinde kütlece %21 azot ve %24 kükürt içeriği sağlanamamıştır. Fakat, AS ürününde olması gereken azot ve kükürt içeriğine en yakın içeriğin pH 11'de üretilen AS numunelerinde olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla 1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında AS ürünü içeriği açısından optimum pH 11 olarak belirlenmiştir. Elde edilen AS ürünü saflığı %72-94 oranında, reaksiyon verimi ise %9-39 oranında değişkenlik göstermektedir. 1/5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında AS ürünü saflığı ve reaksiyon verimi düşüktür.

1/7,5 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında elde edilen AS ürünlerinin amonyum ve sülfat içeriği pH 10 ve 11 koşullarında benzerlik göstermektedir. Optimize edilmesi istenen prosesin hammadde maliyetini de minimize etmek amacıyla orta nokta k/s (g/mL) oranı deneylerinde optimum pH 10 olarak belirlenmiştir. Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125µm olan PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde sülfat içeriğine göre AS ürünü saflığı sırasıyla %90,07 ve %91,27 olarak, reaksiyon verimi ise sırasıyla %45,92 ve %48,14 olarak belirlenmiştir. Partikül boyutunun azalması ile reaksiyon veriminin artması, reaksiyon süresince k/s ara yüzey alanının artması ile açıklanmaktadır.

1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ürünlerinde kütlece %21 azot ve %24 kükürt içeriği sağlanabilmiştir. Teorik AS ürününde olması gereken azot ve kükürt içeriğinin pH 10 ve 11'de üretilen numuneler ile sağlanabildiği gözlemlenmektedir. Fakat, pH 11'de gerçekleştirilen deneylerde hammadde sarfiyatı artacağı için 1/10 k/s (g/mL) oranı deneylerinde optimum üretim pH'ı 10 olarak belirlenmiştir. Deneylerde elde edilen AS numunelerinin saflık değerleri %88-%99 arasında değişkenlik göstermekte olup, PG numuneleri ile üretilen numunelerin %94-%99 oranında saf olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon verimi saf CaSO₄ ile yapılan

reaksiyon çalışmalarında daha düşüktür, PG ile yapılan çalışmalarda ortalama %60 verim hesaplanmıştır. Saf CaSO_4 'e göre daha yüksek verim elde edilmesinin sebebi, PG yapısındaki Fe, Cr, Al gibi safsızlıkların reaksiyon verimini ve AS kristalizasyonunu iyileştirici ajan olarak görev yapması olarak düşünülmektedir. PG içerisinde Cr 3-7 ppm, Al 300-600 ppm, Fe de 200-1000 ppm arasında bulunmaktadır, bu sebeple Fe ve Al'nin daha fazla etkisinin olduğu düşünülmektedir. Başka bir deyişle, PG yapısındaki Fe ve Al, reaksiyon verimini ve AS kristalizasyon mekanizmasını iyileştirici etki göstermektedir.

PG'nin ön saflaştırma çalışmaları kapsamında tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen çalışmalarda flor giderimi açısından belirlenmiş olan 80 °C sıcaklık, 3 saat yıkama süresi ve 0,174 k/s (g/mL) oranı koşullarında deniz suyu ile gerçekleştirilen yıkama deneyleri ile ön işlemden geçirilmiş PG ile alkali koşullarda PG- H_3PO_4 reaksiyonu ile AS ve HAP üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiş, PG'nin deniz suyu ile ön saflaştırma işlemine tabi tutulmasının reaksiyon verimine ve elde edilen AS ve HAP ürünlerinin kalitesine etkisi incelenmiştir. Reaksiyon çalışmaları partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/5 k/s (g/mL) oranı pH 11, 1/7,5 k/s (g/mL) oranı pH 10 ve 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda elde edilen AS ürünlerinin karakterizasyon sonuçlarına göre k/s (g/mL) oranı 1/5, 1/7,5 ve 1/10 olan deneylerinde sırasıyla %83,53, %97,47 ve %91,26 saflıkta AS üretilmiş olup, reaksiyon verimi ise sırasıyla %32, %52,8 ve %40,04 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen net AS ürününün miktarını arttırmak amacıyla kaba elekten geçirilmiş harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/5 k/s (g/mL) oranı pH 11, 1/7,5 k/s (g/mL) oranı pH 10 ve 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen kristalizasyon katkısı deneylerinde ise reaksiyon bitiminde elde edilen filtratın (sıvı AS çözeltisi) kütlece %2, %4 ve %6'sı oranında H_2SO_4 eklemesi yapılmıştır. AS ürünlerinde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarına göre, katkı maddesi arttıkça AS ürünü içeriğindeki sülfat miktarı artmış, azot miktarı ise beklendiği gibi azalmıştır. Fakat, katkı maddesinin kütlece %2'den fazla olduğu durumlarda kristalizasyon başarılı bir şekilde gerçekleştirilememiştir, IC sonuçlarına göre de bu numunelerde sülfat miktarında (+) yönde (>%72,72), azot miktarında ise (-) yönde (<%21,21) sapmalar olduğu ve elde edilen AS ürünlerinin kristal formuna gelmediği,

yapısında bozulmalar olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, kristalizasyon katkısı en yüksek filtratın kütlege %2'si oranında kullanılabilir. %2 kristalizasyon katkısının kullanıldığı deneylerde, kullanılmayan deneylerde edilen katı üründen %13-43 oranında fazla miktarda AS ürünü elde edilebilmiştir.

Elde edilen AS ve HAP ürünlerinin ICP-OES analizi de elementel içeriği belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. AS ürünlerinde, Sigma Aldrich firmasının AS ürününe göre Al, Cu ve Mn metallerinde daha yüksek konsantrasyona sahiptir. Numunelerin Zn içerikleri tutarlılık göstermektedir. Bitki besin elementi içeriklerine incelendiğinde ise, Sigma Aldrich firmasının AS ürününe göre daha fazla Fe, K, Mg ve Na içerdiği gözlemlenmektedir. HAP ürünlerinin porselen endüstrisinde faaliyet gösteren bir firmadan temin edilen kemik külü numunesine göre Mn içeriği çok yüksek, Zn içeriği ise çok düşüktür, Pb içeriği ise referans kemik külü numunesinde analiz edilememiştir. Cd, Cr, Cu ve Ni içerikleri ise kemik külü numunesine kıyasla farklılık göstermektedir. Elde edilen HAP numunelerinin Ca ve P içerikleri ICP-OES analizi ile incelenmiş, Ca/P oranları da analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Referans olarak ticari kemik külü numunesi kullanılmış ve numune sonucuna göre karşılaştırma yapılmıştır. Ticari kemik külü numunesi ile Ca/P oranındaki farklılıklar, üretilen HAP numuneleri içerisinde PG kaynaklı ağır metal geçişinin olması ve HAP yapısının Ca/P oranını olumsuz etkilemesi olarak açıklanmaktadır.

Reaksiyon çalışmalarında elde edilen HAP numunelerinin porselen endüstrisinde kemik porseleni üretiminde kemik külüne alternatif bir malzeme olarak kullanılabilmesinin test edilmesi amacıyla reaksiyon çalışmalarında toplamda 5 sette tamamlanan ölçek büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

AS numunelerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, literatür çalışmasında AS ürünü için 1400 ve 3127 cm^{-1} 'de gözlemlenen ve NH_4^+ grubu deformasyonu ve gerilmesini gösteren piklerin 1404 ve 3140 cm^{-1} 'de bulunduğu gözlemlenmiştir. 547, 617 ve 1103 cm^{-1} 'de gözlemlenen ve SO_4^{2-} grubu simetrik deformasyon ve esnemesini gösteren piklerin ise literatürde sırasıyla 458, 618 ve 1100 cm^{-1} 'de bulunduğu belirtilmiştir. Elde edilen AS ürünlerinin FT-IR spektrumları literatür ile uyumluluk göstermektedir. AS

numunelerinin XRD analizlerinde ise, XRD spektrumu ve JCPDS dosyaları incelendiğinde, elde edilen numunelerdeki ana bileşenin mascagnite kristal yapısına sahip AS kristaline benzerlik gösterdiği, numuneler içerisinde bulunan muhtemel safsızlıkların biphosphammite ve apatite olduğu belirlenmiştir. Bu durum, reaksiyon bitiminde filtrat ve kek kısmının başarılı şekilde ayırlamadığını göstermektedir.

Toplamda 5 deney setinde tamamlanan ölçek büyütme çalışmasında elde edilen HAP numuneleri FT-IR analizleri tamamlandıktan sonra harmanlanmış ve elde edilen tek numune XRD analizine gönderilmiştir. HAP numunelerin FT-IR sonuçlarına göre 1018-601 cm^{-1} aralığında PO_4^{3-} gruplarına ait şiddetli gerilme titreşimi bantları, 455 ve 470 cm^{-1} aralığında yine PO_4^{3-} gruplarına ait zayıf bir gerilme titreşimi bandı görülmektedir. 1396 ve 1404 cm^{-1} 'de bulunan gerilme titreşimi bantları ise HAP yapısında bulunan CO_3^{2-} gruplarına aittir. 840 ve 871 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bantlarının CO_3^{2-} gruplarına ait olabileceği düşünülmektedir. Spektrumda 1620, 1689, 3402 ve 3541 cm^{-1} 'de gözlemlenen OH^- bantları ise numune yapısında absorplanmış su olduğunu ve HAP numunelerinin verimli bir şekilde kurutulamadığını göstermektedir. İlgili fonksiyonel gruplara ait literatürde 3572 cm^{-1} 'de OH^- , 1643 cm^{-1} 'de bağlı su, 1458 ve 864 cm^{-1} 'de CO_3^{2-} grubu ve 1010, 563 ve 470 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} grubu bantları gözlemlenmiş olup, sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir. 5 deney setinde üretilip harmanlanan HAP numunelerinin XRD spektrumunda gözlemlenen karakteristik piklere göre harman HAP numunesinin ana bileşeninin apatite- CaOH olduğu gözlemlenmiştir. JCPDS dosyaları incelendiğinde numuneler içerisinde bulunan muhtemel safsızlıkların anhydrite, apatite- CaOH , tricalcium bis(phosphate(VI))- beta minerallerine ait olabileceği belirlenmiştir. XRD spektrumuna göre, PG'den apatit yapısına dönüşümün tam verimle gerçekleşmediğini veya süzme işleminin başarılı yapılamadığını göstermektedir. FT-IR spektrumunda absorplanmış su bantlarının olması, numunelerin kurutma işleminin de başarılı bir şekilde gerçekleştirilemediğini göstermektedir.

Ölçek büyütme çalışmaları kapsamında karakterizasyon işlemleri tamamlanan HAP numuneleri porselen firmasına gönderilmiş ve numunelerin kemik porseleni üretiminde kullanılabilirliği test edilmiştir. Deneme çalışmaları sonucunda standart kemik porseleni reçetesinde kemik külü yerine HAP ürünlerinin kullanımı ile çamur reolojisinin bozulma

göstermesi sebebiyle standart dökümden daha küçük kalıplarda döküm işlemi gerçekleştirildiği bildirilmiştir. HAP numuneleri ile elde edilen kalıp, standart kemik külüne göre daha düşük beyazlığa, daha yüksek kırmızılık ve sarılığa sahiptir. Kemik porseleni ürünü için de yüksek beyazlık ve düşük sarılığın tercih edilmesi sebebiyle, HAP numunelerinin porselen endüstrisinde kullanılabilirliği için olumsuz bir sonuç alınmıştır. Proses işletim koşullarının optimizasyonu için PG yığnında yapılan örnekleme çalışması ile hazırlanan harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi olmak üzere iki farklı partikül boyutuna sahip PG numunesi ile elde edilen bulgular yorumlanmıştır. Bu kapsamda, PG'nin partikül boyutuna ek olarak hazırlanan PG/su süspansiyonlarının k/s oranı, pH ve pH'ya bağlı olarak hammadde (NH₃) tüketimi de incelenmiş, reaksiyonda kullanılan PG'nin deniz suyu ile ön işleminden geçirilmesi ve kristalizasyon katkısı kullanımının reaksiyon verimine ve ürün kalitesine etkisi de yorumlanmıştır.

1/5 ve 1/7,5 k/s (g/mL) oranlarında her iki partikül boyutundaki PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon verimi 1/10 k/s (g/mL) oranı deneylerine göre daha düşük çıkmıştır. Deneylerde partikül boyutu azaldıkça k/s arayüzeyinin artmasına bağlı olarak reaksiyon veriminde beklenen artış gözlemlenememiştir. En yüksek reaksiyon verimi 1/10 k/s oranında gözlenmiş olup, harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile sırasıyla %64,462 ve %63,155 verim elde edilmiştir.

