

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KİMYASAL VE BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE SAFLAŞTIRILAN FOSFOJİPS
ATIĞINDAN KALSİYUM VE SODYUM TUZLARI ÜRETİMİ**

Didem DEĞİRMENBAŞI BAY

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

KİMYASAL VE BİYOLOJİK YÖNTEMLERLE SAFLAŞTIRILAN FOSFOJİPS ATIGINDAN KALSİYUM VE SODYUM TUZLARI ÜRETİMİ

Didem DEĞİRMENBAŞI BAY

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Üniversite-sanayi iş birliğine yönelik bu doktora tezi kapsamında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak fosfojipsin saflaştırılması ve sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Fiziksel ön işlem olarak elek kullanılarak fosfojipsteki ağır metal içeriğinin partikül boyutuyla değişimi incelenmiş ve partikül boyutu küçüldükçe ağır metal içeriğinin azaldığı belirlenmiş, çalışmalarda 125 µm altına elenmiş fosfojips kullanılmıştır. Kimyasal ön işlemde sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve perklorik asit kullanılmıştır. Asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklığın Al, Fe, Mg ve F giderimine etkileri Minitab programı kullanılarak Box-Behnken deney tasarımı yöntemine göre optimizasyonu incelenmiştir. Optimum koşullar sülfürik asitle sağlanmış ve 45dk, 150 rpm, 8 M, ¼ katı/sıvı oranı ve sıcaklık 50°C olarak belirlenmiştir. Biyolojik yöntemle saflaştırma çalışmalarında *Lemna minor*, *Pistia stratiotes* ve *Salvinia natans* türü su makrofitleri kullanılmıştır. Farklı tür ve fosfojips derişimlerinde (10 g/L ve 40 g/L) ağır metal giderimi performansları incelenmiştir. Biyolojik saflaştırma ile fosfojipsten *Pistia stratiotes* ile %60 Cd ve %40 Cr giderimi sağlamışlardır. Fosfojipsten sodyum sülfat üretimi çalışmalarında ise, üç farklı sodyum (NaOH, Na₂CO₃ ve NaNO₃) ve üç farklı CaSO₄ kaynağı (Ticari CaSO₄. 2H₂O, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips) kullanılmıştır. En yüksek reaksiyon verimi %96.7 ile sodyum kaynağı olarak Na₂CO₃ ve sülfat kaynağı olarak saflaştırılmış fosfojips kullanılarak elde edilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre en yüksek saflıkta sodyum sülfat üretimi de %91.5 ile Na₂CO₃ kullanılarak elde edilmiştir. Sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirme çalışmaları kapsamında girdilerin farklı besleme profillerinde tepkimesi incelenmiş olup kimyasal olarak saflaştırılmış fosfojipsle 5 dk arayla 7.5 ml Na₂CO₃ besleme durumunda %91, biyolojik olarak saflaştırılmış fosfojipsten aynı besleme koşulunda %81.7 saflıkta sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir.

Ekim 2022, 139 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfojips, ağır metaller, su makrofiti, Box-Behnken, sodyum sülfat, kalsiyum nitrat

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION OF CALCIUM AND SODIUM SALTS FROM PHOSPHOGYPSUM WASTE PURIFIED BY CHEMICAL AND BIOLOGICAL METHODS

Didem DEĞİRMENBAŞI BAY

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Suna ERTUNÇ

Within the scope of this doctoral thesis for university-industry cooperation, phosphogypsum purification using physical, chemical and biological methods and sodium sulfate production were carried out. The variation of heavy metal content in phosphogypsum with particle size was investigated by using sieving as a physical pretreatment, and it was determined that the heavy metal content decreased as the particle size decreased. Sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid and perchloric acid were used in chemical pretreatment. The effects of acid concentration, solid/liquid ratio and temperature on Al, Fe, Mg and F removal were investigated according to Box-Behnken experimental design method using Minitab program. The best heavy metal removal was achieved with sulfuric acid, optimum conditions were determined as 45 min, 150 rpm, 8 M, ¼ solid/liquid ratio and 50°C. In biological purification studies, *Lemna minor*, *Pistia stratiotes* and *Salvinia natans* water macrophytes were used. Heavy metal removal performances at different species and phosphogypsum concentrations (10 g/L and 40 g/L) were investigated. 60% Cd and 40% Cr removal with *Pistia stratiotes* from phosphogypsum by biological purification. In the studies of sodium sulfate production from phosphogypsum, three different sodium (NaOH, Na₂CO₃ and NaNO₃) and three different CaSO₄ sources (commercial CaSO₄ · 2H₂O, phosphogypsum and purified phosphogypsum) were used. The highest reaction yield, 96.7%, was obtained using Na₂CO₃ as sodium source and purified phosphogypsum as sulfate source. According to XRD analysis results, the highest purity sodium sulfate production was obtained by using Na₂CO₃ with 91.5%. Within the scope of sodium sulfate production process improvement studies, the reaction of the reactants in different feeding profiles was investigated, and sodium sulfate was produced with a purity of 91% from chemically purified phosphogypsum at 7.5 ml Na₂CO₃ feed at 5 minutes intervals, and 81.7% from biologically purified phosphogypsum under the same feeding condition.

October 2022, 139 page

Key Words: Phosphogypsum, heavy metals, water macrophyte, sodium sulphate, calcium nitrate

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Doktoraya devam etmemi ve tamamlamamı sağlayan, her zaman desteğini, yardımlarını, bilgisini esirgemeyen, yol gösteren danışman hocam Doç. Dr. Suna ERTUNÇ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi) teşekkürü bir borç bilirim. İlk mezun ettiğiniz doktora öğrenciniz olmak benim için onurdur.

Lisans eğitimimde danışmanlığınızla başladığım bu yolda, yüksek lisansımın ve doktoramın her aşamasında verdiği emekler için sevgili hocam Prof. Dr. Serpil TAKAÇ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi) çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarında belki aynı laboratuvarda çalışsak da desteğini her zaman hissettiğim sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Ayşe Ezgi Ünlü BÜYÜKTÖPCÜ'ya (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi) çok teşekkür ederim. Yıllar içinde hep tanıdığım ancak doktora kadar birlikte çalışma imkanım olmadığı ama tanıdıkça daha çok sevdiğim, eğlendiğim naif hocam Dr. Zeynep YILMAZER HİTİT'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi) çok teşekkür ederim.

Toros Tarım ARGE'ye katıldığım ilk günden itibaren diğer arkadaşlardan ayırmadan her türlü imkan ve olanağı sağlayan Sayın müdürüm Didem TÜMÜK, Sayın tesis müdürü Emin YILDIZ'a ve çalışma arkadaşlarım Toros ARGE ekibine teşekkür ederim.

TÜBİTAK 2244 projesi kapsamında tanıştığımız daha sonra güzel bir çalışma grubu olduğumuz bilgisi ve deneyimleriyle her zaman yardım eden Laboratuvar Şefi Neslihan SERİMER, Laboratuvar Uzmanı Nadide Miray AKELMAS, Proses ve Planlama Şefi Esra EKİZ'e çok teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvarda görevli tüm arkadaşlara her zaman düzenli ve güvenli çalışma ortamı sağladıkları, yardımlarını hiçbir zaman esirgemedikleri için çok teşekkür ederim.

Her zaman uyum ve ahenkle çalıştığım, birlikte hem akademik hem sosyal ilişkilerimiz bulunan zaman içinde birçok kişiyi tanıdığım Proses Kontrol Laboratuvar grubumuza desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ankara’da olmadığım zamanlarda yetişemediğim zamanlarda her zaman yardımını esirgemeyen sevgili proje grup arkadaşım Ertuğrul ÇELİK’e ayrıca teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım esnasında hem fikirleri hem de sağladığı su makrofitleri için sevgili arkadaşım Tunca OLGUNER’e, kimya mühendisliği alanında olmamasına rağmen bunca yıldır yanımda olan her ihtiyacım olan her konuda yardım eden ve ayrıca tez içindeki görsellerde verdiği destek için can dostum Selda SAYILGAN’a çok teşekkür ederim. Bu doktora’yı seninle tamamlamak isterdim ama birlikte başladığımız bu yolu sensiz bitirmek varmış her zaman yanımda olduğun için canım Ceren ÜLGER’e çok teşekkür ederim. İhtiyacımız olduğunda hiçbir maddi beklentiye girmeden elindeki bütün imkanlarla sonsuz destek veren dönem arkadaşlarım Burak KÖSE ve Ehsan SAMET’e, tüm ARGETEST ekibine çok teşekkür ederim.

Sevgili hayat arkadaşım, canım eşim Burak BAY’a bunca yıldır yılmadan usanmadan verdiğin destekler ve yardımların için çok teşekkür ederim. Canım oğlum Bora BAY, senden kıstığım her vakit için çok özür dilerim, varlığın doktora çalışmamı bitirmemde en büyük motivasyonum olduğu için de çok teşekkür ederim. Maddi ve manevi imkanlarını hiçbir zaman esirgemeyen canım babam Suat DEĞİRMENBAŞI ve ablam Özlem DEĞİRMENBAŞI’na sonsuz teşekkür ederim.

TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı kapsamında tez çalışmamın da dahil olduğu ‘Gübre Üretiminde Atık Geri Dönüşümü ve Uygulamaları (118C085)’ isimli proje bursiyeri olarak maddi olarak destekleyen TÜBİTAK’a ve ‘Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Safılaştırılan Fosfojips Atığından Kalsiyum ve Sodyum Tuzları Üretimi’ başlıklı FDK-2022-2354 nolu lisans üstü projesi ile destekleyen Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü’ne teşekkür ederim.

Didem DEĞİRMENBAŞI BAY
Ankara, Ekim 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Fosfojips	5
2.1.1 Fosforik asit ve üretim yöntemleri.....	10
2.1.2 Fosfojipsin saflaştırılması	12
2.1.3 İstatistiksel deneysel tasarıma dayalı optimizasyon.....	15
2.2 Sodyum Sülfat.....	18
2.3 Su Makrofitleri	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1 Materyal	25
3.1.1 Su makrofitleri	25
3.1.2 Fosfojips	25
3.2 Yöntem	26
3.2.1 Fosfojips sahasından numune alımı	26
3.2.2 Fiziksel ön işlem.....	27
3.2.3 Kimyasal ön işlem	28
3.2.4 İstatistiksel deneysel tasarım çalışmaları.....	28
3.2.5 Sodyum sülfat sentezi.....	30
3.2.6 Sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirilmesi çalışmaları.....	35
3.2.7 Biyolojik ön işlem	30
3.3 Analizler	37
3.3.1 pH ve sıcaklık ölçümleri	37
3.3.2 Flor analizi	37

3.3.3 Ağır metal analizi	37
3.3.4 İyon analizi.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Fiziksel Ön İşlem Etkisi	39
4.1.1 Fosfojips parçacık boyutunun gravimetrik dağılımı	39
4.1.2 Ağır metallerin noktasal ve derinliğe göre dağılımı.....	41
4.2 Kimyasal Yöntemle Saflaştırma Sonuçları	42
4.2.1 Sülfürik asit derişiminin ağır metal giderimine etkisi	43
4.3 İstatistiksel Deneysel Tasarıma Dayalı Optimizasyon Sonuçları	44
4.3.1 Deneysel Tasarım Seti I sonuçları	45
4.3.2 Deneysel tasarım seti II sonuçları.....	61
4.3.3 Optimum koşullarda saflaştırma sonuçları	103
4.4 Biyolojik Yöntemle Saflaştırma Sonuçları.....	107
4.4.1 Lemna minor sonuçları.....	107
4.4.2 <i>Pistia stratiotes</i> ve <i>Salvinia natans</i> sonuçları	110
4.5 Sodyum Sülfat Üretimi Sonuçları.....	115
4.6 Sodyum Sülfat Üretimi Süreci İyileştirme Sonuçları	118
5. SONUÇ	122
KAYNAKLAR	125
EKLER.....	130
EK 1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	131
EK 2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	132
EK 3 <i>Pistia stratiotes</i> ’lerin günlük değışimleri	133
EK 4 Sodyum sülfat numuneleri ICP analiz sonuçları.....	134
EK 5 Süreç iyileştirme deney sonucu üretilen sodyum sülfat numuneleri ICP analiz sonuçları	137
ÖZGEÇMİŞ.....	138