Proses optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla k/s (g/mL) oranları yorumlandığında, 1/5 ve 1/7,5 k/s (g/mL) oranlarında daha düşük su tüketimi olacaktır. Fakat, 1/5 k/s (g/mL) oranında optimum pH 11 olması sebebiyle daha yüksek hammadde (NH₃) tüketimi yapılmaktadır. Ayrıca 1/5 ve 1/7,5 k/s (g/mL) oranlarında reaksiyonun daha düşük verimle gerçekleşmesi sebebiyle PG'den AS'a daha düşük dönüşüm sağlanmakta ve daha az miktarda ürün elde edilmektedir.

1/10 k/s (g/mL) oranında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen AS ürünü azot ve kükürt içeriklerine göre pH optimizasyonu yapılmış ve pH 10 olarak belirlenmiştir. Harman PG numunesi ve partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen reaksiyon verimleri yüksek oranda benzerlik göstermektedir.

Proses optimum koşulunun belirlenmesi için, elde edilen ürünlerin kimyasal içerik karşılaştırılması AS ürünü için azot ve kükürt içeriği ve saflığı, HAP ürünü için Ca/P oranı dikkate alınarak yorumlanmıştır.

Saf AS (Sigma Aldrich) ürününün azot ve kükürt içerikleri sırasıyla %21,224 ve %24 olarak belirlenmiştir. Buna göre, her iki partikül boyutundaki PG ile elde edilen AS ürünü kimyasal içerik açısından teorik AS ürününde olması gereken kriterleri karşılamaktadır. Fakat, harman PG numunesi ile elde edilen ürünün IC analizi sonucuna göre hesaplanan saflık değeri daha yüksektir. Porselen firmasından temin edilen kemik külü numunesinin Ca/P oranı 2,098 olarak belirlenmiştir. Partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile elde edilen HAP numunesinde ticari kemik külü numunesinin Ca/P oranına daha yakın bir değer elde edilmiştir.

AS ve HAP ürünlerinin ticari ürünlere göre içerik karşılaştırılması yapıldığında, reaksiyon parametreleri açısından optimum sonuçların partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen çalışmalarda elde edildiği belirlenmiştir. Belirlenmiş olan optimum k/s (g/mL) oranında su tüketimi fazla olmasına rağmen, elde edilen numuneler ticari olarak değerlendirilebilmeleri açısından kriterleri sağlamaktadır. Buna göre, gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda AS ve HAP ürünleri içeriği açısından elde edilen en iyi sonuçlar partikül boyutu <125 µm PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları ile elde edilmiştir.

Deniz suyu ile optimum yıkama koşullarında ön işlemden geçirilmiş partikül boyutu <125 µm PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı ve pH 10 koşullarında gerçekleştirilen deney sonuçları ile aynı koşullarda ön işlemden geçirilmemiş PG ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları da karşılaştırılarak yorumlanmıştır. PG'nin deniz suyu ile ön yıkama işleminden geçirilmiş olması reaksiyon verimi, ürün saflığı ve elde edilen AS ürününün azot ve kükürt içeriklerini olumsuz etkilemektedir. Bu durum, deniz suyu yapısında bulunan klorür tuzlarının yıkama işlemi esnasında PG'de kontaminasyon oluşturması ve reaksiyon ortamında istenmeyen amonyum klorür oluşumuna yönelik istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmesi olarak yorumlanmaktadır.

Kristalizasyon katkısının etkisini yorumlamak amacıyla, reaksiyon bitiminde elde edilen filtrat kütleye 4 eşit parçaya ayrılmış, bir tanesi katkısız bırakılıp geriye kalan kütleye eşit 3 parçaya da sırasıyla filtratın kütleye %2, %4 ve %6'sı kadar H_2SO_4 eklenmiştir. Optimum koşul olarak belirlenmiş olan partikül boyutu $<125 \mu m$ olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen AS ve HAP üretimi çalışmasında kristalizasyon katkısı ile elde edilen AS ürün miktarları yorumlandığında, kristalizasyon katkısı miktarı arttıkça elde edilen AS miktarında artış gözlemlense de %4 ve %6 oranında H_2SO_4 kullanılmış olan numunelerde, AS ürünüde olması gereken kütleye %72,72 SO_4^{2-} ve %27,27 NH_4^+ yüzdelерinden sapmalar meydana gelmiştir. Özellikle %6 oranında H_2SO_4 kullanılan numunelerde SO_4^{2-} miktarı %72,72'den yüksek oranda sapma göstermektedir. Dolayısıyla, kristalizasyon katkısı kullanılması kütleye %2'ye kadar kabul edilebilir bir nihai ürün artışı sağlamakta, daha fazla miktarda eklenen katkı AS ürünü yapısını bozmaktadır.

Belirlenmiş olan optimum proses koşullarında, proses verimliliğini arttırmaya yönelik iyileştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda belirlenmiş olan optimum proses koşullarında filtratın geri beslenmesi, kristalizasyon katkısı olarak filtratın kütleye %1'i oranında H_2SO_4 kullanımı ve filtratın kütleye %1'i kadar saf AS ürünü eklenerek çekirdek kristalizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Filtratın geri beslenmesi çalışmaları kapsamında, partikül boyutu $<125 \mu m$ olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmasında elde edilen filtrat kütleye 2 eşit parçaya bölünmüştür. İlki direkt olarak buharlaştırılarak kristalizasyon işlemine tabi tutulmuş, diğeri ise filtratın kütleye miktarına göre k/s (g/mL) oranı 1/10 olacak şekilde stokiyometrik olarak hesaplanan partikül boyutu $<125 \mu m$ olan harman PG numunesi ile pH 10 koşullarında tekrar AS ve HAP üretimine tabi tutulmuştur. Reaksiyon bitiminde filtrat süzölmüş ve buharlaştırılarak kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Optimum proses koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda filtratın geri beslemesi ile elde edilen AS ürünü miktarında %62 oranında artış gözlemlenmiştir. Filtratın geri beslemesi ile reaksiyon bitiminde elde edilen filtratın AS ürünü açısından derişimi de %79 oranında artmıştır. Reaksiyon verimi ise,

elde edilen net ürün miktarında artış gözlemlenmesi sebebiyle %93 oranında yüksek bir artış göstermiştir. Geri beslemenin gerçekleştirildiği deneyde elde edilen AS ürününün azot miktarında da %22,48 azot içeriği ile yaklaşık %2 oranında artış gözlemlenmiştir. Fakat, teorik olarak AS ürününde olması gereken kütlece azot miktarı %21 olması sebebiyle, filtratın geri beslemesi ile elde edilen AS ürünü azot yüzdesi teorik değerden daha yüksek bir değere sahip olmuş ve teorik değerden sapma göstermiştir.

Reaksiyon çalışmaları sırasında kristalizasyon katkısının etkisini gözlemlemek amacıyla filtratın kütlece %2, %4 ve %6'sı kadar H₂SO₄ kullanılmış, elde edilen AS ürününün karakterizasyon sonuçlarına göre kütlece %2'den fazla kristalizasyon katkısı kullanımının uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu kapsamda, proses maliyetini düşürmek amacıyla, kütlece %1 oranında katkı kullanımı çalışması gerçekleştirilmiş ve elde edilen AS kristallerinin miktarında %17 oranında artış gözlemlenmiştir. Kütlece %1 kristalizasyon katkısı kullanıldığı durumda reaksiyon verimi de olumlu etkilenmiş ve yaklaşık %17'lik verim artışı gözlemlenmiştir. Kristalizasyon katkısı kullanımı ile elde edilen AS kristallerinin azot yüzdesi %18 olarak belirlenmiş de düşme gözlemlenmiştir. Teorik olarak AS ürününde olması gereken kütlece azot miktarının %21 olması sebebiyle, kütlece %1 H₂SO₄ kullanımı AS ürününün azot miktarını olumsuz etkilemiştir.

Çekirdek kristalizasyonu çalışmaları kapsamında partikül boyutu <125 µm olan harman PG numunesi ile 1/10 k/s (g/mL) oranı pH 10 koşullarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmasında elde edilen filtrat kütlece 2 eşit parçaya bölünmüştür. İlki direkt olarak buharlaştırılarak kristalizasyona tabi tutulmuş, diğerine ise filtratın kütlece %1'i kadar saf AS (Sigma Aldrich) eklenerek buharlaştırılarak kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çekirdek kristalizasyonu ile elde edilen net AS kristali miktarında %2,8 artış gözlemlenmiştir. Elde edilen AS kristallerinin azot miktarı ve reaksiyon veriminde de az miktarda artış gözlemlenmiştir. Bu durumda, çekirdek kristalizasyonu sonucu çok belirgin iyileşme gözlemlenmemiş olup, saf AS kullanımı ile proses maliyetinde artış olacağı için büyük ölçeğe taşıma işlemi için uygun olmayacağı belirlenmiştir.

DeneySEL süreçlerde elde edilen bulgular doğrultusunda, elde edilen AS ve HAP ürünlerinin ticari olarak değerlendirilebilmesini yorumlamak amacıyla saf AS (Sigma Aldrich) ve porselen firmasından temin edilen kemik külü numunesi referans alınarak

karşılaştırma analizleri gerçekleştirilmiştir. AS numunelerinde IC ve XRD analizleri, HAP ürünlerinde ise XRD analizleri gerçekleştirilerek deneysel çalışmalarda elde edilen numunelerin ticari alternatiflerine oranla kalite yorumu yapılmıştır. Optimum proses koşullarında elde edilen AS ürünü kristalografik yapısı ile saf AS (Sigma Aldrich) ürününün kristalografik yapısı ile optimum koşullarda üretilen AS ürünü ile saf AS (sigma Aldrich) ürününün anyon (sülfat) ve katyon (amonyum) kromatogramları yüksek oranda benzerlik göstermektedir.

Optimum proses koşullarında üretilen HAP ürünü ile porselen firmasından temin edilen ve kemik porseleni üretiminde kullanılan kemik külü numunesinin XRD spektrumlarına göre, numunelerin kristalografik yapılarında benzerlik olsa da, karakteristik pik şiddetlerinin farklılık göstermesi üretilen HAP numunelerin PG kaynaklı safsızlıkları içeriğinde bulunduruyor olmasından kaynaklanmaktadır.

Belirlenmiş olan optimum koşullarda üretilen AS ürününün Türkiye’de yürürlükte olan ilgili Yönetmelikler kapsamında belirlenmiş olan kirletici limit değerleri açısından uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik ve kimyasal içerik açısından Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik esasında belirlenmiş olan limit değerler çerçevesinde uygunluk kontrolü gerçekleştirilmiştir.

Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik kapsamında belirlenmiş olan Cd, Cu ve Zn içerikleri sırasıyla 3, 450 ve 1100 ppm’dir. Optimum koşullarda üretilmiş olan AS ürününde Zn içeriği ICP-OES analizinde tespit edilememiş, Cd ve Cu içeriği ise sırasıyla 0,143 ppm ve 1,404 ppm olarak ölçülmüştür.

Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik kapsamında, AS gübresi içerisinde bulunması gereken azot miktarı amonyak azotu cinsinden en az kütlece %20’dir. Optimum koşullarda üretilmiş AS ürününde ise azot miktarı kütlece %21,29 olarak analiz edilmiştir.

Optimum proses koşullarında üretilmiş olan AS ürünü ağır metal ve azot içeriği açısından Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik ve Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik kapsamında belirlenmiş olan limit değerler ile uygunluk içerisinde olup, ticari olarak değerlendirilme potansiyeli bulunmaktadır.

Doktora Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen PG'den AS ve HAP üretimi prosesinin geliştirilmesi ve optimizasyonu çalışmalarında elde edilen AS ürününün gübre ürünü olarak, HAP ürününün ise porselen endüstrisinde kemik porseleni üretiminde kemik külüne alternatif olarak değerlendirilebilmesi amacıyla her iki ürünün hedeflenen kullanım alanına uygunluk kriterlerinin en düşük maliyet ile sağlanabildiği optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Söz konusu reaksiyon koşullarında reaksiyon verimi da göz önünde bulundurularak, reaksiyon stokiometrisine göre 1 ton PG tüketimi ve 1 ton AS üretimi koşullarında prosesin hammadde birim maliyet analizi hesaplanmış olup, taşıma- elleçleme maliyeti, ekipman maliyeti veya sabit giderler maliyet analizine dahil edilmemiştir. Olası kristalizasyon katkısı kullanımı için de filtratın kütlece %1'i kadar H₂SO₄ kullanımı durumu maliyet tablolarına eklenmiştir.

Hammadde birim maliyetlerine göre 1 ton PG tüketimi için kristalizasyon katkısı olarak filtratın kütlece %1'i kadar H₂SO₄ kullanılmayan ve kullanılan durumlar için hazırlanan maliyet analizi sırasıyla 237,39 \$ ve 237,81 \$ olarak belirlenmiştir. 1 ton AS üretimi için kristalizasyon katkısı olarak filtratın kütlece %1'i kadar H₂SO₄ kullanılmayan ve kullanılan durumlar için maliyet analizi sırasıyla 308,77 \$ ve 309,31 \$ olarak belirlenmiştir. Proses ürünü olan AS'ın Ocak 2023 dönemi fiyatı 250 \$/ton olarak belirtilmiştir. Bu durumda, proses sadece hammadde birim maliyeti giderlerine göre değerlendirildiğinde bile ekonomik değildir.

PG'den AS ve HAP üretime yönelik gerçekleştirilen proses optimizasyonu çalışmalarında, yüksek saflıkta AS ürünü üretilmektedir. Fakat HAP ürününde istenen kalitede ürün üretilmemektedir. Bu durum, proseste kullanılan ana hammadde olan PG yapısında bulunan ağır metal vb. safsızlıkların katı faz olan HAP yapısına geçiyor olması olarak yorumlanmaktadır. Dolayısıyla, ürünün ticari olarak kemik porseleni üretiminde

değerlendirilebilmesi amacıyla üretim sonrası saflaştırma çalışmalarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir.



KAYNAKLAR

- Abbate, S., Centobelli, P. ve Cerchione, R. (2023). The digital and sustainable transition of the agri-food sector. *Technological Forecasting and Social Change*, 187, 122222. doi:[10.1016/j.techfore.2022.122222](https://doi.org/10.1016/j.techfore.2022.122222)
- Abdelhadi, M., Abdelhadi, N. ve El-Hasan, T. (2018). Optimization of phosphogypsum by-production using orthophosphoric acid as leaching solvent with different temperatures and leaching time periods. *Earth Science Research*, 7(2), 28-41.
- Agrawal, R., Bhagia, S., Satlewal, A. ve Ragauskas, A.J. (2023). Urban mining from biomass, brine, sewage sludge, phosphogypsum and e-waste for reducing the environmental pollution: Current status of availability, potential, and technologies with a focus on LCA and TEA. *Environmental Research*, 224, 115523. doi: [10.1016/j.envres.2023.115523](https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115523)
- Al-Attar, L., Al-Qudat, M., Kanakri, S., Budeir, Y., Khalily, H. ve Hamwi, A.A. (2011). Radiological impacts of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 92(9), 2151-2158. doi: [10.1016/j.jenvman.2011.03.041](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.041)
- Albarelli, G. (2019). Revisiting the Merseburg Process: Economic opportunity and environmental benefit? İçinde *Beneficiation of Phosphates: Sustainability, Critical Materials, Smart Processes* (ss. 98-106). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc.
- Anonim. 2001. T.C. Tarım ve Köyşleri Bakanlığı. Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik.
- Anonim. 2018. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı. Gübre Sektör Politika Belgesi, 2018-2022.
- Anonim. 2018. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik.
- Anonim. 2020. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK Öncelikli Ar-Ge ve Yenilik Konuları 2020-2021.
- Anonymous. 1990. ISO 9280:1990 Water quality-Determination of sulfate- Gravimetric method using barium chloride.
- Anonymous. 1992. Potential uses of phosphogypsum and associated risks. Background information document. U.S. Environmental Protection agency (USEPA).
- Anonymous. 2016. A report for International Fertilizer Association (IFA) members. *Phosphogypsum: Sustainable management and use*, Paris.

- Anonymous. 2020. A report for International Fertilizer Association (IFA) members. Phosphogypsum: Leadership, innovation, partnership, Paris.
- Anonymous. 2023. Web Sitesi: <https://chemister.ru/Database/list-substances-en.php?>, Erişim Tarihi: 17.04.2023.
- Arokiasamy, P., Abdullah, M.M.B., Rahim, S.Z.A., Luhar, S., Sandu, A.V., Jamil, N.H. ve Nabialek, M. (2022). Synthesis methods of hydroxyapatite from natural sources: A Review. *Ceramics International*, 48(11), 14959-14979. doi: [10.1016/j.ceramint.2022.03.064](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.064)
- Arora P., Sharma, I., Hoadley, A., Mahajani, S. ve Ganesh, A. (2018). Remote, small-scale, 'greener' routes of ammonia production. *Journal of Cleaner Production*, 199, 177-192. doi: [10.1016/j.jclepro.2018.06.130](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.130)
- Aslan, N. ve Özçayan, G. (2019). Adsorptive removal of lead-210 using hydroxyapatite nanopowders prepared from phosphogypsum waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319, 1023-1028. doi: [10.1007/s10967-018-6388-x](https://doi.org/10.1007/s10967-018-6388-x)
- Avşar, C. ve Ulus, A. (2021). Granular fertilizer caking: A research on the performance evaluation of coating agents. *European Journal of Chemistry*, 12 (3), 273-278. doi: [10.5155/eurjchem.12.3.273-278.2120](https://doi.org/10.5155/eurjchem.12.3.273-278.2120)
- Avşar, C. (2022). A novel assessment strategy for nanotechnology in agriculture: Evaluation of nanohydroxyapatite as an alternative phosphorus fertilizer. *Kemija u Industriji*, 71(5-6), 327-334. doi: [10.15255/KUI.2021.057](https://doi.org/10.15255/KUI.2021.057)
- Avşar, C. ve Ertunç S. (2023). Effect of salt solution treatment on impurity removal: A case study on phosphogypsum. *Environmental Quality Management*, 32(3), 367-374. doi: [10.1002/tqem.21929](https://doi.org/10.1002/tqem.21929)
- Avşar, C. ve Gezerman, A.O. (2022). Industrial waste management: Economical benefits of the resource utilization of phosphogypsum. *International Journal of Industrial Marketing*, 7(1), 1-9. doi: [10.5296/ijim.v7i1.20325](https://doi.org/10.5296/ijim.v7i1.20325)
- Avşar, C., Tümü, D., Yüzbaşıoğlu, A.E. ve Gezerman, A.O. (2022a). Focusing on the Merseburg Process: Benefits on industrial decarbonization and waste minimization. *Environmental Technology Reviews*, 11(1), 148-15 doi: [10.1080/21622515.2022.211171](https://doi.org/10.1080/21622515.2022.211171)
- Avşar, C., Tümü D., Ertunç S. ve Gezerman A.O. (2022b). A review on ammonocarbonation reactions: Focusing on the Merseburg Process. *Chemical Review & Letters*, 5(1), 83-91. doi: [10.22034/CRL.2022.329067.1154](https://doi.org/10.22034/CRL.2022.329067.1154)

- Avşar, C., Tümü̇k D., Yüzbaşıoğlu A.E. ve Gezerman A.O. (2022c.) The role of the Merseburg Process in industrial decarbonization and waste evaluation. *Kemija u Industriji*, 71(9-10), 633-638. doi: [10.15255/KUI.2021.088](https://doi.org/10.15255/KUI.2021.088)
- Avşar, C. ve Gezerman, A.O. (2023). An Evaluation of phosphogypsum (PG)- derived nanohydroxyapatite (HAP) synthesis methods and waste management as a phosphorus source in the agricultural industry, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 29(2), 247-254. doi: [10.5755/j02.ms.31695](https://doi.org/10.5755/j02.ms.31695)
- Basavegowda, N. ve Baek, K. H. (2021). Current and future perspectives on the use of nanofertilizers for sustainable agriculture: the case of phosphorus nanofertilizer. *3 Biotech*, 11, 357. doi:[10.1007/s13205-021-02907-4](https://doi.org/10.1007/s13205-021-02907-4)
- Battista, F., Masala, C., Zamboni, A., Varanini, Z. ve Bolzonella, D. (2021). Valorisation of agricultural digestate for the ammonium sulfate recovery and soil improvers production. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 6903-6916. doi: [10.1007/s12649-021-01486-y](https://doi.org/10.1007/s12649-021-01486-y)
- Bensalah, H., Bekheet, M.F., Younssi, S.A., Ouammou, M. ve Gurlo, A. (2018). Hydrothermal synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from phosphogypsum waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1347-1352. doi: [10.1016/j.jece.2018.01.052](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.052)
- Bouargene, B., Marrouche, A., El Issiouy, S., Biyoune, M. G., Mabrouk, A., Atbir, A., Bachar, A., Bellajrou, R., Boukbir, L. ve Bakiz, B. (2019). Recovery of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , and Na_2SO_4 from Moroccan phosphogypsum waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21, 1563-1571. doi: [10.1007/s10163-019-00910-9](https://doi.org/10.1007/s10163-019-00910-9)
- Bouargene, B., Laaboubi, K., Biyoune, M.G., Bakiz, B. ve Atbir, A. (2023). Effective and innovative procedures to use phosphogypsum waste in different application domains: review of the environmental, economic challenges and life cycle assessment. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 25, 1288-1308. doi: [10.1007/s10163-023-01617-8](https://doi.org/10.1007/s10163-023-01617-8)
- Burnett, W. C., Schultz, M. K. ve Hull, C. D. (1996). Radionuclide flow during the conversion of phosphogypsum to ammonium sulfate. *Journal of Environmental Radioactivity*, 32(1-2), 33-51. doi: [10.1016/0265-931X\(95\)00078-O](https://doi.org/10.1016/0265-931X(95)00078-O)
- Cai, A., Xu, M., Wang, B., Zhang, W., Liang, G., Hou, E. ve Luo, Y. (2019). Manure acts as a better fertilizer for increasing crop yields than synthetic fertilizer does by improving soil fertility. *Soil & Tillage Research*, 189, 168-175. doi: [10.1016/j.still.2018.12.022](https://doi.org/10.1016/j.still.2018.12.022)

- Campolongo F., Cariboni J. ve Saltelli A. (2007). An effective screening design for sensitivity analysis of large models. *Environmental Modelling & Software*, 22(10), 1509-1518. doi: [10.1016/j.envsoft.2006.10.004](https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2006.10.004)
- Cánovas, C.R., Pérez-López, R., Macías, F., Chapron, S., Nieto, J. M. ve Pellet-Rostaing, S. (2017). Exploration of fertilizer industry wastes as potential source of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 143, 497-505. doi: [10.1016/j.jclepro.2016.12.083](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.083)
- Cánovas, R.C., Macías, F., Pérez- López, R., Basallote, M. D. ve Millán-Becerro, R. (2018). Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. *Journal of Cleaner Production*, 174, 678-690. doi: [10.1016/j.jclepro.2017.10.293](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.293)
- Cánovas, R.C., Chapron, S., Arrachart, G. ve Pellet- Rostaing, S. (2019). Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 219, 225-235. doi: [10.1016/j.jclepro.2019.02.104](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104)
- Cao, Y., Cui, Y., Yu, X., Li, T., Chang, I. ve Wu, J. (2021a). Bibliometric analysis of phosphogypsum research from 1990 to 2020 based on literatures and patents. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 66845-66857. doi: [10.1007/s11356-021-15237-y](https://doi.org/10.1007/s11356-021-15237-y)
- Cao, W., Yi, W., Li, J., Peng, J. ve Yin, S. (2021b). A facile approach for large-scale recovery of phosphogypsum: An insight from its performance. *Construction and Building Materials*, 309, 125190. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.125190](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125190)
- Cengiz, B. (2007). Hidroksiapatit nanoparçacıklarının sentezi, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Cheong, J. C., Lee, J. T. E., Lim, J. W., Song, S., Tan, J. K. N., Chiam, Z. Y., Yap, K. Y., Lim, E. Y., Zhang, J., Han, H. T. W. ve Tong, Y. W. (2020). Closing the food waste loop: Food waste anaerobic digestate as fertilizer for the cultivation of the leafy vegetable, xiao bai cai (*Brassica rapa*). *Science of the Total Environment*, 715, 136789. doi: [10.1016/j.scitotenv.2020.136789](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136789)
- Chernysh, Y., Yakhenko, O., Chubur, V. ve Roubik, H. (2021). Phosphogypsum recycling: A review of environmental issues, current trends, and prospects. *Applied Sciences*, 11(4), 1575. doi: [10.3390/app11041575](https://doi.org/10.3390/app11041575)
- Chojnacka, K., Skrzypczak, D., Mikula, K., witek-Krowiak, A., Izydorczyk, G., Kuligowski, K., Bandrów, P. ve Kulażyński, M. (2021). Progress in sustainable Technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127902. doi: [10.1016/j.jclepro.2021.127902](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127902)