SİMGELER DİZİNİ

rpm	Dakikada devir
λ	Dalga boyu (nm)
t	Süre (dk)
N	Karıştırma hızı (rpm)
T	Sıcaklık (°C)
k/s	Katı/ Sıvı oranı (g/ml)

Kısaltmalar

CaSO ₄ ·2H ₂ O	Jips
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
IC	İyon Kromatografi
PG	Fosfojips
S.PG	Kimyasal saflaştırılmış fosfojips
B.PG	Biyolojik saflaştırılmış fosfojips
REE	Nadir toprak elementleri
IFA	International Fertilizer Assosiation
IAEA	Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fosfojips araştırmaları alanında yıllara göre makale sayısı	6
Şekil 2.2 Fosfojips alanındaki makalelerin alanlara göre sınıflandırılmış dağılımı	7
Şekil 2.3 Atıkların hiyerarşik olarak giderilmesinde izlenilecek sıralama	8
Şekil 2.4 Fosfat kayasından termal proses ve yaş proses yöntemleriyle ile fosforik asit üretim şeması	10
Şekil 2.5 Yaş Proses ile fosforik asit üretim akış şeması	11
Şekil 2.6 Biyolojik ön işlemden kullanılan su makrofiti Lemna minör görüntüsü	22
Şekil 2.7 Biyolojik ön işlemden kullanılan su makrofitleri (a) Pistia stratiotes ve (b) Salvinia natans görüntüleri	23
Şekil 3.1 Toros Tarım Mersin Üretim Tesisi içerisinde stoklanmış fosfojips yığınları ve numune alım noktaları	27
Şekil 3.2 Sahadan alınan numunelerin serada serilerek kurutulması	27
Şekil 3.3 Elek sistemi	28
Şekil 3.4 Fosfojipsten NaOH kullanılarak sodyum sülfat üretimi akım şeması	32
Şekil 3.5 Karbonizasyon deney düzeneği	33
Şekil 3.6 Fosfojipsten Na ₂ CO ₃ kullanılarak sodyum sülfat üretimi akım şeması	34
Şekil 3.7 Fosfojipsten NaNO ₃ kullanılarak sodyum sülfat üretimi akım şeması	35
Şekil 3.8 Fosfojipsten sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirme deneysel çalışma setleri ve işletim koşulları şematik gösterimi	36
Şekil 4.1 Farklı elek altı partikül boyutundaki fosfojipsin ağırlıkça % dağılımı	40
Şekil 4.2 Fosfojips numunelerinin parçacık boyutu ile içerisindeki metallerin değişimi,	41
Şekil 4.3 Doğu jips yığını numunesi 1.5-2 m derinlik için noktasal ağır metal derişimi ve dağılım	41
Şekil 4.4 Doğu jips yığını numunesi 2.5-3 m derinlik için noktasal ağır metal derişimi ve dağılım	42
Şekil 4.5 Sülfürik asit derişimi ile % Al, Fe, Mg ve F giderimlerinin değişimi (T=25°C, N=150 rpm, k/s=1/4, t=1 st)	43
Şekil 4.6 Deneysel Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ deney setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkisi etkisinin yanıt yüzey grafikleri	64
Şekil 4.7 Deneysel Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafikleri	66

Şekil 4.8 Deneysel Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafikleri.....	68
Şekil 4.9 Deneysel Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı	70
Şekil 4.10 Deney Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ deney seti % olarak a) Al, b) Fe, c) Mg ve d) F giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiğı	71
Şekil 4.11 Deney Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ deney seti için istenebilirlik yaklaşımıyla elde edilen optimum saflaştırma koşulları	72
Şekil 4.12 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı.....	75
Şekil 4.13 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı.....	77
Şekil 4.14 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı.....	79
Şekil 4.15 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı.....	81
Şekil 4.16 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % olarak a) Al ve b) Mg giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiğı	82
Şekil 4.17 Deney Tasarım Seti II, HCl deney seti için istenebilirlik yaklaşımıyla elde edilen optimum saflaştırma koşulları	82
Şekil 4.18 Deneysel Tasarım Seti II, HNO ₃ deney setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı	85
Şekil 4.19 Deneysel Tasarım Seti II, HNO ₃ deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı.....	87

Şekil 4.20	Deneysel Tasarım Seti II, HNO ₃ deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı	89
Şekil 4.21	Deneysel Tasarım Seti II, HNO ₃ deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı.....	91
Şekil 4.22	Deneysel Tasarım Seti II, HNO ₃ deney setinde % olarak a) Al, b) Fe, c) Mg ve d) F giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiğı....	92
Şekil 4.23	Deney Tasarım Seti II, HNO ₃ deney seti için istenebilirlik yaklaşımıyla elde edilen optimum fosfojips saflaştırma çalışma noktaları	92
Şekil 4.24	Deneysel Tasarım Seti II, HClO ₄ deney setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı	95
Şekil 4.25	Deneysel Tasarım Seti II, HClO ₄ deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı	97
Şekil 4.26	Deneysel Tasarım Seti II, HClO ₄ deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı	99
Şekil 4.27	Deneysel Tasarım Seti II, HClO ₄ deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı.....	101
Şekil 4.28	Deneysel Tasarım Seti II, HClO ₄ deney setinde % olarak a) Al ve b)Mg giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiğı	102
Şekil 4.29	Deney Tasarım Seti II, HClO ₄ Deney Seti için program tarafından verilen optimum çalışma noktaları.....	102
Şekil 4.30	Fosfojipsin optimum koşullarda (8 M H ₂ SO ₄ derişimi, k/s=1/10, T=75°C) saflaştırma öncesi ve sonrasına ait fotoğraflar.....	106
Şekil 4.31	<i>Lemna minor</i> deneylerinde zamanla (a) pH ve (b) sıcaklık (°C) değışimi ..	108
Şekil 4.32	Akvaryumlardaki <i>Lemna minor</i> sayısının zamanla değışimi	109
Şekil 4.33	<i>Pistia stratiotes</i> ve <i>Salvinia natans</i> deneylerinde zamanla pH değışimi	110
Şekil 4.34	<i>Pistia stratiotes</i> ve <i>Salvinia natans</i> deneylerinde zamanla iletkenlik (mS) değışimi	111
Şekil 4.35	<i>Pistia stratiotes</i> içerisindeki başlangıç ve son durumdaki As, Cd, Cu, Mn ve Ni değışimi	112

Şekil 4.36 <i>Pistia stratiotes</i> içerisindeki başlangıç ve son durumdaki Al, Fe ve Zn değişimi.....	112
Şekil 4.37 Fosfojips içerisindeki başlangıç ve son durumdaki Al, Fe ve Mg değişimi	113
Şekil 4.38 <i>Pistia stratiotes</i> içerisindeki Al, Fe ve Zn değerlerinin günlük değişimi	114
Şekil 4.39 Fosfojips içerisindeki Al, Fe ve Mg değerlerinin günlük değişimi	114
Şekil 4.40 Fosfojipsten ve saflaştırılmış fosfojipsten üretilen sodyum sülfat numuneleri.....	120



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı orjinli fosfat kayalarından fosforik asit üretiminde açığa çıkan fosfojipsin major bileşenleri	6
Çizelge 2.2 Sodyum sülfat çeşitleri ve isimlendirilmeleri	18
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan fosfojips numunesinin analiz sonuçları*	26
Çizelge 3.2 Deneysel Tasarım Seti I için faktörler ve seviyeleri	29
Çizelge 3.3 Deneysel Tasarım II’de kullanılan dört farklı asit için faktörler seviyeleri.	30
Çizelge 3.4 Su mercimekleri ile yapılan deneylerin başlangıç koşulları	31
Çizelge 3.5 ICP-OES analiz koşulları	38
Çizelge 3.6 IC cihazı analiz koşulları	38
Çizelge 4.1 Fosfojipsin farklı elek boyutlarındaki elekler ile eleme işlemi sonrası alınan tartım değerleri, g.....	39
Çizelge 4.2 Deney Tasarım Seti I, H ₂ SO ₄ deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve deney seti sonucunda gerçekleşen % giderim değerleri	46
Çizelge 4.3 Deney Tasarım Seti I, H ₂ SO ₄ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	47
Çizelge 4.4 Deney Tasarım Seti I, H ₂ SO ₄ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	48
Çizelge 4.5 Deney Tasarım Seti I, H ₂ SO ₄ ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	49
Çizelge 4.6 Deney Tasarım Seti I. H ₂ SO ₄ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	50
Çizelge 4.7 Deney Tasarım Seti I, HCl deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri.....	51
Çizelge 4.8 Deney Tasarım Seti I, HCl ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları	52
Çizelge 4.9 Deney Tasarım Seti I, HCl ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları	53
Çizelge 4.10 Deney Tasarım Seti I, HCl ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	54
Çizelge 4.11 Deney Tasarım Seti I, HCl ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları	54
Çizelge 4.12 Deney Tasarım Seti I, HNO ₃ deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri	56
Çizelge 4.13 Deney Tasarım Seti I, HNO ₃ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	57

Çizelge 4.14 Deney Tasarım Seti I, HNO ₃ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	58
Çizelge 4.15 Deney Tasarım Seti I, HNO ₃ ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	59
Çizelge 4.16 Deney Tasarım Seti I, HNO ₃ ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	60
Çizelge 4.17 Deney Tasarım Seti I deney sonuçları.....	61
Çizelge 4.18 Deney Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ deney seti gerçek değerler cinsinden deneyel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri	62
Çizelge 4.19 Deney Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	63
Çizelge 4.20 Deney Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	65
Çizelge 4.21 Deney Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	67
Çizelge 4.22 Deney Tasarım Seti II, H ₂ SO ₄ ile F giderimi için oluşturulan Modelin ANOVA analizi sonuçları.....	69
Çizelge 4.23 Deney Tasarım Seti II, HCl deney seti gerçek değerler cinsinden deneyel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri	73
Çizelge 4.24 Deney Tasarım Seti II, HCl ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	74
Çizelge 4.25 Deney Tasarım Seti II, HCl ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	76
Çizelge 4.26 Deney Tasarım Seti II, HCl ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	78
Çizelge 4.27 Deney Tasarım Seti II, HCl ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	80
Çizelge 4.28 Deney Tasarım Seti II, HNO ₃ deney seti gerçek değerler cinsinden deneyel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri	83
Çizelge 4.29 Deney Tasarım Seti II, HNO ₃ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	84
Çizelge 4.30 Deney Tasarım Seti II, HNO ₃ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	86
Çizelge 4.31 Deney Tasarım Seti II, HNO ₃ ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	88
Çizelge 4.32 Deney Tasarım Seti II, HNO ₃ ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	90
Çizelge 4.33 Deney Tasarım Seti II, HClO ₄ deney seti gerçek değerler cinsinden deneyel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri	93

Çizelge 4.34 Deneyisel Tasarım Seti II, HClO ₄ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	94
Çizelge 4.35 Deneyisel Tasarım Seti II, HClO ₄ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	96
Çizelge 4.36 Deneyisel Tasarım Seti II, HClO ₄ ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	98
Çizelge 4.37 Deneyisel Tasarım Seti II, HClO ₄ ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları.....	100
Çizelge 4.38 Deneyisel Tasarım Seti II deney sonuçları	103
Çizelge 4.39 Deney Tasarım Seti II deney sonuçlarına göre elde edilen optimum çalışma koşulları	103
Çizelge 4.40 Optimum koşullar sonucu elde edilen % safsızlık giderim değerleri	104
Çizelge 4.41 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde Al derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi	104
Çizelge 4.42 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde Fe derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi	105
Çizelge 4.43 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde Mg derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi	105
Çizelge 4.44 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde F derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi	105
Çizelge 4.45 Na ₂ SO ₄ üretim çalışmalarında kütlece % dönüşüm değerleri	115
Çizelge 4.46 Farklı Na ve CaSO ₄ kaynakları kullanılarak üretilen Na ₂ SO ₄ numunlerinin IC analiz sonuçları	116
Çizelge 4.47 Fosfojipsten üretilen sodyum sülfat numunelerinin XRD analizi sonuçları	117
Çizelge 4.48 Üç farklı sodyum kaynağı kullanılarak PG ve saflaştırılmış PG'den sodyum sülfat üretiminin ekonomik analizi	118
Çizelge 4.49 Sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirme deneyleri numunelerinin XRD, IC analiz sonuçları ve hesaplanan ürün verimi.....	118
Çizelge 4.50 Na ₂ CO ₃ 'n %10 ve %20 fazlasının beslendiği deney setinden elde edilen sonuçlar ve hesaplanan verim değerleri.....	120
Çizelge 4.51 Farklı CaSO ₄ kaynağı kullanılarak üretilen Na ₂ SO ₄ numuneleri analiz sonuçları ve hesaplanan verim değerleri.....	121

1. GİRİŞ

Fosfor (P), tüm yaşam formları için gerekli olan, özellikle bitki ve hayvan DNA'larında yeri doldurulamaz bir elementtir. Fosfor bitkilerde enerji metabolizması, membran geçirgenliği, nükleik asit sentezi ile fotosentez ve solunum dahil olmak üzere hayati birçok fizyolojik süreci etkilemektedir. Bitkilerin fosfor ihtiyacını karşılamak için fosforlu gübreler kullanılmaya başlanmış ve giderek önem kazanmıştır. Fosforlu gübrelerin ham maddesi olan fosforik asit üretiminde hem ekonomik hem de kolay işletimi sebebiyle 'Yaş Proses' tercih edilmektedir. Bu yöntemde fosfat kayası sülfürik asitle reaksiyona girerek fosforik asiti oluştururken bir yandan da büyük miktarlarda katı bir atık olan fosfojips (PG) açığa çıkmaktadır.