- Dartan, G. (2013). Fosfojips atığının çevresel etkilerinin belirlenmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Das, S. ve Ting, Y-P. (2017). Evaluation of wet digestion methods for quantification of metal content in electronic scrap material. *Resources*, 6(4), 64. doi: [10.3390/resources6040064](https://doi.org/10.3390/resources6040064)
- Dawson, C. J. ve Hilton, J. (2011). Fertilizer availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. *Food Policy* 36, S14-S22. doi: [10.1016/j.foodpol.2010.11.012](https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2010.11.012)
- DileepKumar, V.G., Sridhar, M.S., Aramwit, P., Krut'ko, V.K., Musskaya, O.N., Glazov, I.E. ve Reddy, N. (2021). A Review on the synthesis and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. *Journal of biomaterials Science, Polymer Edition*, 33(2), 229-261. doi: [10.1080/09205063.2021.1980985](https://doi.org/10.1080/09205063.2021.1980985)
- Ding, W., Chen, Q., Sun, H. ve Peng, T. (2019). Modified mineral carbonation of phosphogypsum for CO₂ sequestration. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 507-515. doi: [10.1016/j.jcou.2019.08.002](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.002)
- Dong, S., Zhuo, Q., Chen, L., Wu, F. ve Xie, L. (2023a). Reuse of pretreated red mud and phosphogypsum as supplementary cementitious material. *Sustainability*, 15(4), 2856. doi: [10.3390/su15042856](https://doi.org/10.3390/su15042856)
- Dong, M., Li, J.-S., Lang, L., Chen, X., Jin, J. ve Ma, W. (2023b). Recycling thermal modified phosphogypsum in calcium sulfoaluminate cement: Evolution of Engineering properties and micro-mechanism. *Construction and Building Materials*, 373, 130823. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2023.130823](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130823)
- Ennaciri, Y., Bettach, M., Cherrat, A. ve Zegzouti, A. (2016). Conversion of phosphogypsum to sodium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution. *Journal of Material and Environmental Sciences*, 7(6), 1925-1933.
- Ennaciri, Y. ve Bettach, M. (2018). Procedure to convert phosphogypsum waste into valuable products. *Materials and Manufacturing Processes*, 33(16), 1727-1733. doi: [10.1080/10426914.2018.1476763](https://doi.org/10.1080/10426914.2018.1476763)
- Ennaciri, Y., Bettach, M. ve El Alaoui-Belghiti, H. (2020). Conversion of Moroccan phosphogypsum waste into nano-calcium fluoride and sodium hydrogen sulfate monohydrate. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22, 2039–2047. doi: [10.1007/s10163-020-01088-1](https://doi.org/10.1007/s10163-020-01088-1)

- Fatima, F., Hashim, A. ve Anees, S. (2021). Efficacy of nanoparticles as nanofertilizer production: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 1292-1303. doi: [10.1007/s11356-020-11218-9](https://doi.org/10.1007/s11356-020-11218-9)
- Feng, Y., Xue, Z., Zhang, B., Xie, J., Chen, C., Tan, J. ve Zhao, C. (2023). Effects of phosphogypsum substitution on the performance of ground granulated blast furnace slag/fly ash-based alkali-activated binders. *Journal of Building Engineering*, 70, 106387. doi: [10.1016/j.jobbe.2023.106387](https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106387)
- Ferguson, J. F., Jenkins, D. ve Eastman, J. (1973). Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values. *Water Pollution Control Federation*, 45(4), 620-631.
- Frey D.D., Engelhardt F. ve Greitzer E.M. (2003). A role for “one-factor-at-a-time” experimentation in parameter design. *Research in Engineering Design*, 14, 65-74. doi: [10.1007/s00163-002-0026-9](https://doi.org/10.1007/s00163-002-0026-9)
- Gab-Allah, M.A., Goda E. S., Shehata A.B. ve Gamal, H. (2019). Critical review on the analytical methods for the determination of sulfur and trace elements in crude oil. *Critical Reviews on Analytical Chemistry*, 50(2), 161-178. doi: [10.1080/10408347.2019.1599278](https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1599278)
- Gabsi, H., Tallou, A., Aziz, F., Bouchkina, R., Karbout, N., Caceres, L.A., Garcia-Tenorio, R., Boudaabbous, H. ve Moussa, M. (2023). Application of phosphogypsum and organic amendment for bioremediation of degraded soil in Tunisia Oasis: Targeting circular economy, *Sustainability*, 15(6), 4769. doi: [10.3390/su15064769](https://doi.org/10.3390/su15064769)
- Guan, Q., Sui, Y., Zhang, F., Yu, W., Bo, Y., Wang, P., Pen, W. ve Jin, J. (2021). Preparation of α - calcium sulfate hemihydrate from industrial by-product gypsum: A review. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 57(1), 168-181.
- Halim, N.A.A., Hussein, M.Z. ve Kandar, M.K. (2021). Nanomaterials-upconvertes hydroxyapatite for bone tissue Engineering and a platform for drug delivery. *International Journal of Nanomedicine*, 16(1), 6477-6496.
- Hammas, I., Horchani-Naifer, K. ve Ferid, M. (2013). Solubility study and valorization of phosphogypsum salt solution. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 87-93. doi: [10.1016/j.minpro.2013.05.008](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.008)
- Hammas-Nasri, I., Elgharbi, S., Ferhi, M., Horchani-Naifer, K. ve Ferid, M. (2020). Investigation of phosphogypsum valorization by the integration of the Merseburg method. *New Journal of Chemistry*, 44, 8010-8017. doi: [10.1039/D0NJ00387E](https://doi.org/10.1039/D0NJ00387E)

- Hammi, K. M., Hammi, H. ve Hamzaoui, A. H. (2021). Use of mixture design approach for the optimization and performance of cost- effective cementitious quaternary system: Portland cement- fly ash- silica fume- phosphogypsum. *Chemistry Africa*, 4, 835-848. doi: [10.1007/s42250-021-00262-8](https://doi.org/10.1007/s42250-021-00262-8)
- Hassoune H., Lachehab A., Hajjaji K.E., Mertah O. ve Kherbeche A. (2021). Dynamic of Heavy Metals and Environmental Impact of Waste Phosphogypsum. İçinde *Fate and Transport of Subsurface Pollutants* (ss.57-77). Springer Link. doi: [10.1007/978-981-15-6564-9_4](https://doi.org/10.1007/978-981-15-6564-9_4)
- He., H., Hao, L., Fan, C., Li, S. ve Lin, W. (2022). A two-step approach to phosphogypsum decomposition: Oxidation of CaS with CO₂. *Thermochimica Acta*, 708, 179122. doi: [10.1016/j.tca.2021.179122](https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179122)
- Hernández-Ceballos, M. A., Vargas, A., Arnold, D. ve Bolívar, J. P. (2015). The role of mesoscale meteorology in modulating the ²²²Rn concentrations in Huelva (Spain)- impact of phosphogypsum piles. *Journal of Environmental Radioactivity*, 145, 1-9. doi: [10.1016/j.jenvrad.2015.03.023](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.03.023)
- Hidalgo, D., Martín-Marroquín, J. M. ve Corona, F. (2019). A multi-waste management concept as a basis towards a circular economy model. *Renewable and sustainable Energy Reviews*, 111, 481-489. doi: [10.1016/j.rser.2019.05.048](https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.048)
- Huang, Y., Qian, J., Lu, L., Zhang, W., Wang, S., Wang, W. ve Cheng, X. (2020). Phosphogypsum as a component of calcium sulfoaluminate cement: hazardous elements immobilization, radioactivity and performances. *Journal of Cleaner Production*, 248, 119287. doi: [10.1016/j.jclepro.2019.119287](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119287)
- Iqbal, Y., Messer, P.F. ve Lee, W.E. (2000). Microstructural evolution in bone china. *British Ceramic Transactions*, 99(5), 193-199. doi: [10.1179/096797800680938](https://doi.org/10.1179/096797800680938)
- Jeyaseelan, A., Naushad, M., Ahamad, T. ve Viswanathan, N. (2021). Design and Development of Amine Functionalized Iron-Based Metal Organic Frameworks for Selective Fluoride Removal from Water Environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1),104563. doi: [10.1016/j.jece.2020.104563](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104563)
- Jia, R., Wang, Q. ve Luo, T. (2021). Re-use of phosphogypsum as hemihydrate Gypsum: The negative effect and content control of H₃PO₄. *Resources, Conservation & Recycling*, 174, 105830. doi: [10.1016/j.resconrec.2021.105830](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105830)
- Kalita, S.J. ve Verma, S. (2010). Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 30(2), 295-303. doi: [10.1016/j.msec.2009.11.007](https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.11.007)

- Kandil, A-H. T., Cheira, M. F., Gado, H. S., Soliman, M. H. ve Akl H. M. (2017). Ammonium sulfate preparation from phosphogypsum waste. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 10(1), 24-33. doi: [10.1016/j.jrras.2016.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jrras.2016.11.001)
- Kandpal, G. (2021). Review on impact of chemical fertilizers on environment. *International Journal of Modern Agriculture*, 10 (1), 758-763.
- Kanwal, Q., Li, J. ve Zeng, X. (2021). Mapping recyclability of industrial waste for anthropogenic circularity: A circular economy approach. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(35), 11927-11936. doi: [10.1021/acssuschemeng.1c04139](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04139)
- Kar, S., Singh, R., Gurian, P.L., Hendricks, A., Kohl, P., McKelvey, S. ve Spatari, S. (2023). Life cycle assessment and techno-economic analysis of nitrogen recovery by ammonia air-stripping from wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 857(3), 159499. doi: [10.1016/j.scitotenv.2022.159499](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159499)
- Karshiev B., Seytnazarov, A., Alimov, U., Namazov, S., Reymov A. ve Rasulov, A. (2021). Purification of wet process phosphoric acid bu desulfurization and ammonization. *Vaprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1, 24-34. doi: [10.32434/0321-4095-2021-134-1-24-34](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-134-1-24-34)
- Komnitsas, K., Paspaliaris, I., Lazar, I. ve Petrisor, I. G. (1999). Remediation of phosphogypsum stacks. Field pilot scale application. *Process Metallurgy*, 9, 645-654. doi: [10.1016/S1572-4409\(99\)80154-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80154-0)
- Koomen, E., van Bommel, M.S., van Huijstee, J., Andree, B.P.J., Ferdinand, P.A., ve van Rijn, F.J.A. (2023). An integrated global model of local urban development and population change. *Computers, Environment and Urban Systems*, 100, 101935. doi: [10.1016/j.compenvurbsys.2022.101935](https://doi.org/10.1016/j.compenvurbsys.2022.101935)
- Kubota, N. ve Onosawa, M. (2009). Seeded batch crystallization of ammonium aluminum sulfate from aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 311(20), 4525-4529. doi: [10.1016/j.jcrysgro.2009.08.014](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.08.014)
- Kumar Nayak, A. (2010). Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview, *International Journal of ChemTech Research*, 2(2), 903-907.
- Laaboubi, K., Bouargene, B., Pérez Moreno, S., Bakiz, B., Bólivar Raya, J.P. ve Atbir, A. (2023). Continous and simultaneous conversion of phosphogypsum waste to sodium sulfate and potassium sulfate using quaternary phase diagram. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 37344-37356. doi: [10.1007/s11356-022-24799-4](https://doi.org/10.1007/s11356-022-24799-4)

- Lachehab, A., Mertah, O., Kherbeche, A. ve Hassoune, H. (2020). Utilization of phosphogypsum in CO₂ mineral sequestration by producing potassium sulphate and calcium carbonate. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 611-625. doi: [10.1016/j.mset.2020.06.005](https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.005)
- Lahane, S. ve Kant, R. (2022). Investigating the sustainable development goals derived due to adoption of circular economy practices. *Waste Management*, 143, 1-14. doi: [10.1016/j.wasman.2022.02.016](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.02.016)
- Lal, R. (2008). Promise and limitations of soils to minimize climate change. *Journal of Soil and Water Conservation*, 63(4), 113A–118A. doi: [10.2489/jswc.63.4.113A](https://doi.org/10.2489/jswc.63.4.113A)
- Larson M. A. ve Mullin, J. W. (1973). Crystallization kinetics of ammonium sulphate. *Journal of Crystal Growth*, 20(3), 183-191. doi: [10.1016/0022-0248\(73\)90002-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90002-X)
- Lei, Y., Song, B., van der Weijden, R. D., Saakes, M. ve Buisman, C. J. N. (2017). Electrochemical induced calcium phosphate precipitation: Importance of local pH. *Environmental Science and Technology*, 51(19), 11156-11164. doi: [10.1021/acs.est.7b03909](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03909)
- Li, L., Huang, B., Zhang, G., Wang, D., Dai, M., Yang, Z. ve Wang, C. (2021). Optimization of ammonium sulfate crystals based on orthogonal design. *Journal of Crystal Growth*, 570, 126217. doi: [10.1016/j.jcrysgro.2021.126217](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126217)
- Liu, X., Zhong, Q., Wang, J., Ji, X. Jia, Y., Xu, Y. ve Li, L. (2011). Study on ammonium sulfate crystallization in the ammonium desulphurization process in a coal-based power plant in the petrochemical industry. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33(22), 2027-2035. doi: [10.1080/15567036.2010.499412](https://doi.org/10.1080/15567036.2010.499412)
- Liu, R. ve Lal, R. (2014). Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). *Scientific Reports*, 4, 5686. doi: [10.1038/srep05686](https://doi.org/10.1038/srep05686)
- Liu, W., Chu, G., Yue, H., Liang, B., Luo, D. ve Li, C. (2018). Phase equilibrium of the MgSO₄-(NH₄)₂SO₄-H₂O ternary system: Effects of sulfuric acid and iron sulfate and its application in mineral carbonation of serpentine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(5), 1603-1612. doi: [10.1021/acs.jced.7b01113](https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b01113)
- Ma, H., Feng, X. ve Zeng, B. (2018). Self- anticorrosion for the combustion tower of heat recovered thermal process phosphoric acid production. *Process Safety and Environmental Protection*, 118, 330-347. doi: [10.1016/j.psep.2018.07.008](https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.008)

- Maghsoodi, M.R., Ghodszad, L. ve Lajayer, B.A. (2020). Dilemma of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer: Potentials, challenges and effects on plants. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100869. doi: [10.1016/j.eti.2020.100869](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100869)
- Majdoubi, H., Makhoul, R., Haddaji, K.E., Nadi, M., Mansouri, S., Semllal, N., Oumam, M., Manoun, B., Alami, J., Hannache, H. ve Tamraoui, Y. (2023). Valorization of phosphogypsum waste through acid geopolymer technology: synthesis, characterization, and environmental assessment. *Construction and Building Materials*, 371, 130710. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2023.130710](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130710)
- Manimaran, V. ve Prakash, V. (2018). Effect of organic and inorganic nutrients on rice. *Innovations in Agriculture*, 1(1), 16-18. doi: [10.25081/ia.2018.v1.i1.1034](https://doi.org/10.25081/ia.2018.v1.i1.1034)
- Martinez Garcia, M., Cabral, S.R., Pérez Zúñiga, R. ve Martínez Rodríguez, L.C.G. (2023). Automatic equipment to increase sustainability in agricultural fertilization. *Agriculture*, 13(2), 490. doi: [10.3390/agriculture13020490](https://doi.org/10.3390/agriculture13020490)
- Matveeva, V.A., Smirnov, Y.D. ve Suchkov, D.V. (2021). Industrial processing of phosphogypsum into organomineral fertilizer. *Environmental Geochemistry and Health*, 44, 1605-1618. doi: [10.1007/s10653-021-00988-x](https://doi.org/10.1007/s10653-021-00988-x)
- Min, C., Shi, Y., ve Liu, Z. (2021). Properties of cemented phosphogypsum (PG) backfill in case of partially substitution of composite Portland cement by ground granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 305, 124786. Doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.124786](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124786)
- Minamikawa, K., Sakai, N. ve Hayashi, H. (2005). The effects of ammonium sulfate application on methane emission and soil carbon content of a paddy field in Japan. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 107(4), 371-379. doi: [10.1016/j.agee.2004.10.027](https://doi.org/10.1016/j.agee.2004.10.027)
- Mohammed, A.S., Kapri, A. ve Goel, R. (2011). Heavy metal pollution: source, impact and remedies. İçinde *Bio management of Metal-Contaminated Soils* (ss.1-28). Springer Link. doi: [10.1007/978-94-007-1914-9_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1914-9_1)
- Mohan, R., Kaytancioglu, O. ve Myerson, A. S. (2000). Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions of ammonium sulfate at 298 K. *Journal of Crystal Growth*, 217(4), 393-403. doi: [10.1016/S0022-0248\(00\)00528-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00528-5)
- Mousa, S. ve Hanna, A. (2013). Synthesis of nano-crystalline hydroxyapatite and ammonium sulfate from phosphogypsum waste. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 823-828. doi: [10.1016/j.materresbull.2012.11.067](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.067)

- Mousa, S.M., Ammar, N.S. ve Ibrahim, H.A. (2016). Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(3), 357-365. doi: [10.1016/j.jscs.2014.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.12.006)
- Nasrellah, H., Yassine, I., Hatimi, B., Joudi, M., Chema, A., El Gaini, L., Hatim, Z., El Mhammedi, M.A. ve Bakasse, M. (2017). New synthesis of hydroxyapatite from local phosphogypsum. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(9), 3168-3174.
- Nyamangara, J., Kodzwa, J., Masvaya, N. E. ve Soropa, G. (2019). Chapter 5 – The role of synthetic fertilizers in enhancing ecosystem services in crop production systems in developing countries. İçinde *The role of Ecosystem Services in Sustainable Food Systems* (ss. 95-117). Academic Press. doi: [10.1016/B978-0-12-816436-5.00005-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816436-5.00005-6)
- Outbakat, M.B., Choukr-Allah, R., Bouray, M., El Gharous, M. ve El Mejahed, K. (2023). Phosphogypsum: Properties and potential use in agriculture, İçinde *Biosaline Agriculture as a Climate Change Adaptation for Food Security* (ss. 229-255). Springer Link. doi: [10.1007/978-3-031-24279-3_12](https://doi.org/10.1007/978-3-031-24279-3_12)
- Özkaya, E. ve Yeşilay, S. (2018). Sanatsal camlarda kemik tozu kullanımı. *Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Dergisi*, 3(1), 194-203. doi: [10.21733/ibad.373826](https://doi.org/10.21733/ibad.373826)
- Park, J., Lee, W., Choe, J.K. ve Choi, Y. (2023). Non-evaporative solid phase ammonium sulfate separation from ammonia-stripped sulfuric acid solution by solvent-driven fractional crystallization. *Separation and Purification Technology*, 318, 123869. doi: [10.1016/j.seppur.2023.123869](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123869)
- Papageorgiou, F., Godelitsas, A., Mertzimekis, T. J., Xanthos, S., Voulgaris, N. ve Katsantonis, G. (2016). Environmental impact of phosphogypsum stockpile in remediated Schistos waste site (Piraeus, Greece) using a combination of γ - ray spectrometry with geographic information systems. *Environmental Monitoring Assessment*, 188, 133. doi: [10.1007/s10661-016-5136-3](https://doi.org/10.1007/s10661-016-5136-3)
- Pérez-Moreno, S.M., Romero, C., Guerrero, J.L., Gázquez, M.J. ve Bolívar, J.P. (2023). Development of a process for the removal of natural radionuclides and other stable pollutants from acid phosphogypsum stacks leachates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109032. doi: [10.1016/j.jece.2022.109032](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109032)
- Perry, R. H. ve Green, D. W. (2008). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th International Edition, McGraw- Hill Companies, Inc.

- Pires, A. ve Martinho, G. (2019). Waste hierarchy index for circular economy in waste management. *Waste Management*, 95, 298-305. doi: [10.1016/j.wasman.2019.06.014](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.014)
- Puzio, B., Manecki, M. ve Kwaśniak- Kominek, M. (2018). Transition from endothermic to exothermic dissolution of hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ - Johnbaoumite $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ solid solution series at temperatures ranging from 5 to 65 °C. *Minerals*, 8(7), 281. doi: [10.3390/min8070281](https://doi.org/10.3390/min8070281)
- Qi, J., Zhu, H., Zhou, P., Wang, X., Wang, Z., Yang, S., Yang, D. ve Li, B. (2023). Application of phosphogypsum in soilization: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. doi: [10.1007/s13762-023-04783-2](https://doi.org/10.1007/s13762-023-04783-2)
- Raliya, R., Saharan, V., Dimpka, C. ve Biswas, P. (2018). Nanofertilizer for precision and sustainable agriculture: Current state and future perspectives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(26), 6487-6503. doi: [10.1021/acs.jafc.7b02178](https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02178)
- Ren, K., Cui, N., Zhao, S., Zheng, K., Ji, X., Feng, L., Cheng, X. ve Xie, N. (2022). Low-carbon sustainable composites from waste phosphogypsum and their environmental impacts. *Crystals*, 11(7), 719. doi: <https://doi.org/10.3390/cryst11070719>
- Roell, M. S. ve Zurbriggen, M. D. (2020). The impact of synthetic biology for future agriculture and nutrition. *Current Opinion in Biotechnology*, 61, 102-109. doi: [10.1016/j.copbio.2019.10.004](https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.10.004)
- Rosales, J., Gázquez, M., Cabrera, M., Bolivar, J. P. ve Agrela, F. (2021). Application of phosphogypsum for the improvement of eco-efficient cements. İçinde *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials, Innovative Sustainable Materials for a Circular economy* (ss. 153-189). Woodhead Publishing. doi: [10.1016/B978-0-12-820549-5.00016-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820549-5.00016-4)
- Rutherford, P. M., Dudas, M. J. ve Arocena, J. M. (1996). Heterogenous distribution of radionuclides, barium, and strontium in phosphogypsum by-product. *Science of the Total Environment*, 180(3), 201-209. doi: [10.1016/0048-9697\(95\)04939-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04939-8)
- Ryckhov, V. N., Kirillov, E. V., Kirillov, S. V., Semenishchev, V. S., Bunkov, G. M., Botalov, M. S. ve Malyshev, A. S. (2018). Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. *Journal of Cleaner Production*, 196, 674-681. doi: [10.1016/j.jclepro.2018.06.114](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.114)
- Saadaoui, E., Ghazel, N., Romdhane, C. B. ve Massoudi, N. (2017). Phosphogypsum: potential uses and problems- a review. *International Journal of Environmental Studies*, 74(4), 558-567. doi: [10.1080/00207233.2017.1330582](https://doi.org/10.1080/00207233.2017.1330582)

- Salmenperä, H., Pitkänen, K., Kautto, P. ve Saikku, L. (2021). Critical factors for enhancing the circular economy in waste management. *Journal of Cleaner Production*, 280(1), 124339. doi: [10.1016/j.jclepro.2020.124339](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124339)
- Salo, M., Knauf, O., Mäkinen, J., Yang, X. ve Koukkari, P. (2020). Integrated acid leaching and biological sulfate reduction of phosphogypsum for REE recovery. *Minerals Engineering*, 155, 106408. doi: [10.1016/j.mineng.2020.106408](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106408)
- Sanivada, S. K., Pandurangi, V. S. ve Challa, M. M. (2017). Nanofertilizers for sustainable soil management. *İçinde Sustainable Agriculture Reviews Book Series, Nanoscience in Food and Agriculture* (ss.267-207). Springer Link. doi:[10.1007/978-3-319-58496-6_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58496-6_10)
- Said Abbas, M., Ahmed Labib, H., Hamza, M. ve Fayed, S.A. (2021). Possibilities of mineral fertilizer Substitution via bio and organic fertilizers for decreasing environmental pollution and improving of sesame (*Sesamum indicum* L.) vegetative growth. *İçinde Agro-Environmental Sustainability in MENA Regions* (ss. 263-291). Springer Link. doi: [10.1007/978-3-030-78574-1_11](https://doi.org/10.1007/978-3-030-78574-1_11)
- Saint-Denis, T. ve Goupy, J. (2004). Optimization of a nitrogen analyser based on the Dumas method. *Analytica Chimica Acta*, 515(1), 191-198. doi: [10.1016/j.aca.2003.10.090](https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.090)
- Scroeder, P., Anggraeni, K. ve Weber, U. (2019). The relevance of circular economy practices to the sustainable development goals. *Journal of Industrial Ecology*, 23(1), 77-95. doi: [10.1111/jiec.12732](https://doi.org/10.1111/jiec.12732)
- Sen S., Singh M.K. ve Das A. (2021). Effects of food production and consumption on environment and climate. *İçinde Advances in Medical Physics and Healthcare Engineering* (ss. 361-370). Springer Link. doi:[10.1007/978-981-33-6915-3_36](https://doi.org/10.1007/978-981-33-6915-3_36)
- Shafiq, B. A., Nawaz, F., Majeed, S., Aurangzaib, M., Al Mamun, A., Ahsan, M., Ahmad, K. S., Shehzad, M. A., Ali, M., Hashim, S. ve ul Haq, T. (2021). Sulfate- based fertilizers regulate nutrient uptake, photosynthetic gas exchange, and enzymatic antioxidants to increase sunflower growth and yield under drought stress. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21, 2229-2241. doi: [10.1007/s42729-021-00516-x](https://doi.org/10.1007/s42729-021-00516-x)
- Shenov, V. V. ve Kalagudi, G. M. (2005). Enhancing plant phosphorus use efficiency for sustainable cropping. *Biotechnology Advances*, 23(7-8), 501-513. doi: [10.1016/j.biotechadv.2005.01.004](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2005.01.004)
- Silva, F. O. L., Oliveira, M. L. S., Crissien, T. J., Santosh, M., Bolivar, J., Shao, L., Dotto, G. L., Gasparotto, J. ve Schindler, M. (2022). A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through release of

nanoparticles. Chemosphere, 286(1), 131513. doi:
[10.1016/j.chemosphere.2021.131513](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131513)