Fosfojips (PG); jips (doğal alçı) ile aynı kimyasal formüle ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sahip, beyaz-gri toz yapıda olan ancak içerisinde fosfat kayasında gelen florosilikatlar, florürler, kuvars ve feldispatlar, reaksiyona girmemiş fosfat kaya izleri, organik madde, ağır metaller ve radyonüklidler gibi safsızlıklar nedeniyle aynı özellikleri göstermeyen bir maddedir.

Reaksiyon denklemine göre 3 ton fosfat kayasından, 1 ton fosforik asit üretilmekte ve yaklaşık 5 ton fosfojips oluşmaktadır. Önceleri açığa çıkan fosfojipsin denizlere, nehirlerle deşarj etme yöntemi tercih edilse de 1980 sonlarında çevresel baskıların artması ve daha kolay olması nedeniyle stoklama yöntemi standart hale gelmiştir. Böylece öngörülemeyen büyük fosfojips stoklarının temeli atılmıştır. 2000'li yıllara gelindiğinde, büyüyen fosfat endüstrisi nedeniyle dünya genelinde yılda 215 milyon ton açığa çıkan PG, 4 milyar tondan fazla birikmiş haldedir. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) tarafından 2025 yılına kadar depolama sahalarında bulunan toplam atık PG miktarının 7 ila 8 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Elde edilen çeşitli ürünlerin atık olarak depolanması veya doğaya bırakılması büyük sorunlar yaratmakta, çevre kirliliği başta olmak üzere önemli problemlerin oluşmasına sebep olmaktadır (El-Didamony 2017; Tayibi et al. 2009; Rutherford, et al. 1994).

Fosfat endüstrisinin de karşılaştığı en büyük sorunlardan biri fosfojipsin yönetimidir. Dünya çapında üretilen fosfojipsin sadece %15'i geri dönüştürülürken, %85'i kıyı bölgelerindeki fabrikaların yakınında yığınlar halinde depolanmaktadır (Tayibi vd. 2009).

Kullanılan fosfat kayasının kaynağına ve fosforik asit üretim prosesinin işletme koşullarına bağlı olarak açığa çıkan fosfojipsin içeriği değişmektedir. Bu nedenle literatürde fosfojips üzerine çok fazla çalışma olmasına karşılık standart bir alanda kullanımı ya da saflaştırma metodu bulunmamaktadır. Ancak yüksek kalsiyum sülfat içeriği nedeniyle içeriğindeki safsızlıklar nihai ürün spesifikasyonlarına uygun değerlerde olacak şekilde saflaştırıldıktan sonra pek çok endüstride hammadde olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Bu doktora tezi kapsamında fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak saflaştırılan fosfojipsin sodyum sülfat ve kalsiyum tuzları üretimi hedeflenmiştir.

Öncelikle fosfojipsin (PG) saflaştırılması kapsamında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin kullanımı üzerinde çalışılmıştır. Fiziksel ön işlem olarak farklı boyutlardaki elekler kullanılarak elenen PG 'nin ağır metal içeriğinin partikül boyutuyla değişimi incelenmiştir. Kimyasal ön işlem olarak safsızlık giderimine sülfürik asit derişimi etkisi incelenmiştir. Biyolojik ön işlem kapsamında Su mercimeği (*Lemna minor*) kullanılarak akvaryum deneme setinde başarıyla sonuçlanamayan PG saflaştırma çalışması yapılmıştır.

Daha sonra fosfojipsin kimyasal ve biyolojik olarak saflaştırılması üzerine yapılan çalışmalara devam edilmiştir. Kimyasal saflaştırmada, çalışılacak asitler ile deney tasarım matrisleri Minitab programı kullanılarak oluşturulmuştur. İlk olarak 3 asit için planlanmış, daha sonra hem çalışma aralığı hem de asit çeşidi genişletilerek 4 asit için tekrar hazırlanan Box-Behnken deney tasarım matrisine göre kimyasal saflaştırma ile Al, Fe, Mg ve F giderim koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların Minitab programı kullanılarak ANOVA (Analysis of Variance) ve yüzey yanıt grafikleri yardımıyla optimum koşullar istenilebilirlik (desirability) yaklaşımına

göre belirlenmiş ve bu deneyler sonucunda en yüksek giderim değerininde elde edildiği asit türü için % giderim değeri elde edilmiştir. Fosfojipsin biyolojik olarak saflaştırılması için *Lemna minor* türü çalışmasında yaşanan sıkıntılar nedeniyle *Pistia stratiotes* (su marulu) ve *Salvinia natans* olarak bilinen su makrofitleri denenmiştir. Fosfojips derişimi etkisinin incelendiği çalışmalarda hem fosfojipsten ağır metal giderimi hem de sucul bitkilerin bünyesine aldığı ağır metaller takip edilmiştir.

Sonra fosfojipsin kimyasal ve biyolojik saflaştırma çalışmaları tamamlanmış ve sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen kimyasal saflaştırma prosesi optimum koşullarının sanayiye uygulanabilirliğini artırmak için yenilenmiştir. Fosfojipsin biyolojik olarak saflaştırılması için *Pistia stratiotes* (su marulu) kullanılarak farklı derişimlerdeki fosfojips çözeltileri kullanılarak ağır metal giderim çalışmalarına devam edilmiştir. Fosfojipsten sodyum sülfat üretimi çalışmalarında ise 3 farklı sodyum kaynağı (NaOH, Na₂CO₃ ve NaNO₃) ve 3 farklı CaSO₄ kaynağı (Ticari CaSO₄. 2H₂O, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips) kullanılmıştır. Üretilen sodyum sülfat numunelerinin ICP, IC ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verim ve saflık, ekonomik etkenler göz önüne alınarak uygun üretim yöntemi seçilmiştir.

Son olarak seçilen sodyum kaynağı ile sodyum sülfat üretimi süreçlerinin iyileştirilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Biyolojik olarak saflaştırma işleminde *Pistia stratiotes* kullanılmıştır ve saflaştırılan fosfojipsten sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal ve biyolojik olarak saflaştırılan fosfojipsten üretilen sodyum sülfat numunelerinin ICP, IC ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal ve biyolojik saflaştırma proseleriyle elde edilen saflaştırılmış PG'den üretilen sodyum sülfatın saflığı ve reaksiyon verimi karşılaştırılmıştır.

Üretilen sodyum sülfat numunelerinin endüstriyel uygulamaları kapsamında Ankara'da bulunan bir alçı fabrikası ve OYKA kağıt fabrikası ile çalışılmıştır. Numuneler iki fabrikaya da gönderilerek alçı ve selülozdan kağıt üretim proseslerinde kullanılabilirliği için analizleri gerçekleştirilmiştir.

Fosfojips içerik analizi XRF, fosfojips ve su makrofitleri numunelerinin saflaştırma işlemleri öncesi ve sonrası ağır metal içerikleri ICP-OES cihazıyla, üretilen sodyum sülfat numunelerinin ağır metal içerikleri ICP-OES, iyon dağılımları IC ve yapısal incelenmesi için XRD analizleri, kalsiyum nitrat numunelerinin ağır metal analizleri ICP-OES ve azot içerikleri LECO cihazında gerçekleştirilmiştir. XRF ve XRD analizleri dış laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir.

Bu doktora alışması, 118C085 nolu “Gübre retim Prosesinde Atık Geri Dönüşümü ve Uygulamaları” konulu TÜBİTAK 2244 niversite-Sanayi İş birliği ve FDK-2022-2354 nolu “Kimyasal ve Bıyolojik Yöntemlerle Saflaştırılan Fosfojips Atığından Kalsiyum ve Sodyum Tuzları retimi” konulu Ankara Üniversitesi BAP projeleri ile desteklenmiştir.

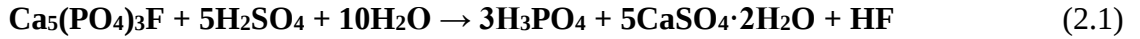
2.KAYNAK ÖZETLERİ VE KURAMSAL TEMELLER

2.1 Fosfojips

Fosfojips (PG), fosfat kayasının sülfürik asitle reaksiyonu sonucu açığa çıkan atık bir yan üründür. Fosforik asit üretiminde kullanılan bu reaksiyon ‘yaş proses’ olarak adlandırılmaktadır. Fosforik asit, fosfatlı gübrelerin üretimi için önemli bir hammaddedir ve tüketiminin %90’nı gübre endüstrisi oluşturmaktadır.

Üretim yöntemine bağlı olarak oluşan fosfojips, kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ya da kalsiyum sülfat anhidrit (CaSO_4) yapıda oluşur. Fosfojips genel olarak alçıtaşı (jips) ile aynı kimyasal formüle sahip olmasına rağmen içerisinde az miktarda silika, florür bileşikler ve reaksiyona girmemiş fosfat kayası içerir.

Fosfat kayasının sülfürik asitle verdiği reaksiyonun stokiyometrik denklemi şöyledir:



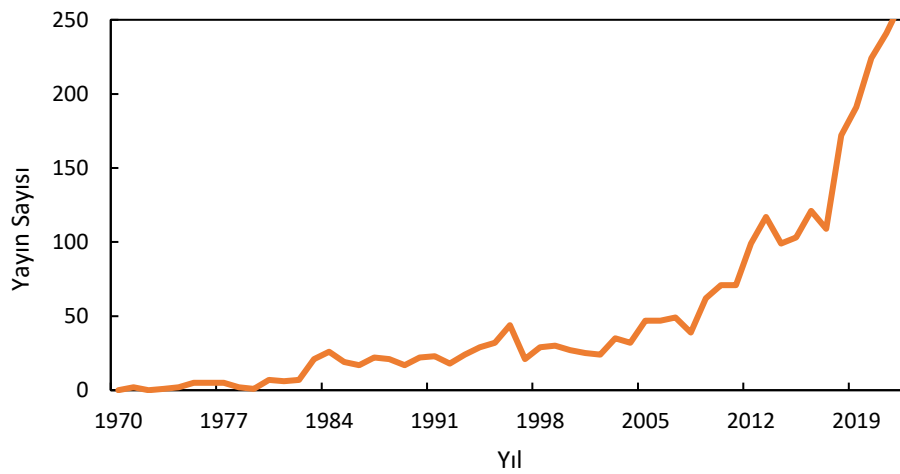
Stokiyometrik denkleme göre, 3 ton fosfat kayasından, 1 ton fosforik asit üretilmekte ve yaklaşık 5 ton fosfojips oluşmaktadır. Açığa çıkan fosfojipsin içeriği ve yüzde bileşimi Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi üretildiği fosfat kayası türüne ve menşesine göre değişiklik göstermektedir (Yassine Ennaciri vd. 2020).