Skowronska, M. ve Filipek, T. (2014). Life cycle assessment of fertilizers: A review. *International Agrophysics*, 28, 101-110. doi:[10.2478/intag-2013-0032](https://doi.org/10.2478/intag-2013-0032)

Suárez-Eiroa, B., Fernández, E., Méndez-Martínez ve G., Soto-Oñate, D. (2019). Operational principles of circular economy for sustainable development: Linking theory and practice. *Journal of Cleaner Production*, 214, 952-961. doi: [10.1016/j.jclepro.2018.12.271](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.271)

Taher, M.A., Amine, A.M. ve Damarany, B. K. (2019). Effect of partial substitution of raw gypsum with thermally treated phopshogypsum on the properties of Portland pozzolanic cement. *Advanced Journal of Chemistry- Section A*, 2(4), 296-315. doi: [10.33945/SAMI/AJCA.2019.4.4](https://doi.org/10.33945/SAMI/AJCA.2019.4.4)

Tayibi, H., Choura, M., López, A.F., Alguacil, F. J. ve López- Delgado, A. (2009). Environmental Impact and Management of Phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2377-2386. doi:[10.1016/j.jenvman.2009.03.007](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007)

Tervahauta, T., van der Weijden, R.D., Flemming, R.L., Hernández Leal, L., Zeeman, G. ve Buisman, C.J.N. (2014). Calcium phosphate granulation in anaerobic treatment of black water: A new approach to phosphorus recovery. *Water Research*, 48, 632-642. doi: [10.1016/j.watres.2013.10.012](https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.012)

Tian, X., Engerl, B. A., Qian, H., Hua, E., Sun, S. ve Wang, Y. (2021). Will reaching the maximum achievable yield potential meet future global food demand? *Journal of Cleaner Production*, 294, 126285. doi: [10.1016/j.jclepro.2021.126285](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126285)

Tolunay, D. (1997). Atık Su Arıtma Tesislerinden Arta Kalan Çamurların Tarım ve Orman Topraklarına Karıştırılmasının Etkileri. *Trakya'nın Bugünü ve Geleceği İçin Trakya'da Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu*, Kırklareli, Türkiye.

Uddin, M.S., Mahmud, K., Mitra, B., Hridoy, A.E., Rahman, S.R., Shafiullah, M., Alam, S., Hossain, I. ve Sujauddin. M. (2023). Coupling nexus and circular economy to decouple carbon emissions from economic growth. *Sustainability*, 15(3), 1748. doi: [10.3390/su15031748](https://doi.org/10.3390/su15031748)

Ulusal, A. ve Avşar, C. (2020). Understanding caking phenomena in industrial fertilizers: A review. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 34 (4), 209–222. doi:[10.15255/CABEQ.2020.1866](https://doi.org/10.15255/CABEQ.2020.1866)

- Wang J. ve Wan W. (2009). Experimental design methods for fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1), 235-244. doi: [10.1016/j.ijhydene.2008.10.008](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.008)
- Wang, Y., Yuan, Z. ve Tang, Y. (2021). Enhancing food security and environmental sustainability: A critical review of food loss and waste management. *Resources, Environment and Sustainability*, 4, 100023. doi: [10.1016/j.resenv.2021.100023](https://doi.org/10.1016/j.resenv.2021.100023)
- Wang, Z., Ma, X., Pan, H., Yang, X., Zhang, X., Lyu, Y., Liao, W., Shui, W., Wu, J., Xu, M., Zhang, Y., Zhang, S., Xiao, Y. ve Luo, H. (2023a). Investigating effects of phosphogypsum disposal practices on the environmental performance of phosphate fertilizer production using emergy analysis and carbon emission amounting: A case study from China. *Journal of Cleaner Production*, 409, 137248. doi: [10.1016/j.jclepro.2023.137248](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137248)
- Wang, Y., Huo, H., Chen, B. ve Cui, Q. (2023b). Development and optimization of phosphogypsum-based geopolymer cement. *Construction and Building Materials*, 369, 130577. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2023.130577](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130577)
- Wei, Z. ve Deng, Z. (2022). Research hotspots and trends of comprehensive utilization of phosphogypsum: Bibliometric analysis. *Journal of Environmental Radioactivity*, 242, 106778. doi: [10.1016/j.jenvrad.2021.106778](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106778)
- Wei, Z., Chen, B., Gu, K. ve Yang, Z. (2023). Study of untreated phosphogypsum as a fine aggregate for magnesium oxysulfate cement. *Construction and Building Materials*, 365, 130040. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2022.130040](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130040)
- Wu, S., Wang, L., Zhao, L., Zhang, P., El-Shall, H., Moudgil, B., Huang, X. ve Zhang, L. (2018). Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical process: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 774-800. doi: [10.1016/j.cej.2017.10.143](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.143)
- Wu, F., Ren, Y., Qu, G., Liu, S., Chen, B., Liu, X., Zhao, C. ve Li, J. (2022a). Utilization path of bulk industrial solid waste: A Review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 313, 114957. doi: [10.1016/j.jenvman.2022.114957](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114957)
- Wu, F., Liu, X., Wang, C., Qu, G., Liu, L., Chen, B., Zhao, C., Liu, S. ve Li, J. (2022b). New dawn of solid waste resource treatment: Preparation of high-performance building materials from waste-gypsum by mechanical technology. *Construction and Building Materials*, 318, 126204. doi: [10.1016/j.conbuildmat.2021.126204](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126204)
- Wu, F., Liu, S., Qu, G., Chen, B., Zhao, C., Liu, L., Li, J. ve Ren, Y. (2022c). Highly targeted solidification behavior of hazardous components in phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal Advances*, 9, 100227. doi: [10.1016/j.cej.2021.100227](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100227)

- Xiang, J., Qiu, J., Zheng, P., Sun, X., Zhao, Y. ve Gu, X. (2023). Usage of biowashing to remove impurities and heavy metals in raw phosphogypsum and calcined phosphogypsum for cement paste preparation. *Chemical Engineering Journal*, 451-1, 138594. doi: [10.1016/j.cej.2022.138594](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138594)
- Xiao, W., Yao, X. ve Zhang, F. (2019). Recycling of oily sludge as a roadbed material utilizing phosphogypsum- based cementitious materials. *Advances in Civil Engineering*, 2019, 6280715. doi: [10.1155/2019/6280715](https://doi.org/10.1155/2019/6280715)
- Xiao, J., Lu, T., Zhuang, Y. ve Jin, H. (2022). A novel process to recover gypsum from phosphogypsum. *Materials*, 15(5), 1944. doi: [10.3390/ma15051944](https://doi.org/10.3390/ma15051944)
- Xu, J., Fan, L., Xie, Y. ve Wu, G. (2019). Recycling-equilibrium strategy for phosphogypsum pollution control in phosphate fertilizer plants. *Journal of Cleaner Production*, 215, 175-197. doi: [10.1016/j.jclepro.2018.12.236](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.236)
- Xu, H., Wang, T., Koppala, S., Hu, J., Ma, S., Miao, W., Le, T. ve Zhang, L. (2023). Improving the quality of ammonium sulfate produced from flue gas desulfurization process by using ammonium persulfate. *Separation and Purification Technology*, 308, 122879. doi: [10.1016/j.seppur.2022.122879](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122879)
- Yang, Z., Jiang, Y., Wang, Y., Ma, L. ve Li, F. (2004). Preparation and thermal stability analysis of hydroxyapatite derived from the precipitation process and microwave irradiation method. *Materials Letters*, 58(27-28), 3586-3590. doi: [10.1016/j.matlet.2004.06.046](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.046)
- Yang, L., Zhang, Y. ve Yan, Y. (2016). Utilization of original phosphogypsum as raw material for the preparation of self-leveling mortar. *Journal of Cleaner Production*, 127, 204-213. doi: [10.1016/j.jclepro.2016.04.054](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.054)
- Yeşilay, S. (2006). Sentetik Hidroksiapatitin Kemik Porseleni Bünyesinde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- You, W.-T., Xu, Z.-L., Dong, Z.-Q. ve Zhao, Y.-J. (2014). Separated performances of ammonium sulphate and ammonium chloride solutions treated by vacuum membrane distillation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(7), 1306-1313. doi: [10.1002/cjce.21968](https://doi.org/10.1002/cjce.21968)
- Zhang, X., Davidson, E. A., Mauzerall, D. L., Searchinger, T. D., Dumas, P. ve Shen, Y. (2015). Managing nitrogen for sustainable Development. *Nature*, 528, 51-59. doi: [10.1038/nature15743](https://doi.org/10.1038/nature15743)
- Zhang, D., Luo, H., Zheng, L., Wang, K., Li, H., Wang, Y. ve Feng, H. (2012a). Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles

- and its application towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 418-426. doi: [10.1016/j.jhazmat.2012.09.066](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.066)
- Zhang, J., Tang, L., Zhang, H., Yang, Y. ve Mao, Z. (2012b). A novel and cleaner technological process of extracting L- glutamic acid from fermentation broth by two-stage crystallization. *Journal of Cleaner Production*, 20(1), 137-144. doi: [10.1016/j.jclepro.2011.08.004](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.08.004)
- Zhang, H., Chai, W. ve Cao, Y. (2022). Flotation separation of quartz from gypsum using benzyl quaternary ammonium salt as collector. *Applied Surface Science*, 576-B, 151834. doi: [10.1016/j.apsusc.2021.151834](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151834)
- Zhang, W., Zhao, L., Xue, M., Duan, X., Feng, C. ve Zhu, J. (2023). Efficient precipitation of soluble phosphorus impurities in the recycling of phosphogypsum to reduce hemihydrate gypsum. *Journal of Cleaner Production*, 396, 136455. doi: [10.1016/j.jclepro.2023.136455](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136455)
- Zeng, L.L., Bian, X., Zhao, L., Wang, Y.- J. ve Hong, Z.-S. (2021). Effect of phosphogypsum on physicochemical and mechanical behaviour of cement stabilized dredged soil from Fuzhou, China. *Geomechanics for Energy and the Environment*, 25, 100195. doi: [10.1016/j.gete.2020.100195](https://doi.org/10.1016/j.gete.2020.100195)
- Zhou, Y., Zheng, G., Liu, Z., Liu, R. ve Tao, C. (2023). Multi-stage precipitation for the eco-friendly treatment of phosphogypsum leachates using hybrid alkaline reagents. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103626. doi: [10.1016/j.jwpe.2023.103626](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103626)
- Zmemla, R., Chaurand, P., Benjdidia, M., Elleuch, B. ve Bottero, J. Y. (2016). Characterization and pH dependent leaching behavior of Tunisian phosphogypsum. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology and Sciences*, 24(1), 230-244.
- Zmemla, R., Benjdidia, M., Naifar, I., Sadik, C., Elleuch, B. ve Sdiri, A. (2021). A phosphogypsum-based road material with enhanced mechanical properties for sustainable environmental remediation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 41(1), e13732. doi: [10.1002/ep.13732](https://doi.org/10.1002/ep.13732)

EK 1 ICP MIX IV STANDART ÇÖZELTİSİ İÇERİĞİ

Mix IV	
Element	Sertifika Edilmiş Konsantrasyon (ppm)
Ag	1004 ±10
Al	1001 ±10
B	1003 ±10
Ba	1007 ±10
Bi	999 ±10
Ca	1009 ±10
Cd	997 ±10
Co	1002 ±10
Cr	999 ±10
Cu	1002 ±10
Fe	998 ±10
Ga	1005 ±10
In	1005 ±10
K	1002 ±10
Li	998 ±10
Mg	999 ±10
Mn	1005 ±10
Na	1001 ±10
Ni	1003 ±10
Pb	999 ±10
Sr	997 ±10
Tl	997 ±10
Zn	997 ±10

ICP Mix XVI standart çözeltisi içeriği

Mix XVI	
Element	Sertifika Edilmiş Konsantrasyon (ppm)
As	98 ±10
Be	100 ±10
Ca	101 ±10
Cd	100 ±10
Cr	100 ±10
Co	100 ±10
Cu	101 ±10
Fe	99 ±10
Li	99 ±10
Mg	100 ±10
Mn	101 ±10
Mo	98 ±10
Ni	101 ±10
Pb	100 ±10
Sb	102 ±10
Se	101 ±10
Sr	100 ±10
Ti	100 ±10
Tl	101 ±10
V	99 ±10
Zn	102 ±10

ICP-OES PG metodunda belirlenmiş element konsantrasyon aralıkları

Element	Konsantrasyon Aralığı (ppm)	Kullanılan ICP Mix Çözeltilisi
Cu, Ni, Zn	10-80	Mix XVI
As, Cd, Co	0,2-2	Mix XVI
Cr, Mn	50-200	Mix IV
Pb, Mn	2-8	Mix IV
S	250-1000	10000 ppm S
Ca, Fe, Mg	250-1000	Mix IV

**EK 2 ANYON VE KATYON STANDART ÇÖZELTİLERİNİN
KONSANTRASYON ARALIKLARI**

ppm	Anyon 1	Anyon 2	Anyon 3	Anyon 4	Anyon 5	Anyon 6	Anyon 7
Cl	1	2	5	10	20	30	(-)
NO ₃	2,5	5	10	25	35	50	80
PO ₄	1	2	5	10	20	30	(-)
SO ₄	1	5	10	25	50	70	(-)
NO ₂	1	2	5	10	20	30	(-)
Br	1	2	5	10	20	30	(-)
F	1	2	5	10	20	30	50

ppm	Katyon 1	Katyon 2	Katyon 3	Katyon 4	Katyon 5	Katyon 6
NH ₄	1	2	5	10	20	30
K	1	2	5	10	20	30
Mg	0,5	0,8	1	1,5	2	2,5
Li	0,5	0,8	1	1,5	2	2,5
Na	1	2	5	10	20	30
Ca	1	2	5	10	20	30

**EK 3 TARIMDA KULLANILAN ORGANİK, MİNERAL VE MİKROBİYAL
KAYNAKLI GÜBRELERE DAİR YÖNETMELİK LİMİT DEĞERLERİ**

Ağır metal		ppm
Kadmiyum	Cd	3
Bakır	Cu	450
Nikel	Ni	120
Kurşun	Pb	150
Çinko	Zn	1100
Civa	Hg	5
Krom	Cr	350
Kalay	Sn	10

Tarımda Kullanılan Kimyevi Gübrelere Dair Yönetmelik limit değeri

Gübre tip ismi	Üretim metodu ve ana madde verileri	En az BBM* içeriği (kütlece %), BBM'lerin ifadeleri hakkında veriler, diğer şartlar	Beyan edilecek BBM içeriği, BBM formları ve çözünürlükleri, diğer kriterler
Amonyum Sülfat	Ana madde olarak amonyum sülfat içeren kimyasal olarak elde edilmiş ürün	%20 N (azot, amonyak azotu olarak ifade edilir)	Amonyak azotu

*Bitki Besin Maddesi

EK 4 ÖRNEKLEME YAPILAN PG YIĞINI ICP-OES ANALİZİ SONUÇLARI

Element (ppm)									%		
Numune	As	Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	MgO	CaO	P2O5
Nokta 1 – 1.5 m 1	0	1,19	5,35	797,89	16,17	7,89	3,74	5,62	1,18	25	0,57
Nokta 1 – 1.5 m 2	0	1,17	5,72	800,62	15,86	8,12	3,34	4,86	1,22	25,89	0,56
Nokta 1 – 1.5 m 3	0	1,24	6,83	1212,86	25,69	11,56	2,6	4,68	1,65	28,52	0,59
Nokta 1 – 1.5 m 4	0	1,24	6,86	1216,08	24,89	11,54	2,75	4,27	1,71	28,38	0,59
Nokta 1 – 2.5 m 1	0	1,41	5,31	502,44	10,63	6,11	2,06	3,37	0,89	30,51	0,57
Nokta 1 – 2.5 m 2	0	1,43	5,13	486,7	9,49	5,96	2,29	3,31	0,81	28,55	0,54
Nokta 1 – 2.5 m 3	0	1,48	7,46	627,87	12,67	7,78	2,24	3,48	0,8	31,33	0,57
Nokta 1 – 2.5 m 4	0	1,48	7,3	624,37	12,27	7,89	2,14	3,73	0,82	31,11	0,57
Nokta 2 – 1.5 m 1	0	1,13	3,7	276,71	4,24	2,51	2,61	2,64	0,31	29,61	0,85
Nokta 2 – 1.5 m 2	0	1,12	3,63	271,78	4,05	2,17	2,15	2,53	0,32	28,63	0,83
Nokta 2 – 1.5 m 3	0	1,16	4,5	508,38	9,78	5,13	2,4	3,08	0,72	32,5	0,87
Nokta 2 – 1.5 m 4	0	1,21	4,58	516,1	9,95	5,15	2,17	3,07	0,64	32,98	0,89
Nokta 2 – 2.5 m 1	0	0,96	3,32	232,74	0,85	0,39	3,02	1,67	0,11	31,25	0,79
Nokta 2 – 2.5 m 2	0	1,02	3,39	235,21	0,92	0,2	3,26	1,64	0,1	33,14	0,81
Nokta 2 – 2.5 m 3	0	0,97	2,95	176,81	0,58	0,04	2,86	1,78	0,06	32,04	0,76
Nokta 2 – 2.5 m 4	0	0,98	2,9	177,46	0,65	0,22	2,74	1,52	0,05	33,74	0,77
Nokta 3 – 1.5 m 1	0	1,3	7,1	1589,44	55,08	15,8	2,54	5,09	2,38	30,38	0,8
Nokta 3 – 1.5 m 2	0	1,33	7,35	1630,36	60,42	16,29	2,41	5,33	2,54	32,01	0,84
Nokta 3 – 1.5 m 3	0	1,27	7,76	1196,03	26,69	14,87	2,77	5,38	2,27	31,91	0,86
Nokta 3 – 1.5 m 4	0	1,27	7,76	1202,46	26,41	15	2,81	5,3	2,36	32,11	0,85
Nokta 3 – 2.5 m 1	0	1,24	3,48	349,23	10,21	3,78	1,59	2,88	0,63	33,16	0,78
Nokta 3 – 2.5 m 2	0	1,18	3,37	341,19	10,52	3,83	2,22	2,6	0,64	34,38	0,76
Nokta 3 – 2.5 m 3	0	1,18	3,85	442,98	9,06	4,77	2,38	2,5	0,69	34	0,82
Nokta 3 – 2.5 m 4	0	1,22	3,95	448,72	8,84	4,65	2,13	2,49	0,71	33,81	0,84
Nokta 4 – 1.5 m 1	0	2,09	34,8	7602,78	202,73	108,28	4,06	22,89	13,72	29,28	0,58
Nokta 4 – 1.5 m 2	0	2,12	35,11	7631,74	203,2	111,24	4,22	23,1	13,76	29,37	0,58
Nokta 4 – 1.5 m 3	0	1,89	26	5783,32	172,09	77,05	3,65	18,72	10,1	30,32	0,63
Nokta 4 – 1.5 m 4	0	1,83	26,09	5774,09	170,51	77,25	3,62	18,78	10,08	30,13	0,63
Nokta 4 – 2.5 m 1	0	1,14	2,53	97,19	0,47	0,36	1,77	1,71	0,09	32,22	0,79
Nokta 4 – 2.5 m 2	0	1,19	2,46	97,51	0,44	0,22	2,02	1,5	0,08	33,86	0,79
Nokta 4 – 2.5 m 3	0	1,2	2,38	74	0,26	0	1,92	1,51	0,1	32,67	0,78
Nokta 4 – 2.5 m 4	0	1,21	2,39	75,27	0,21	0,39	2,15	1,81	0,11	32,58	0,8

Ek-IV Devam

Nokta 5 – 1.5 m 1	0	1,09	6,9	1152,44	25,02	12,01	2,86	4,4	1,7	32,3	0,75
Nokta 5 – 1.5 m 2	0	1,11	7	1166,92	25,63	12,28	2,85	4,47	1,7	32,95	0,76
Nokta 5 – 1.5 m 3	0	1,07	6,43	1046,42	20,22	10,87	2,51	4,55	1,39	32,87	0,77
Nokta 5 – 1.5 m 4	0	1,08	6,39	1033,28	19,78	10,39	2,55	4,39	1,36	32,11	0,75
Nokta 5 – 2.5 m 1	0	1,14	3,82	271,28	5,04	2,15	2,86	2,44	0,37	32,53	0,75
Nokta 5 – 2.5 m 2	0	1,08	3,63	261,9	4,88	2,55	2,41	2,36	0,36	32,85	0,72
Nokta 5 – 2.5 m 3	0	1,11	4,54	480,34	9,02	4,84	2,73	3,63	0,65	32,95	0,7
Nokta 5 – 2.5 m 4	0	1,1	4,44	466,28	9,01	4,28	2,36	3,12	0,66	33,21	0,68
Nokta 6 – 1.5 m 1	0	1,64	7,03	1521,72	32,83	17,8	2,93	7,22	2,26	32,53	0,7
Nokta 6 – 1.5 m 2	0	1,58	6,85	1485,31	30,95	17	2,91	6,58	2,14	31,86	0,68
Nokta 6 – 1.5 m 3	0	1,61	5,66	941,89	19,95	10,04	2,81	4,76	1,51	32,63	0,73
Nokta 6 – 1.5 m 4	0	1,61	5,65	931,32	18,71	9,48	2,28	4,54	1,5	31,71	0,71
Nokta 6 – 2.5 m 1	0	1,32	3,02	306,68	6,02	2,4	2,66	2,32	0,45	33,98	0,81
Nokta 6 – 2.5 m 2	0	1,33	2,92	300,22	5,78	3,49	3,09	2,61	0,41	33,41	0,79
Nokta 6 – 2.5 m 3	0	1,32	2,91	251,29	4,86	2,13	2,86	2,04	0,32	32,75	0
Nokta 6 – 2.5 m 4	0	1,3	2,95	254,61	4,9	3,11	2,27	1,91	0,35	33,01	0
Nokta 7 – 1.5 m 1	0	1,69	6,14	992,1	22,62	22,62	9,87	3,1	3,57	32,1	0,77
Nokta 7 – 1.5 m 2	0	1,69	6,14	992,1	0,04	23,62	9,87	3,1	3,57	32,1	0,77
Nokta 7 – 1.5 m 3	0	1,67	6,22	1012,23	0,05	23,62	10,8	2,9	3,69	33,14	0,76
Nokta 7 – 1.5 m 4	0	1,67	6,22	1012,23	0,06	18,09	10,8	2,9	3,69	33,14	0,76
Nokta 7 – 2.5 m 1	0	1,72	5,52	698,96	0,02	18,09	10,26	3,59	2,97	29,75	0,94
Nokta 7 – 2.5 m 2	0	1,72	5,52	698,96	0,02	18,91	10,26	3,59	2,97	29,75	0,94
Nokta 7 – 2.5 m 3	0	1,71	5,58	693,34	0,01	18,91	9,64	3,77	2,93	31,07	0,92
Nokta 7 – 2.5 m 4	0	1,71	5,58	693,34	0,01	4,02	9,64	3,77	2,93	31,07	0,92
Nokta 8 – 1.5 m 1	0	1,22	3,79	204,08	0,01	4,02	1,51	3,81	1,16	30,56	0,76
Nokta 8 – 1.5 m 2	0	1,22	3,79	204,08	0,01	4,02	1,51	3,81	1,16	30,56	0,76
Nokta 8 – 1.5 m 3	0	1,24	3,82	203,93	0,04	4,62	1,8	3,94	1,17	31,19	0,81
Nokta 8 – 1.5 m 4	0	1,24	3,82	203,93	0,04	4,62	1,8	3,94	1,17	31,19	0,81
Nokta 8 – 2.5 m 1	0	1,65	2,5	125,65	0	3,25	0,92	2,61	1,1	31,08	0,93
Nokta 8 – 2.5 m 2	0	1,65	2,5	125,65	0	3,25	0,92	2,61	1,1	31,08	0,93
Nokta 8 – 2.5 m 3	0	1,6	2,52	125,7	0,01	3,12	0,44	3,39	1,05	31,99	0,98
Nokta 8 – 2.5 m 4	0	1,6	2,52	125,7	0,01	3,12	0,44	3,39	1,05	31,99	0,98
Nokta 9 – 1.5 m 1	0	1,96	24,93	5618,76	109,22	63,6	4,09	14,1	7,78	26,88	0,82
Nokta 9 – 1.5 m 2	0	1,93	24,22	5518,35	110,49	61,78	3,78	13,7	7,84	27,43	0,8
Nokta 9 – 1.5 m 3	0	1,94	22,69	5214,86	106,46	61,34	4,3	13,38	7,66	28,08	0,81
Nokta 9 – 1.5 m 4	0	1,95	22,78	5225,03	105,75	62,31	4,12	13,4	8,03	28,25	0,83
Nokta 9 – 2.5 m 1	0	1,32	4,9	464,36	10,06	4,52	2,88	2,45	0,6	32,77	0,9
Nokta 9 – 2.5 m 2	0	1,33	4,94	471,49	9,18	4,1	2,77	2,74	0,61	31,21	0,92
Nokta 9 – 2.5 m 3	0	1,34	5,38	633,18	12,58	6,27	2,28	2,54	0,85	31,7	0,88
Nokta 9 – 2.5 m 4	0	1,32	5,27	627,51	12,84	6,14	2,71	2,49	0,94	33,4	0,88