Fosfat kayasında doğal olarak bulunan nadir toprak elementlerinin yaklaşık %70-80’i fosforik asit üretimi esnasında fosfojipse geçmektedir. Ayrıca fosfat kayasındaki radyoaktif bileşenlerden U’nun yaklaşık %86’sı ve Th’nin %70’i fosforik asite geçerken (Tayibi vd. 2009), %80 Ra^{226} kimyasal olarak kalsiyuma benzediği için fosfojips tarafına geçmektedir (Parmaksız 2004).

Çizelge 2.1 Farklı orjinli fosfat kayalarından fosforik asit üretiminde açığa çıkan fosfojipsin major bileşenleri

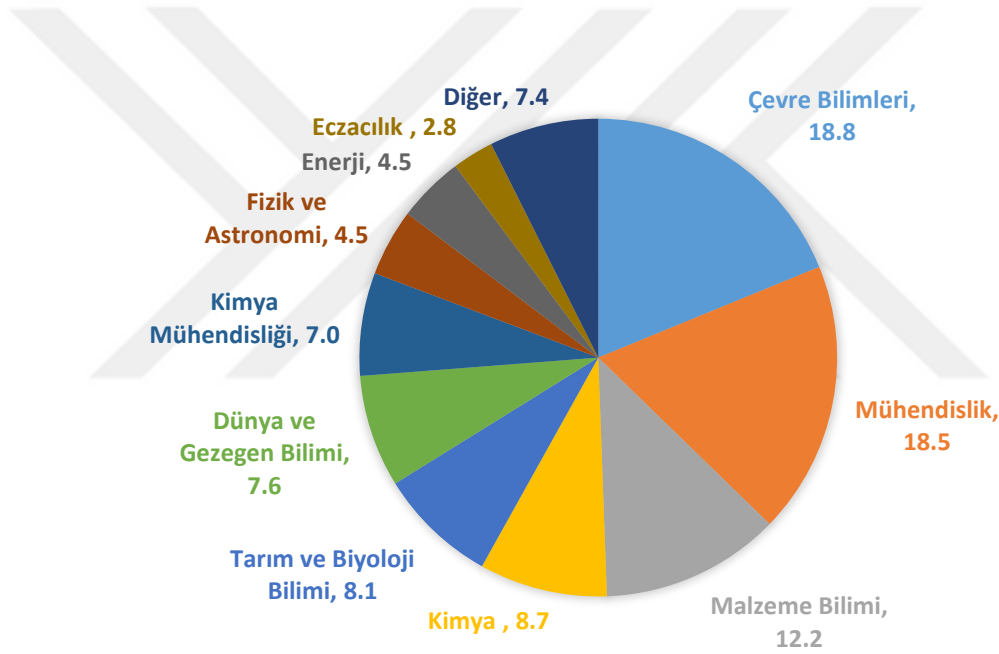
Ana Bileşenler ve Safsızlıklar	Fas	Kanada	Mısır	Brezilya	Fas	Türkiye
CaO	31,57	30,20	32,13	37,05	38,14	32,04
P ₂ O ₅	0,63	1,30	1,82	-	0,69	0,50
SiO ₂	0,51	6,38	8,78	1,39	0,86	3,44
SO ₃	42,31	43,10	37,60	-	48,12	44,67
Al ₂ O ₃	0,24	0,24	0,29	0,14	0,19	0,88
Na ₂ O	0,04	0,05	-	-	0,17	0,13
Fe ₂ O ₃	0,27	0,04	0,35	0,89	0,21	0,32
MgO	0,74	0,41	0,09	0,30	-	-
SrO	0,12	-	-	0,48	0,08	-
K ₂ O	0,38	0,06	-	-	0,01	-
F	1,32	-	0,80	0,20	-	0,79

Açığa çıkan fosfojips fabrika sahası içerisinde yığınlar halinde depolanmakta ve içerdiği flor, atık asitler ve radyoaktivite nedeniyle çevre için tehlike oluşturmaktadır. Dünya PG üretiminin yılda 100-280 Mt civarında olduğu tahmin edilmektedir (Chernysh vd. 2021; Moalla vd. 2018; Olejarczyk vd. 2022; Sree vd. 2009). Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) verilerine göre fosfojips atık miktarının 2025 yılına kadar 7 ila 8 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Fosfojips üretiminin yalnızca %15'i çeşitli alanlarda kullanılırken geri kalan %85'i herhangi bir işleme tabi tutulmadan depolanmaktadır (Tayibi vd. 2009).



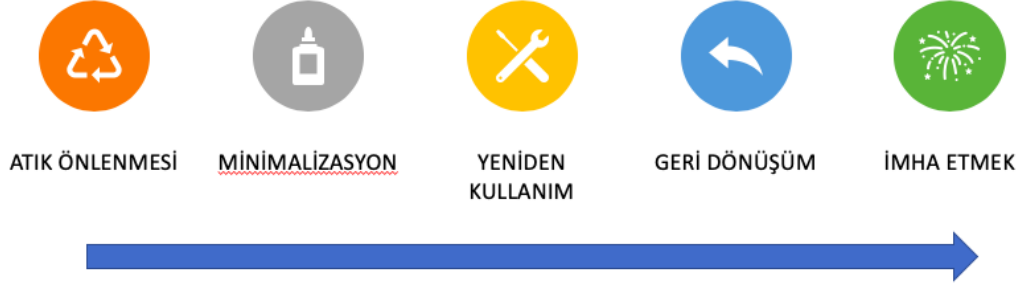
Şekil 2.1 Fosfojips araştırmaları alanında yıllara göre makale sayısı

Fosfojips konulu yapılan yayın sayıları (“Scopus - Analyze search results | Signed in” 2022) Şekil 2.1 ve çalışılan alanlar Şekil 2.2’de yer almaktadır. Yayın sayısı göz önüne alındığında fosfojipse olan ilgi son yıllarda önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Başlarda fosfojips esas olarak inşaat, çimento, yol yapımı ve tarım endüstrileri için bir bileşen olarak kabul edilirken, son 10-20 yılda, çevre üzerindeki artan antropojenik baskı ve bunun sonucunda doğal hammadde kaynaklarının kıtlığı göz önüne alındığında değeri daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır. Birçok faydalı elemente sahip olmasının yanı sıra kalsiyum, fosfor, nadir toprak elementleri ve eser elementlerin kaynağı ve aynı zamanda çevre koruma alanındaki süreçlerde bir mineral kaynağı olarak kabul edilmektedir (Chernysh vd. 2021)



Şekil 2.2 Fosfojips alanındaki makalelerin alanlara göre sınıflandırılmış dağılımı

Nisan 2014’te The United Nations Economic Commission for Europe (UNECE)’nin Expert Working Group (EWG) tarafından yapılan atıkların sınıflandırılmasında (Şekil 2.3) fosfojipsin içindeki değerli maddeler sebebiyle atık olarak değil ikincil bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği vurgulanmıştır (International Fertilizer Industry Association 2016)



Şekil 2.3 Atıkların hiyerarşik olarak giderilmesinde izlenilecek sıralama

Bu hiyerarşi yaş prosesle fosforik asit üretimine uyarlanırsa, proseste kullanılan sülfürik asitten dolayı fosfojips açığa çıktığı için atığın kaynağında önlenmesi mümkün değildir. Stokiyometrik denklem dolayısıyla 1 ton fosforik asit üretimi esnasında 4,5-5 ton fosfojips çıktığı için minimalizasyonu da yapılamamaktadır. Bu yüzden de fosfojipsin değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalar çoğunlukla yeniden kullanılması ya da geri dönüşümü üzerinedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde fosfojipsin çok farklı alanlarda değerlendirildiği görülmektedir (Prasad 2016). Bunlardan bazıları;

- Tarım, bitki büyümesini ve gelişimini iyileştirmek,
- Radyonüklidlerin kaynağı,
- Ağır metal salınımını/immobilizasyonunu kontrol etmek için kullanımı,
- Yapı malzemesi olarak üretimi ve kullanımı,
- Toprak stabilizatörü,
- Mineral CO₂ testlerinde,
- Tehlikeli sızıntı kalıntısının bertarafı için astar malzemesi olarak,
- Özel uygulamalar için farklı tuğla tiplerinin üretimi,
- Endüstriyel atıkların bitki örtüsüzleştirilmesinde iyileştirici olarak,
- Biyokompozitlerin üretimi ve nanomalzeme üretimi,
- Yol yapımında,
- Kompost hazırlamadır.

El-Didamony vd. 2013 yılında yaptıkları çalışmada, fosfojipsin içerisinde bulunan radyonükleotidlerin ve nadir toprak elementlerinin (REE) geri kazanımı amaçlamışlardır. Fosfat kayasının oluşumu ve geldiği bölgeye göre içinde bulunan radyonükleotit çeşidi ve bileşimi değişmektedir. Bu çalışmada kullanılan fosfat kayaları Mısır'dan temin edilmiştir. Kerosen içinde tribütil fosfat (TBP) ve trioktilfosfin oksit (TOPO) ile REE'lerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. UV/VIS Metertech ile başlıca oksitlerin, radyum (Ra), kurşun (Pb), potasyum (K), florine (F), uranyum (U), thoryum (Th), toplam nadir toprak elementlerinin (REE) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Ordu ve Öztürk (2017) yaptıkları çalışmada çimento fabrikasında kullanılan hammaddelere alternatif maddelerin ve yakıt miktarının maliyete olan etkilerini incelemişlerdir. Çimento fabrikasında demir koku, grid, döküm kumu ve fosfojips alternatif hammadde olarak kullanılmaktadır ve kalite parametrelerine uyumlu bir şekilde geri kazanılmaktadır. Çimentoda alçı atıkları ve fosfojips SO_3 kaynağı olarak kullanılmaktadır. 2014 yılında tesiste SO_3 içeriği ortalama %46,18 olan 65.130 ton fosfojips kullanılmıştır. Bunun yerine ortalama %40,35 SO_3 içerikli alçı kullanılsaydı 74.540 ton alçı kullanılacaktı. Fosfojips kullanımının maliyet olarak tesise kazancı 1.084.345 TL'dir. Asidik içeriğinden dolayı tesiste maksimum %20 oranında fosfojips kullanılabilir. Ayrıca daha yüksek fosfojips değerlerinde çimentonun donma süresine etki ederek kalite değerlerine olumsuz etkileri olmaktadır.

Cuadri vd. 2014 Bu araştırmada yeni bir uygulama olarak, esnek yol kaplamaları için bitüm düzenleyici olarak fosfojips atığının kullanılması üzerine çalışılmıştır. Fosfojipsleri en kolay değerlendirme yolu, yol yapımı için asfalt karışımlarında kullanılan mineral agregaların bir kısmı olarak doğrudan eklenmesidir. Bu çalışmada ise asfaltik bitümün, asfalt karışımında kullanılmadan önce fosfojips ile önceden karıştırılmasını içeren alternatif bir yöntem önerilmiştir. Bu alternatif, orijinal bitüm ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda performansını artıran bitümlü bir bağlayıcı elde edilmiştir.

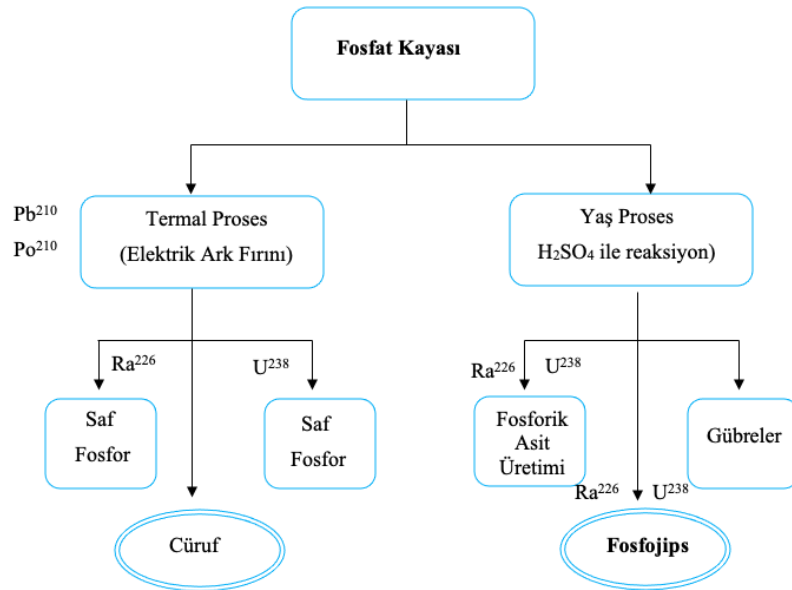
Sheng vd. 2018, fosfojipsin inşaat sektöründe kullanımının araştırıldığı bu çalışmada, fosfojipsin bağlayıcı olarak kullanımıyla hazırlanan karoların bükülme dayanımı

araştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu karışımın fırınlanmayan seramik karoların üretiminde kullanılarak değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bağlayıcı kullanılmayan örneklerin bükülme dayanımı 15MPa iken %1 oranında bağlayıcı eklendikten sonra 27MPa değerine yükselmiştir. Elde edilen karoların taramalı elektron mikroskopu (SEM) altındaki görüntüleri incelendiğinde, bağlayıcı ilavesinden sonra düzensiz yapıdaki dihidrat alçı kristallerinin kuvvetli şekilde birbirine bağlanarak dayanım kazandığı görülmüştür. Ayrıca ticari olarak pişirilerek hazırlanan karolarla aynı özellikleri gösterdiği için etkili değerlendirilmesi sağlanmıştır.

2.1.1 Fosforik asit ve üretim yöntemleri

Fosforik asit, kimyasal formülü H_3PO_4 olan bir mineral asittir. İlaç, gıda, yağ ve gübre, endüstrilerinde, sağlık sektöründe, sinek ilacı ve çeşitli temizlik malzemeleri üretimi amaçlarıyla kullanılır. Gıda sektöründe özellikle kola ve kabartma tozları içerisinde kullanılır (Cadogan ve Howick 2000).

Fosforik asit Şekil 2.4’de şematik olarak özetlendiği şekilde yaş proses ve termal fırın yöntemi olarak bilinen iki temel prosesle üretilmektedir (Tayibi vd. 2009).



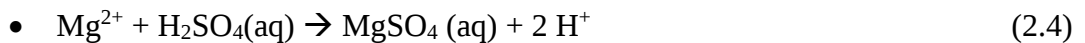
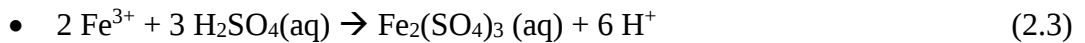
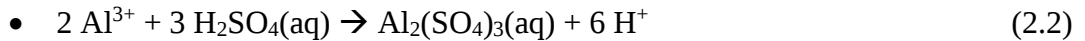
Şekil 2.4 Fosfat kayasından termal proses ve yaş proses yöntemleriyle fosforik asit üretim şeması

2.1.2 Fosfojipsin saflaştırılması

Fosfojips, esas olarak alçıdan ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşması ve kimyasal olarak hemen hemen doğal alçıyla aynı özellikleri göstermesine rağmen içerisinde küçük katı fazları (örneğin alkali florosilikatlar, florürler, kuvars ve feldispatlar), reaksiyona girmemiş fosfat kayası izleri, organik maddeler, ağır metaller ve radyonükleotidler gibi safsızlıklar içermektedir (Binnemans vd. 2013; Hammas-Nasri vd. 2016; Kaziliunas vd. 2006). İçerdiği bu safsızlar endüstride yeniden kullanımını kısıtlandığından, fosfojipsin kullanılmadan önce bir ön işlemden geçirilip safsızların uzaklaştırılması veya etkilerinin en aza indirilmesi gerekmektedir. Bu ön işlemlere örnek olarak kalsinasyon (Demirel ve Çağlar 2015; S. Liu vd. 2020; Wang vd. 2020), flotasyon (Liang vd. 2018), kireç stabilizasyonu (James ve Kasinatha Pandian 2014; Kaziliunas vd. 2006), asitle yıkama (Hammas-Nasri vd. 2016; Walawalkar vd. 2016a), suyla yıkama (Y. Liu vd. 2019), tuzlu suyla yıkama (Guerrero vd. 2021; Hammas-Nasri vd. 2019) ve biyolojik yıkama (Xiang vd. 2023) örnek verilebilir. Fosfojipsin bileşimi değişiklik gösterdiğinden saflaştırma işleminde uygulanabilecek standart bir prosedür yoktur. Kullanılacak alana göre en uygun yöntem veya yöntemler birlikte uygulanabilmektedir.

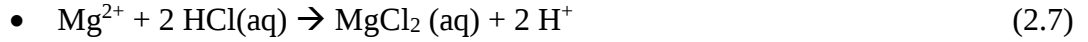
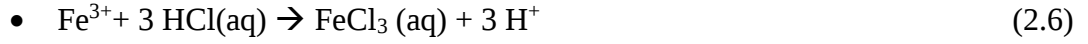
Bu çalışmada PG'den ağır metal giderimini sağlamak için kimyasal yöntemle 4 farklı mineral asit kullanarak ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan her bir asit için PG yapısındaki ağır metallerin tuzlarının oluşumuna ilişkin stokiometrik denklemler aşağıda verilmiştir (Eşitlik 2.2-2.13). Asitler yardımıyla fosfojips içerisinde bulunan safsızlık yaratan metallerin çözünebilir tuzları oluşturularak sıvı faza geçmeleriyle ayrışmaları gerçekleştirilmektedir.

➤ Sülfürik asit ile reaksiyonları;

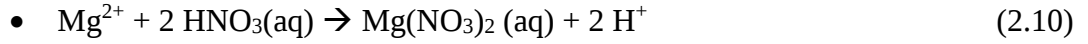
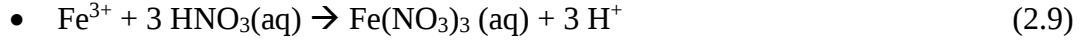
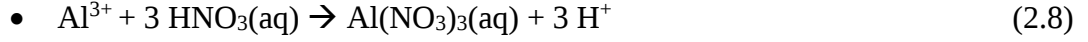


➤ Hidroklorik asit ile reaksiyonları;

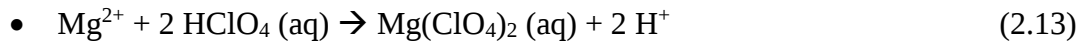
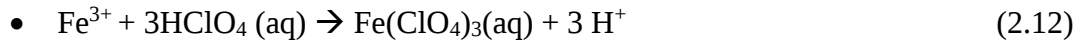
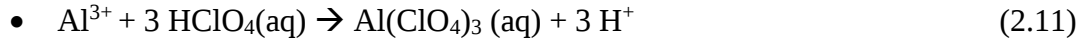




➤ Nitrik asit ile reaksiyonları;



➤ Perklorik asit ile reaksiyonları;



Metallerin fosfojipsten yüzde giderim değerleri Eşitlik 2.14'e göre (Zemni vd. 2018) hesaplanmıştır;

$$Giderim(\%) = \frac{C_{Başlangıç} - C_{Son}}{C_{Başlangıç}} \times 100 \quad (2.14)$$

$C_{Başlangıç}$; metalin başlangıçtaki PG içerisindeki derişimi, C_{Son} ise asitle işlem sonrası PG içerisindeki metal derişimidir.

Sülfürik asit, nitrik asit ve su ile yıkamanın F^- ve P_2O_5 giderimine etkisinin incelendiği çalışma, F^- ve P_2O_5 içeriğinin azaltılmasında yıkama sayısı ve asit derişiminin önemini açıkça göstermektedir (Aliedeh ve Jarrah 2012). PG'den safsızlıkların giderimi kapsamında; asit derişimi ve katı/asit oranının (Cánovas vd. 2017; Kandil vd. 2017; Moalla vd. 2018) ultrasonik ön işlemin (Rychkov vd. 2018), kireç sütü kullanımının (Yang 2011) ve asit türünün (Walawalkar vd. 2016b) safsızlıkların giderimine etkilerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Fosfojips içerisinde bulunan Ni, Cu, Zn, Cd, Th, U ve Pb giderimi için HNO_3 , HClO_4 , HF ve H_3PO_4 tek tek ya da ikili kombinasyonlarında ve farklı derişimlerinde uygulanmıştır. Giderilen metal derişiminin kullanılan asit türü (HNO_3 , HClO_4 , HF) bağlı olarak değiştiği bulunmuştur (Gennari vd. 2011).

(Yassine Ennaciri vd. 2019), PG içerisindeki safsızlıkların fosfojipsin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Safsızlıkların giderimi ile PG'nin kalitesini artırmak; alçı ve çimentoda kullanılabilir hale getirmek hedeflenmiştir. PG'nin 200 µm'nin altında elekten geçirilmesi ve çözünmeyen safsızlıkları çözmek için sülfürik asit ile muamele edilmesi ile F ve P₂O₅ giderimi takip edilmiştir. PG'nin %20 ve %50 sülfürik asit ile 60°C'de 2 saat süreyle işlem görmesinin sırasıyla sıva ve çimentoda kullanıma uygun hale getirilmesi için yeterli olduğunu göstermiştir.

Fosfojipsten özellikle ağır metal giderimi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde;

(Xiang vd. 2023), yaptıkları çalışmada PG'den fosfor, flor ve 12 çeşit ağır metalin giderimi için biyolojik yıkama kullanan yeni bir yöntem çalışılmıştır. Ham fosfojips (RPG) ve kalsine fosfojips (CPG) *Sporosarcina pasteurii* (CGMCC 1.3687) ile biyoyıkama ile muamele edilmiş ve çimento hamuru hazırlamak için kullanım potansiyeli incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde CPG ortamında bakteri büyümesinin daha iyi olduğu ve biyolojik yıkamadan sonra CPG fazının daha stabil olduğunu gözlemlenmiştir. Biyomineralizasyon ile PG'deki fosfor ve florin safsızlıkları %74-77 oranında etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmiş ancak CPG'deki uzaklaştırma oranı RPG'dekinden %45-55 kat daha yüksek elde edilmiştir. Ağır metal olarak Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb ve Pb giderimi takip edilmiştir ve çalışılan tüm ağır metallerin liç konsantrasyonları biyolojik olarak yıkandıktan sonra azalmıştır. Bakteri konsantrasyonunun artmasıyla ağır metallerin liç konsantrasyonu büyük ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Kalsinasyon işleminin safsızlıkların ve ağır metallerin mobilite yeteneğini geliştirdiği ve CPG'deki ağır metallerin biyolojik yıkama ile kolayca uzaklaştırıldığı kanıtlanmıştır.

(Balkaya ve Cesur 2008), Bu çalışmada, yaş prosesle fosforik asit üretiminden kaynaklanan atık bir malzeme olan fosfojips üzerine kadmiyumun adsorpsiyonu incelenmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmasından önce fosfojips kireç sütü ile önışlem uygulanmıştır. Kadmiyum adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi araştırılmıştır. Kadmiyum adsorpsiyonunun çözelti pH'ına bağlı olduğu ve maksimum kadmiyum gideriminin pH 9.5 ve 11.5 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kadmiyum adsorpsiyon

sürecini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich teorileri kullanıldı ve Freundlich izotermi sürece en uygun olduğu gösterilmiştir. Kireçle ön işlem uygulanmış fosfojipsin maksimum kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi 131.58 mg/g olarak bulunmuştur.

(Demirel ve Çağlar 2015), Bu araştırmada, fosfojipsin neden olduğu çevre kirliliğinin azaltılması ve yapı malzemesi olarak ekonomiye geri kazandırılabilmesi üzerinde çalışılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla kızdırma kayıplarına bakılarak kalsinasyon süresi belirlenmiştir. Yapı malzemesi olarak kullanımı için fosfojips ve doğal baz alçının karışım oranları pH derecelerine göre belirlenmiştir. Doğal baz alçının pH derecesi 6-7, fosfojipsin pH derecesi ise 3'tür. Fosfojipsin asidik özelliğinin yapı malzemesi olarak kullanımını sınırlandırması nedeniyle karışım halinde kullanılmasında fayda görülmüştür. Uygun karışım %15 fosfojips-%85 doğal baz alçı olarak bulunmuştur.