Ek-IV Devam

Nokta 10 – 1.5 m 1	0	2,31	3,18	620,22	10,06	5,76	2,23	4,51	0,7	32,45	0,78
Nokta 10 – 1.5 m 2	0	2,27	3,22	620,54	10,41	5,52	2,05	4,51	0,71	33,49	0,79
Nokta 10 – 1.5 m 3	0	2,24	2,89	613,66	10,23	6,36	2,38	4,2	0,86	32,48	0,75
Nokta 10 – 1.5 m 4	0	2,22	3,03	626,98	10,83	5,89	1,87	4,33	0,89	33,9	0,77
Nokta 10 – 2.5 m 1	0	2,13	9,93	1566,32	22,19	15,23	2,5	6,37	1,87	33,28	1,66
Nokta 10 – 2.5 m 2	0	2,09	9,78	1549,08	21,78	14,53	2,53	6,27	1,76	33,1	1,64
Nokta 10 – 2.5 m 3	0	2,19	11,38	1776,35	34,41	18,02	2,9	10,19	2,23	32,67	1,69
Nokta 10 – 2.5 m 4	0	2,24	11,59	1792,92	35,82	18,56	2,93	10,14	2,2	33,29	1,71
Nokta 11 – 1.5 m 1	0	1,76	24,33	5311,5	167,28	67,08	3,99	13,6	8,11	32,29	0,9
Nokta 11 – 1.5 m 2	0	1,74	24,46	5318,58	163,11	66,86	4,15	13,25	8,21	32,1	0,89
Nokta 11 – 1.5 m 3	0	1,7	20,56	4551,37	110,87	51,86	4,04	11,69	6,91	33,25	0,9
Nokta 11 – 1.5 m 4	0	1,7	20,41	4545,69	108,94	53,04	3,86	11,64	6,65	32,74	0,9
Nokta 11 – 2.5 m 1	0	1,36	4,88	454,79	7,94	4,76	3,45	2,76	0,66	34,04	1,06
Nokta 11 – 2.5 m 2	0	1,33	4,81	446,06	6,97	4,23	2,78	2,4	0,65	31,46	1,04
Nokta 11 – 2.5 m 3	0	1,26	4,78	404,99	5,32	4,31	3,36	2,32	0,58	32,03	1,04
Nokta 11 – 2.5 m 4	0	1,27	4,73	407,18	5,45	4,19	2,94	2,3	0,54	32,82	1,06
Nokta 12 – 1.5 m 1	0	1,7	4,15	368,36	4,49	3,09	3,21	3,62	0,3	33,36	0,95
Nokta 12 – 1.5 m 2	0	1,64	4,16	364,08	4,14	2,88	3,32	3,87	0,3	31,71	0,93
Nokta 12 – 1.5 m 3	0	1,64	3,7	315,66	3,08	1,75	3,36	3,18	0,2	33,43	0,93
Nokta 12 – 1.5 m 4	0	1,66	3,73	326,04	3,14	1,78	3,03	3,47	0,2	33,52	0,97
Nokta 12 – 2.5 m 1	0	1,45	5,86	649,72	8,98	4,63	3,32	4,35	0,54	31,98	1,01
Nokta 12 – 2.5 m 2	0	1,48	6,1	665,27	9,87	4,6	3,61	4,43	0,58	34,1	1,05
Nokta 12 – 2.5 m 3	0	1,54	5,34	573	7,34	3,99	3,33	4,69	0,45	33,8	1,07
Nokta 12 – 2.5 m 4	0	1,52	5,34	558,25	6,86	3,63	3,1	4,23	0,46	32,75	1,02
Nokta 13 – 1.5 m 1	0	1,72	9,94	1921,08	38,63	17,92	3,31	7,57	2,51	32,62	0,92
Nokta 13 – 1.5 m 2	0	1,67	9,88	1890,24	39,79	17,91	3,45	7,63	2,58	33,12	0,91
Nokta 13 – 1.5 m 3	0	1,48	9,36	1993,63	42,12	19,3	3,41	7,25	2,84	30,09	0,78
Nokta 13 – 1.5 m 4	0	1,39	8,77	1825,93	38,67	17,45	2,48	6,6	2,68	27,97	0,72
Nokta 13 – 2.5 m 1	0	1,26	4,9	423,48	10,62	3,3	2,87	2,51	0,55	33,09	1,13
Nokta 13 – 2.5 m 2	0	1,17	4,67	396,21	10,6	3,82	3,03	2,24	0,55	33,42	1,06
Nokta 13 – 2.5 m 3	0	1,27	5,33	443,78	7,52	2,93	2,96	2,47	0,57	23,1	1,09
Nokta 13 – 2.5 m 4	0	1,24	5,35	445,87	7,85	3,01	3,04	3	0,58	23,96	1,12
Nokta 14 – 1.5 m 1	0	1,67	2,79	327,21	5,27	2,85	2,44	3,33	0,28	33,2	0,79
Nokta 14 – 1.5 m 2	0	1,69	2,81	329,51	5,18	2,32	2,94	3,31	0,29	33,56	0,79
Nokta 14 – 1.5 m 3	0	1,56	2,18	191,14	2,29	1,31	2,12	2,82	0,17	30,69	0,71
Nokta 14 – 1.5 m 4	0	1,74	2,46	219,57	2,5	1,29	2,95	3,13	0,19	31,84	0,82
Nokta 14 – 2.5 m 1	0	1,73	1,79	159,06	2,27	1,22	1,85	4,41	0,14	29,74	0,68
Nokta 14 – 2.5 m 2	0	1,44	1,48	134,25	2,06	1,5	1,42	1,88	0,11	27,64	0,59
Nokta 14 – 2.5 m 3	0	2,01	4,93	997,9	18,54	9,63	2,68	4,15	1,26	33,72	0,77
Nokta 14- 2.5 m 4	0	2,01	5,04	1009,29	18,71	9,43	2,56	4,2	1,24	33,68	0,79

Ek-IV Devam

Nokta 15 – 1.5 m 1	0	1,48	4,39	243,46	2,04	1,85	2,28	3,39	0,21	31,5	0,86
Nokta 15 – 1.5 m 2	0	1,6	4,48	251,23	2,08	2,37	3,05	3,43	0,21	32,52	0,87
Nokta 15 – 1.5 m 3	0	1,62	4,54	246,05	1,81	2	3,08	3,69	0,17	30,74	0,86
Nokta 15 – 1.5 m 4	0	1,67	4,73	249,54	2,01	1,78	2,91	3,52	0,19	32,98	0,88
Nokta 15 – 2.5 m 1	0	1,39	4,16	170,35	1,64	0,94	3,08	2,73	0,13	33,17	1,01
Nokta 15 – 2.5 m 2	0	1,37	4,14	170,99	1,65	1,46	3,01	2,77	0,13	32,73	1,02
Nokta 15 – 2.5 m 3	0	1,43	4,04	186,25	2,07	1,87	3,5	2,51	0,17	31,78	1
Nokta 15 – 2.5 m 4	0	1,37	3,96	181,15	2,15	1,72	2,87	2,38	0,19	32,62	0,97
Nokta 16 – 1.5 m 1	0	1,6	2,41	319,23	4,8	1,79	2,76	2,29	0,26	30,32	0,74
Nokta 16 – 1.5 m 2	0	1,6	2,37	314,62	4,65	1,58	2,84	2,27	0,27	30,02	0,73
Nokta 16 – 1.5 m 3	0	1,68	1,62	198,35	3,28	1,25	2,41	2,07	0,14	32,04	0,73
Nokta 16 – 1.5 m 4	0	1,73	1,67	204,75	3,4	1,45	2,1	2,17	0,14	31,9	0,75
Nokta 16 – 2.5 m 1	0	2,23	7,37	1913,95	30,33	13,06	2,63	7,02	2,1	33,24	0,77
Nokta 16 – 2.5 m 2	0	2,14	7,16	1874,26	31,92	13,64	2,43	6,87	1,96	34,55	0,75
Nokta 16 – 2.5 m 3	0	2,05	5,77	1537,42	24,93	11,55	2,42	5,63	1,64	32,04	0,71
Nokta 16 – 2.5 m 4	0	2,07	5,77	1520,49	23,54	10,84	2,56	5,61	1,71	31,04	0,71

EK 5 YIKAMA ÇÖZELTİLERİ BAŞLANGIÇ DERİŞİM DEĞERLERİ

	ppm			
Çözelti	Cl	Ca	SO ₄	F
Deniz suyu	21740	12605	10555	7,6
%5 NaCl	18574,358	870,32	342,598	3,6
%10 NaCl	26463,486	1449,74	673,147	5,6

EK 6 YIKAMA ÇÖZELTİLERİNDE PG ÇÖZÜNÜRLÜK DEĞERLERİ

Set #	Faktör 1: T (°C)	Faktör 2: t (saat)	Faktör 3: k/s oranı (g/mL)	Deniz Suyu			%5 NaCl			%10 NaCl		
				Yık. öncesi	Yık. sonrası	Çöz.	Yık. öncesi	Yık. sonrası	Çöz.	Yık. öncesi	Yık. sonrası	Çöz.
				(g)	%		(g)	%		(g)	%	
4	20	6	0,15	10,39	9,39	9,59	10,11	9,02	10,75	10,00	8,63	13,70
7	20	4,5	0,2	10,07	9,36	7,06	10,63	9,52	10,50	10,24	9,15	10,67
8	20	3	0,15	10,17	9,30	8,60	10,50	9,41	10,34	10,20	8,61	15,62
15	20	4,5	0,1	10,04	9,05	9,90	10,00	8,62	13,88	10,02	8,40	16,12
1	50	3	0,2	10,62	9,77	8,02	10,01	9,07	9,41	10,17	9,04	11,19
3	50	4,5	0,15	10,15	9,26	8,72	10,08	9,01	10,58	10,01	8,08	19,29
5	50	3	0,1	10,05	8,93	11,14	10,13	8,70	14,09	10,02	8,42	16,00
6	50	4,5	0,15	10,80	9,93	8,05	10,06	9,01	10,46	10,03	8,58	14,49
10	50	4,5	0,15	10,15	9,36	7,76	10,58	9,60	9,32	10,04	8,82	12,13
11	50	6	0,2	10,64	9,86	7,38	10,44	9,45	9,53	10,67	9,35	12,33
13	50	4,5	0,15	10,41	9,62	7,53	10,08	9,12	9,55	10,05	8,99	10,53
14	50	4,5	0,15	10,36	9,56	7,66	10,17	9,35	8,13	10,03	9,03	9,89
17	50	6	0,1	10,28	9,12	11,29	10,09	8,69	13,88	10,62	9,14	13,90
2	80	4,5	0,1	10,07	8,89	11,68	10,11	8,89	12,08	10,03	8,80	12,22
9	80	4,5	0,2	10,53	9,60	8,84	10,01	9,00	10,07	10,01	8,91	10,91
12	80	3	0,15	10,61	9,54	10,07	10,02	8,76	12,62	10,12	8,71	13,99
16	80	6	0,15	NA	NA	NA	10,12	9,04	10,68	10,23	8,99	12,11

EK 7 DENİZ SUYU, %5 NaCl ve %10 NaCl ÇÖZELTİLERİ İLE YIKAMA İŞLEMİ SONUCU FLOR GİDERİMİ ÇALIŞMASI
ANOVA ANALİZİ

Source	Sum of squares			df			Mean square			F- value			p-value		
	deniz suyu	5 % NaCl	10 % NaCl	deniz suyu	5 % NaCl	10 % NaCl	deniz suyu	5 % NaCl	10 % NaCl	deniz suyu	5 % NaCl	10 % NaCl	deniz suyu	5 % NaCl	10 % NaCl
Model	4967.79	282.60	419.40	9	3	3	551.98	94.20	139.80	199.56	25.19	27.34	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
A-Sıcaklık	3257.38	262.59	410.59	1	1	1	3257.38	262.59	410.59	1177.64	70.22	80.29	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
B-Süre	0.0036	18.25	0.5534	1	1	1	0.0036	18.25	0.5534	0.0013	4.88	0.1082	0.9729	0.0457	0.7474
C-Katı/sıvı Oranı	50.00	1.76	8.25	1	1	1	50.00	1.76	8.25	18.08	0.4701	1.61	0.0131	0.5050	0.2262
AB	13.03			1			13.03						0.0958		
AC	0.1736			1			0.1736			0.0628			0.8145		
BC	0.6944			1			0.6944			0.2511			0.6426		
A ²	296.37			1			296.37			107.14			0.0005		
B ²	0.0057			1			0.0057			0.0020			0.9661		
C ²	11.65			1									0.1094		
Residual	11.06	48,61	66,48	4	13	13		3.74	5,11						
Lack of Fit	6.78	32,50	55,16	2	9	9		3.61	6,13		0,8966	2,17	0.3871	0,5929	0,2375
Pure Error	4.28	16,11	11,32	2	4	4		4.03	2,83						
Cor Total	4978.86	331,21	485,87	13	16	16									