2.1.3 İstatiksel deneysel tasarıma dayalı optimizasyon

Deney, kontrol altındaki çeşitli durumların herhangi bir proses veya sistem ile ilgili yeni bulgular keşfetmek amacıyla uygulanan bir süreçtir. Başka bir deyişle, bir proses veya sistemin girdi değişkenlerinde yapılan anlamlı değişimlerin, çıktı üzerinde oluşturduğu değişim seviyesini, yönünü ve nedenini açıklamak amacıyla gerçekleştirilen işlemler grubudur.

Deney tasarımı ve analizleri özellikle yeni ürün tasarımı, üretim prosesleri geliştirilmesi ve iyileştirilmesi gibi mühendislik alanlarında önemli rol oynamaktadır. Genel olarak deneyler proseslerin ve sistemlerin performanslarını anlamada kullanılabilir.

Box–Behnken metodu

Matematiksel modelleme ve optimizasyon çalışmaları çok geniş alanlara uygulanabilmekte ve deney sayısını azalttığı için araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Box- Behnken metodunun avantajı, tasarım küreseldir ve faktörler sadece

3 seviyede incelenir. Bu tasarımın diğer bir avantajı, tüm faktörlerin +1 veya -1 seviyesinde olduğu deney sayısı daha azdır. Modelleme çalışmaları, bağımsız değişkenlerle (faktörler) bağımlı değişken(ler) (yanıtlar) arasındaki ilişkileri açıklamak ve yanıtların maksimum ya da minimum değerlerinin elde edildiği faktör seviyelerinin belirlenmesi olan optimizasyon çalışmalarına ihtiyaç duyulan pekçok alanda kullanılmaktadır.

Fosfojips için yapılan modelleme çalışmaları incelendiğinde;

(Aliedeh ve Jarrah 2012), Bu çalışmada, çok değişkenli 2^4 tam faktöriyel metodolojisi sülfürik ve nitrik asit çözeltileri kullanılarak partikül boyutu, asit konsantrasyonu ve yıkama sayısının fosfojipsten P_2O_5 yıkama prosesi üzerindeki etkisini incelemek için kullanılmıştır. Sülfürik ve nitrik asit muamele sonuçları, P_2O_5 içeriğinin azaltılmasında yıkama sayısının önemini açıkça göstermiştir. Sülfürik asit muamelesi için optimum koşulların 75µm PG, 0.15 g PG/g çözücü ve üç yıkama; nitrik asit muamelesi için optimum koşulların, 75µm PG 0.4 g PG/g çözücü ve üç yıkama olarak bulunmuştur.

(Douahem vd. 2016), Bu çalışmada, fosfojipsin kalsiyum florür ve sodyum sülfata dönüşümünün modellenmesi ve optimizasyonu için deneysel tasarım metodolojisi kullanılmıştır. Box-Behnken tasarım metodolojisi seçilmiştir. İncelenen faktörler reaksiyon süresi (X1), NaF/fosfoalçı oranı (X2), fosfojips kütlesi (X3) ve karıştırma hızı (X4) iken yanıt değişkenleri olarak Y1 (kalsiyum verimi) ve Y2 (oluşturulan çökeltinin saflığı) seçilmiştir. Çalışılan bu reaksiyon için optimum koşullar, 97.80 dakikalık bir reaksiyon süresinde, 2.06 NaF/fosfoalçı oranı, 8.13 g fosfoalçı kütlesi ve 506.39 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Bu deney koşullarında kalsiyum verimi %95.61 ve oluşan çökeltinin saflığı %98.86'dır.

(Moalla vd. 2018), Bu makalede, fosfojipsin saflaştırılması üzerine seyreltilmiş sülfürik asit, flotasyon, filtrasyon ve yıkama etkisi tam faktöriyel tasarım kullanarak incelenmiştir. Sıcaklık (X1), asit hacmi (X2) ve fosfojips miktarının (X3), % P_2O_5 ve %F giderimine etkisi araştırılmıştır. X1, X2 ve X3 için optimum koşullar sırasıyla 60°C,

3 L ve 1 kg ve pH değeri 6.2 olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında, P_2O_5 'in %60'ı ve %F'un %95'i uzaklaştırılmıştır.

(Lamzougui vd. 2021), Bu çalışmada, PG'nin kurşun iyonunu sulu çözeltiden adsorbe etme yeteneği araştırılmıştır. Kurşun adsorpsiyon prosesinin; başlangıç Pb(II) konsantrasyonuna (X1), pH'a (X2) ve sıcaklığa (X3) bağlı olduğu gösterilmiştir. 5 seviyeli merkezi kompozit tasarım ile yüzey cevap metodolojisi kullanılarak bu üç faktörün PG (II) adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini optimize etmek için kullanılmıştır. Adsorbe edilen Pb(II) miktarının Pb konsantrasyonu ile arttığı ve çözeltinin pH'ı ve sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Optimal kurşun adsorpsiyon kapasitesinin 109.64mg/L başlangıç derişiminde, 525 pH ve sıcaklık için 70°C olarak bulunmuştur.

Bu çalışmanın amacı mineral asitler (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ve $HClO_4$) kullanılarak fosfojipsteki safsızlıklar olan Al, Fe, Mg ve F'nin uzaklaştırılması ve sodyum sülfat üretiminde kullanılacak saflıkta fosfojips elde edilmesidir. Box-Behnken deneysel tasarım matrisleri MİNİTAB yazılımı kullanılarak oluşturulmuştur. Çalışmada maksimum Al, Fe, Mg ve F gideriminin amaçlandığı bu çok yanıtli (multi-response) optimizasyon probleminde asit(lerin) derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık faktörler olarak ele alınmıştır. Faktörlerin minimum (-1), orta (0) ve maksimum (+1) seviyelerinde paket program ile oluşturulan Box-Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen yanıt değerleri yine paket programda istatistiksel olarak değerlendirilerek optimum faktör seviyeleri Al, Fe, Mg ve F giderimini maksimum yapan değerler olarak istenbilirlik (desirability) yaklaşımıyla belirlenmiştir. Elde edilen deney sonuçlarının istatistiksel analizi için varyans analizi (Analysis of Variance, ANOVA) uygulanmış, %95 güven aralığından yüksek ($p < 0,05$) modelin istatistiksel açıdan önemli olduğu değerlendirilmiştir. Bu güven aralığından düşük olan ($p > 0,05$) model terimleri regresyon modelinden çıkarılmadan yanıt yüzeyleri elde edilmiş ve optimum koşullar belirlemiştir. Diğer bir ifadeyle model anlamlı iken, anlamsız olan terimler model denkleminde çıkarılmamıştır (no model reduction).

2.2 Sodyum Sülfat

Sodyum sülfat, nötr olan bir tuzdur. Çoğunlukla acı ve tuzlu suyu olan göllerden, katı halde maden yataklarından ya da kimyasal yan ürün halinde elde edilebilmektedir. Sodyum sülfat mineralleri tüm dünyada doğal olarak bulunabilmektedir. Kanada ve eski Sovyetler Birliği gibi daha soğuk iklimler mirabilit oluşumunu; Güney Amerika, Hindistan, Meksika ve batı Amerika Birleşik Devletleri'nde gibi daha sıcak iklimler de tenardit oluşumunu destekler (Garrett 2001).

Sodyum sülfatlar yaygın olarak üç formda satılan (Çizelge 2.2) endüstriyel olarak önemli hammaddelerdir. Sodyum sülfat %40 oranında sabun ve deterjan endüstrilerinde kullanılır. Sektörel bazda kağıt hamuru ve kağıt üretiminde %25, tekstilde % 19, camda % 5 ve çeşitli endüstrilerde % 11 oranında kullanılmaktadır (Cadogan and Howick , 2000).

Çizelge 2.2 Sodyum sülfat çeşitleri ve isimlendirilmeleri

Kimyasal Adı	CAS Kayıt Numarası	Mineral Adı	Kimyasal Formül
Sodyum Sülfat	7757-82-6	Tenardit	Na_2SO_4
Sodyum Sülfat Dekahidrat	7727-73-3	Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Sodyum bisülfat	7681-38-1		NaHSO_4

Üretilen sodyum sülfatın yaklaşık yarısı suni ipek, dikromat, fenol veya potas prosesinin bir yan ürünüdür. Yan ürün olarak üretilen sodyum sülfat, “sentetik sodyum sülfat” mirabilit, tenardit veya doğal olarak oluşan tuzlardan üretilen sodyum sülfat ise “doğal sodyum sülfat” olarak adlandırılmaktadır.

Fosfojipsten sodyum sülfat üretimi üzerine yapılan çalışmaları inceleyecek olursak;

(Cárdenas-Escudero vd. 2011), Bu çalışmada fosfojipsin sodyum hidroksit ile tepkimesinden sodyum sülfat ve kalsiyum karbonat üretimi gerçekleştirilmiştir Üretilen sodyum sülfatın, deterjan ve kağıt endüstrisinde kullanılabilir olduğu, fosfojips atıklarının geri dönüştürülmesine dayanan bu CO₂ ayırma prosesinin sera gazı emisyonlarının azaltılmasına da yardımcı olacağı öne sürülmüştür.

(Y. Ennaciri vd. 2016), Fosfojips atığının sodyum karbonat ile tepkimeye girmesi sonucu sodyum sülfat ve kalsiyum karbonat üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda fosfojipsin Na₂CO₃ tarafından CaCO₃ ve Na₂SO₄'e ayrışmasının tekrarlanabilir bir reaksiyon olduğuna ulaşılmıştır. Bu reaksiyon için en uygun koşullar ise yıkanmış fosfojips ve sodyum karbonatın tam stokiyometrik oranlarında, oda sıcaklığında ve 0.6 mol/L derişimde yarım saat olarak bulunmuştur. SO₄ üzerinde hesaplanan reaksiyon verimi %98 olarak bulunmuştur.

(Zemni vd. 2018), Fosfojips atığının sodyum silikat ile tepkimeye girmesi sonucu sodyum sülfat ve kalsiyum silikat üretimi üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sodyum silikat çözeltisinin ([SiO₃]⁻²=1.7 mol/L) PG'nin sulu bulamacına (m_{su}/m_{PG} =12) karıştırılarak 30 dakika boyunca damla damla eklendiğinde en yüksek reaksiyon veriminin (%98) elde edildiği görülmüştür.

Ennaciri vd. 2020. Bu çalışmada fosfojips atığının sodyum florür ile tepkimeye girmesi sonucu sodyum sülfat ve kalsiyum florid üretimi gerçekleştirilmiştir. Saf bir kalsiyum florid ve sodyum sülfat hazırlanmasına yol açmıştır. Üretilen sodyum sülfatın deterjan ve cam endüstrisinde, kalsiyum floridin ise metalurji endüstrisinde kullanılabileceği görülmüştür.

Contreras vd. 2015. Bu çalışma şimdiye kadar fosfojips içeriğindeki safsızlıklar nedeniyle yeniden kullanımına yönelik ticari bir uygulama olmaması sebebiyle ortaya çıkmıştır. Fosfojipsin sodyum karbonat ile tepkimeye girmesi sonucu sodyum sülfat ve kalsiyum karbonat üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ortam basıncı ve sıcaklığında yeni olarak eklenen alkali çözünme ve sulu karbonasyon basamakları ile CO₂'nin %96'ya kadarının tutulduğu bulunmuştur. Sonuçlara göre, fosfojips tarafından

tutulan karbondioksit, bu atığı yönetmek için sürdürülebilir ve çevre odaklı bir prosedür olduğunu göstermiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde farklı sodyum kaynakları kullanılarak fosfopisten sodyum sülfat üretiminin eşitlik 2.15-2.18’de verilen stokiyometrik denklemlere göre gerçekleştirildiği görülmektedir. Ancak çalışmalarda üretilen sodyum sülfatın saflığı ve reaksiyon verimi gibi önemli parametrelerden bahsedilmemiş olup bu doktora tezinde elde edilen sonuçlarla bu konudaki eksikliğin tamamlanması amaçlanmıştır.



Üretim sonucunda girdinin dönüşümü hem kütsel olarak (Eşitlik 2.19) hem de SO_4^{2-} iyon dönüşümü (Eşitlik 2.20) üzerinden hesaplanmıştır.

$$\text{Kütsel Dönüşüm}(\%) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{Deneyssel}}}{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{Teorik}}} \times 100 \quad (2.19)$$

$m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{teorik}}$; başlangıçtaki PG miktarındaki toplam sülfat kütseline karşılık gelen teorik sodyum sülfat kütselidir ve $m(\text{Na}_2\text{SO}_4)_{\text{deneyssel}}$; gravimetrik olarak filtrattaki sodyum sülfat kütseline karşılık gelen deneyssel sodyum sülfat kütselidir.

$$\text{SO}_4^{2-} \text{Dönüşümü}(\%) = \frac{C(\text{SO}_4^{2-})_{\text{Deneyssel}}}{C(\text{SO}_4^{2-})_{\text{Teorik}}} \times 100 \quad (2.20)$$

$C(\text{SO}_4)_{\text{deneyssel}}$; başlangıçtaki PG’deki toplam sülfat derişime (ppm) karşılık gelen teorik sülfat iyonu derişimidir ve $C(\text{SO}_4)_{\text{teorik}}$; IC ile belirlenen, filtrattaki sülfat derişimine (ppm) karşılık gelen deneyssel sülfat iyonu derişimi değeriştir.

$$\text{Ürün verimi}(\%) = \frac{\text{Ürün saflığı} \times \text{Ürün Dönüşümü}}{100} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikteki ürün saflığı XRD cihazında yapılan yarı kantitatif analiz sonucu elde edilen % olarak ürün saflığı, ürün dönüşümü ise Eşitlik 2.20’de yer alan SO_4^{-2} iyon dönüşümü üzerinden hesaplanan % SO_4 dönüşümü değeridir.

2.3 Su Makrofitleri

Nüfustaki hızlı artış, düzensiz yerleşme, insanların aşırı tüketim isteği, enerji ve besin yetersizliği konuları çevre kirliliği sorununu ciddi boyuta getirmiştir. Sanayileşme ve kentleşmenin artması neticesinde ortaya çıkan ağır metal içeren atıkların değerlendirilmesi konusu ise büyük önem taşımaktadır.

Ters ozmos, iyon değişimi, adsorpsiyon vb. yöntemler ağır metal arıtımı için kullanılan geleneksel teknolojilerdir. Ancak bu teknolojiler yüksek miktarda kimyasal ve enerji kullanımından ötürü oldukça maliyetli ve ikincil atık ürün oluşumuna neden olmaktadır (Dhir ve Srivastava 2011; Mishra ve Tripathi 2008).

Günümüzde yüzen su bitkileri ile arıtım tekniği tüm dünyada uygulanmaktadır. Ağır metal kirliliği gözlenen sucul ekosistemlerin biyoremediasyonuna yönelik ilgi, maliyetlerinin düşük olması ve çevre dostu olmaları nedeniyle giderek artmaktadır.

Ağır metal ile kirlenmiş atık sular ve doğal suların remediasyonunda sucul makrofitler son yıllarda daha sık kullanılmaya başlamıştır. Su makrofitleri su kıyılarında yaşayan, bir kısmı su içinde olan ve su dibine tutunan bitkilerdir. Bu bitkilerin çoğunda yaprak veya gövde su yüzeyi üzerindedir.

Lemna minor genel olarak durgun sularda bulunan, çevre şartlarına karşı geniş toleransa (pH 3.5-7.5, sıcaklık 1-32°C gibi) sahip olan ve aynı zamanda çabuk üreyen bir su bitkisidir (Saygideger vd. 2005).



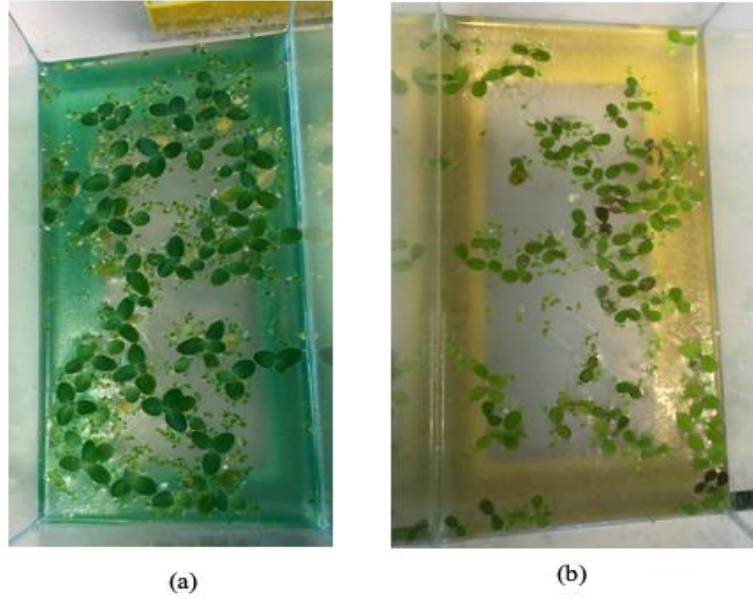
Şekil 2.6 Biyolojik ön işlemede kullanılan su makrofiti *Lemna minor* görüntüsü

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde ağır metal giderimi üzerine bir çok çalışma bulunmaktadır fakat çoğunlukla sentetik olarak hazırlanan ağır metal çözeltilerinden giderimi konu almaktadır (Bekcan vd. 2009; Sasmaz vd. 2015; Sree vd. 2009; Üçüncü 2011). Örneğin farklı derişimlerdeki Cu, Cd, Ni ve Zn metallerine maruz bırakılan *L. minor*'un gelişimi üzerine etkileri saptamaya çalışılmış ve büyüme tepkileri incelenmiştir. 24 saat sonunda 0.5 mg/L Cu'nun yapraklar üzerinde parçalanma ve klorozis (yapraklarda solma) etkisi gösterdiği gözlemlenmiştir (Khellaf, N. ;Zerdaoui 2009). *L. minor* kullanılarak çözeltiden kurşunun uzaklaştırılması incelenen başka bir çalışma sonucunda, toplam uzaklaştırma oranı %95 olarak bulunmuştur ve bunun %85'inin birinci gün içinde gerçekleştiği tespit edilmiştir (Hurd ve Sternberg 2008).

Su marulu olarak adlandırılan *Pistia stratiotes* Aracea familyasına bağlı çok yıllık ve serbest yüzen, gövdesiz, stolonlu ve saçak köklere sahip bir bitkidir. Su marulu esasen asidik ortamlarda daha iyi gelişim göstermekle birlikte geniş bir sıcaklık ve pH aralığında gelişebilir. Yüzücü olduğu, hızlı büyüme gösterdiği, kolay hasat edilebildiği ve bünyesinde yüksek oranda kirletici biriktirebildiği için atık sularda kirletici maddelerin gideriminde sıklıkla kullanılmaktadır (Nassouhi vd. 2018).

Salvinia natans (Salviniaceae), Su Eğreltisi olarak bilinen, yüksek büyüme hızına ve yüksek metal konsantrasyonlarına karşı toleransa sahip, yüzen sucul bir bitkidir. İki

eliptik yaprak su yüzeyinde yüzer ve üçüncüsü su altında kalmış, köklere benzer işlevleri yerine getiren üç yapraktan oluşur. Yüksek amonyum konsantrasyonlarına toleranslıdır. Literatürde özellikle *Salvinia* türleri tarafından ağır metalleri bünyesinde biriktirmesi üzerine çalışmalar vardır ancak şimdiye kadar yapılan çalışmalar az sayıda ağır metal ile sınırlandırılmıştır (Dhir ve Srivastava 2011).



Şekil 2.7 Biyolojik ön işlemede kullanılan su makrofitleri (a) *Pistia stratiotes* ve (b) *Salvinia natans* görüntüleri

(Odjegba ve Fasidi 2004), 8 eser element (gümüş, kadmiyum, krom, bakır, civa, nikel, kurşun ve çinko) kullanarak *P. stratiotes* bitkisinde emilimi ve toleransını 21 gün boyunca ölçmüşlerdir. Sonuç olarak bitkinin çinkoya karşı yüksek, civa ise çok düşük toleransı olduğu tespit edilmiştir. (Gupta vd. 2012), yaptıkları çalışmada su marulunun köklerinin yüksek oranda Fe, K, Mg, Mn, Ca, Cd ve Co giderimi sağladığını göstermişlerdir. (Das vd. 2014) 21 gün süreyle Cd'nin 4 farklı konsantrasyonuna (5, 10, 15 ve 20 ppm) maruz bırakılan *P. stratiotes* bitkisinin remediasyon potansiyelini araştırmışlar ve bu bitkinin kadmiyuma karşı toleransının yüksek olduğu gösterilmiştir. (Mishra vd. 2009), su marulunun Hg içeren atık su arıtım potansiyelini incelemiş ve 21 günlük deney sonunda *P. stratoites*'in %80 oranında Hg giderimi sağladığını belirlemiştir. (Vesely vd. 2011), su marulu ile yaptıkları çalışmada ilk 7 gün içerisinde giderim veriminin en yüksek oranda olduğunu ve 5 mg/L'lik Pb'a maruz bırakılan

bitkilerin %97 oranında giderim sağladığını göstermişlerdir. (Aurangzeb vd. 2014) *P. stratiotes* bitkisinin kadmiyum, bakır, arsenik, alüminyum ve kurşun içeren atık sular için giderim kapasitelerini araştırmış ve sonuç olarak en yüksek giderim oranı Pb için %70.7 ve Cu için %66.6 olarak bulunmuştur.

Salvina natans'ın krom bakımından zengin atık sulardaki fizyolojik etkinlik ve savunma mekanizmasının incelendiği çalışmada, Cr'un neden olduğu oksidatif stres karşısında kendisinin hasar görmesini engelleyen antioksidan bir mekanizmaya sahip olduğu bulunmuştur (Dhir ve Srivastava 2011). *Salvinia natans*'ın ekotoksikolojik araştırmalarda kadmiyum toksisitesi için fito-tahlilde kullanım potansiyelini incelemişlerdir. Biyokimyasal değişiklikleri ve enzim aktiviteleri açısından Cd⁺²'ye duyarlılığı belirgin şekilde gözlenmiştir. *Salvinia sp.*, *Spirodela sp.* ve *Brassica juncea* bitki türlerini kullanarak krom ve nikel bakımından zengin atık sulara metal iyonlarının akümülyasyonlarını incelemişler ve çalışmanın sonunda elde edilen verilere göre birikim oranının kullanılan bitki türüne ve ağır metal çeşidine göre %56 ila 96 arasında değiştiğini gözlemişlerdir (Srivastav vd. 1994).

Fosfojipsin mikroorganizmalar özellikle de bakteriler kullanılarak biyolojik olarak saflaştırılması üzerine literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmakla birlikte **makrofitleri (*Lemna minor*, *Pistia stratiotes vb.*) kullanılarak saflaştırılmasıyla ilgili bu doktora tez çalışmasının dışında henüz bir çalışma bulunmamaktadır.**

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler EK 1’de, kullanılan cihazlar EK 2’de verilmiştir. Analizlerde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır.

3.1.1 Su makrofitleri

Fosfojipsin biyolojik olarak saflaştırılması için su mercimeği (*Lemna minor*, duckweed), su marulu (*Pistia stratiotes*) ve *Salvina natans* olarak bilinen su makrofitleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan su mercimekleri Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Mühendisliği Bölümü’nden temin edilmiştir. Su makrofitleri 2 gün saf suda bekletildikten sonra deney sistemine yerleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda sahadan alınıp kurutulmuş ve 125 µm altına elenmiş fosfojips numuneleri kullanılmıştır.

3.1.2 Fosfojips

Çalışmada kullanılan fosfojips numuneleri, Toros Tarım Mersin İşletmesi içerisinde bulunan doğu yığınının 9 farklı noktadan (Şekil 2.2) alınmış ve yaklaşık 50 kg’lık bir paçal yapılarak bütün çalışmalar boyunca kullanılmıştır. Paçallanmış numunelerin XRF cihazında analiz sonuçları Çizelge 3.1’de yer almaktadır. Hazırlanan fosfojips numuneleri kullanılıncaya kadar oda sıcaklığında ve direk ışık görmeyen bir ortamda saklanmıştır.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan fosfojips numunesinin analiz sonuçları*

Ana Bileşenler ve Safsızlıklar	Değer
CaO	33.10 (%)
SO ₃	42.31 (%)
MgO	0.032 (%)
P ₂ O ₅	0.63 (%)
F	1.31 (%)
Fe ₂ O ₃	0.062 (%)
Al ₂ O ₃	0.15 (%)
Cd	1.61 (ppm)
Cr	4.89 (ppm)
Mn	6.38 (ppm)
Ni	10.39 (ppm)
Pb	17.27 (ppm)
LOI	21.34 (%)

*paçal olarak hazırlanmış numune analiz sonucu

3.2 Yöntem

3.2.1 Fosfojips sahasından numune alımı

Toros Tarım Mersin işletmesinde 1977 yılından itibaren yığınlar halinde birikmeye başlamış ve 1999 yılında fabrikanın fosforik asit üretimini durdurması nedeniyle biriktirme işlemi durmuştur. Günümüzde Samsun tesislerinde fosforik asit üretiminin devam etmesi nedeniyle biriktirme işlemi bu tesiste devam etmektedir. Mersin işletmesinde Kuzey, Doğu ve Batı olarak isimlendirilmiş 3 adet fosfojips yığının toplam miktarı yaklaşık olarak 3 milyon tondur. Kuzey, Doğu ve Batı olarak adlandırılan bu yığınların biriktirilme işlemi ve zamanı homojen olmadığı için 3 yığını temsil eden bir numune oluşturulması mümkün olmamaktadır.

Numune alım işlemi 17.09.2020 tarihinde Mersin sahasında bulunan doğu fosfojips yığnında Şekil 3.1’de gösterildiği gibi 9 farklı noktadan yaklaşık 1.5 metre derinlikten alınmıştır. Önce sererek kurutma işlemine tabii tutulan numuneler sonra 1 mm’lik elekten elenmiştir. Bütün elenmiş numuneler bir tamburda karıştırılarak yığını temsil eden, çalışmalar boyunca kullanılacak yaklaşık 50 kg olacak şekilde PG hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 Toros Tarım Mersin Üretim Tesisi içerisinde stoklanmış fosfojips yığınları ve numune alım noktaları



Şekil 3.2 Sahadan alınan numunelerin serada serilerek kurutulması

3.2.2 Fiziksel ön işlem

Paçal yapılarak hazırlanan fosfojips, fiziksel ön işlem kapsamında farklı boyutlarda elekler kullanılarak (400, 200, 125 ve 32 μm) elenmiştir. Elekler boyutları büyükten

küçüğe olacak şekilde Şekil 3.3'de yer alan düzeneğe yerleştirilmiştir. 100 g PG numunesi 10 dk. boyunca elenmiştir. Her boyuttaki elek altı numuneler ayrı ayrı tartılarak ayrılmıştır ve ICP cihazında analiz edilmiştir



Şekil 3.3 Elek sistemi

3.2.3 Kimyasal ön işlem

Sülfürik asit ile ilk olarak asit derişiminin metal giderimine etkisi tek faktör olarak (one factor at a time) incelenmiştir. Farklı sülfürik asit derişimlerinde (0.5-10 M) sabit katı/sıvı oranı, sıcaklık, süre ve karıştırma hızında çalışılmıştır. Asit muamelesinden sonra beyaz band filtre kağıdı kullanılarak yapılan süzme işlemi ile katı ve sıvı ortam birbirinden ayrılmıştır. Saf suyla üç kere yıkama yapıldıktan sonra fosfojips numuneleri kurutulup ICP cihazında içerik analizi amacıyla hazırlanarak analiz gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 İstatistiksel deneysel tasarım çalışmaları

PG'den farklı asitler kullanılarak ağır metallerin giderim koşullarının optimizasyonu amacıyla gerçekleştirilen istatistiksel deney tasarımına dayalı optimizasyon çalışmalarında izlenen prosedür aşağıda özetlenmiştir.

- PG'den hangi asitler kullanılarak hangi ağır metal giderimlerinin inceleneceği belirlenmiştir.

- Asitlerle ağır metal giderim verimini etkileyen faktörler ve incelenecek minimum ve maksimum seviyeleri belirlenmiştir.
- Faktörlerin yanıtlar üzerindeki ana, ikili ve üçlü etkileşim ile karesel etkilerini belirlemek amacıyla deney tasarım yöntemi olarak Box-Behnken metodu seçilmiştir.
- Deney tasarım matrisine göre deneyler gerçekleştirilerek yanıtlar ölçülmüştür.
- Her bir asit için deney verileri analizi Minitab’da ANOVA tablosu ve regresyon modelleri ile bu modellerin grafiksel gösterimleri üzerinden değerlendirilmiştir.
- Her bir asit için bu çok değişkenli optimizasyon probleminde optimum ağır metal giderim koşulları “İstenebilirlik (desirability)” fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir.

Minitab (19.2020.2.0) programı kullanılarak Box-Behnken deney tasarım matrisi oluşturulmuştur. Asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık faktörlerinin etkileri incelenmiştir. Takip edilen cevaplar ise flor, alüminyum, demir ve magnezyum % giderimidir. Fosfojipsten bu safsızlıkların giderimigerçekleştirilerek saflaştırılan PG’den üretilcek nihai ürünler olan kalsiyum ve sodyum tuzlarının saflığının artırılması hedeflenmiştir.

• Deneysel Tasarım Seti I

Çalışmada sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. Asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık etkisi incelenerek %F, %Al, %Fe ve %Mg giderimi takip edilmiştir. Çalışmada incelenen faktör seviyeleri Çizelge 3.2’de yer almaktadır. Deneyler her asit için çalkalamalı hava banyosunda 150 rpm karıştırma hızında ve 30 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca elde edilen giderimler Minitab 19.2020.2.0 programında analiz edilmiştir.

Çizelge 3.2 Deneysel Tasarım Seti I için faktörler ve seviyeleri

Faktör	Sembol	H_2SO_4		HCl		HNO_3	
		-1	1	-1	1	-1	1
Asit Derişimi (M)	A	1.5	4.5	3	6	3	6
Katı/Sıvı Oranı (k/s, g/ml)	B	1/6	1/2	1/6	1/2	1/6	1/2
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	C	20	60	20	60	20	60

- **Deneysel Tasarım Seti II**

Çalışmada sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3) ve perklorik asit ($HClO_4$) kullanılmıştır. Her bir mineral asit için PG'den F, Al, Fe ve Mg 'un % giderimine asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Çizelge 3.3'te faktörlerin çalışmada incelenen seviyeleri yer almaktadır. Deneyler her asit için çalkalamalı hava banyosunda 150 rpm karıştırma hızında ve 45 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca elde edilen yanıt değerleri olan % safsızlık giderimleri Minitab 19.2020.2.0 programında analiz edilmiştir.

Çizelge 3.3 Deneysel Tasarım II'de kullanılan dört farklı asit için faktörler seüyeleri

Faktör	Sembol	Seviye	
		-1	1
Asit Derişimi (M)	A	1	8
Katı/Sıvı Oranı (k/s, g/ml)	B	0.1	0.4
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	C	25	75

3.2.5 Biyolojik ön işlem

PG'deki saflılıkların biyolojik ön işlemle giderimi kapsamında öncelikle *Lemna minor* (su mercimekleri) ile deney seti kurulmuştur. Çizelge 3.4'de deney setinde yer alan 6 adet akvaryuma ait koşullar verilmiştir. Akvaryum (23x20x12cm) çalışmaları iki paralel set halinde normal gün ışığında yürütülmüştür. 1-2 nolu akvaryumlar kontrol ortamı olarak sadece *Lemna minor* ve gübre, 3-4 nolu akvaryumlar *Lemna minor*, gübre ve fosfojips ve 5-6 nolu akvaryumlar ise *Lemna minor* ve fosfojips içerecek şekilde hazırlanmıştır. Gübre olarak ise 25-5-5 (N-P-K) gübresi 1/100 (k/s) oranında sulu çözeltisi hazırlanarak 48 saatte bir 1-4 numaralı akvaryumlara 5 ml olarak verilmiştir. Her 24 saatte bir ortam sıcaklığı, pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. *Lemna minor* 'ların yaprak sayısındaki değişim sayılarak takip edilmiştir. 7 gün sonunda fosfojips konulan akvaryumdan sulu kısımdan süzülerek fosfojips ayrılmış ve kurutularak ICP-OES cihazında analiz edilmiştir.

Çizelge 3.4 Su mercimekleri ile yapılan deneylerin başlangıç koşulları

Akvaryum no	Lemna minor, adet	Fosfojips, g	Besin (48 saate bir 5 ml)	Başlangıç pH'ı
1	20	-	5	7.71
2	20	-	5	7.78
3	20	20	5	7.66
4	20	20	5	7.56
5	20	20	-	7.38
6	20	20	-	7.4

Pistia stratiotes ve *Salvinia natans* ile kurulan deney setleri 2 tekrarlı olarak 10g/L fosfojips içeren ortamlara eşit miktarlarda (adet) su makrofitleri konularak hazırlanan plastik küvetlerde gerçekleştirilmiştir. Her iki tür su makrofitinin PG'den ağır metal giderimindeki performansı incelenmiştir. Başlangıçtan itibaren her 24 saatte bir ortam pH ve iletkenliği takip edilmiştir. Ayrıca her gün ortamdan 5 ml su numunesi alınarak ICP-OES cihazında analizlenmiştir. 6.gün deney ortamında yosunlaşma başlangıcı görüldüğü için deney sonlandırılmıştır. Deney sonunda fosfojips ve su bitkileri ortamdan ayrılarak kurutulmuş ve ICP-OES cihazında analizlenmiştir.

Ağır metal giderimindeki başarısı ve dayanıklılığı daha yüksek olan *Pistia stratiotes* kullanılarak fosfojips miktarının ağır metal giderimine etkisi incelenmiştir. 3 tekrarlı gerçekleştirilen deney setinde farklı miktarlardaki fosfojips (10 g/L ve 40 g/L) ve fosfojips içermeyen kontrol ortamı (25-5-5 (N-P-K) gübresi 1/100 (K/S); 5 ml/gün)) 250 ml hacimde plastik küvetlere konulduktan sonra eşit miktarda makrofitler küvetlere eklenmiştir. 5 gün süren deney setinde başlangıç ve son durumdaki fosfojips ve *Pistia stratiotes* metal içerikleri analizlenmiştir.

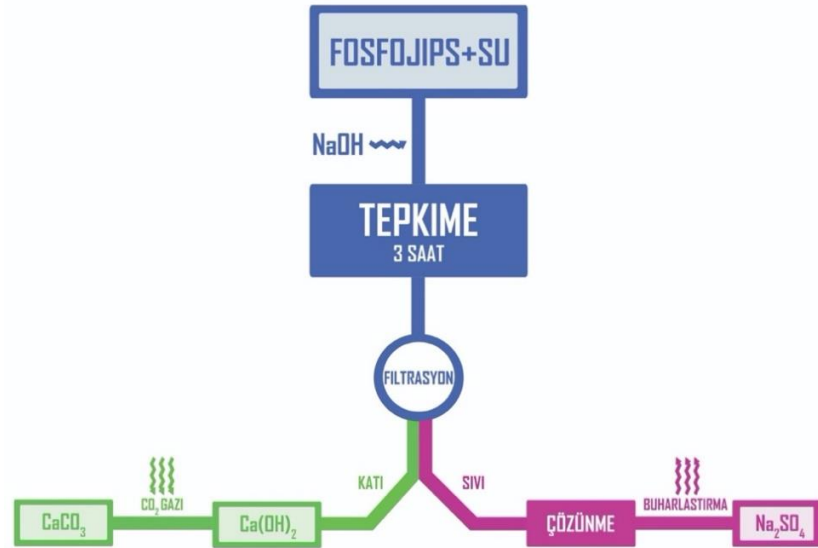
3.2.6 Sodyum sülfat üretimi

Sodyum sülfat üretimi için 3 farklı sodyum kaynağı (NaOH, Na₂CO₃ ve NaNO₃) ve 3 farklı kalsiyum sülfat kaynağı (Ticari CaSO₄.2H₂O, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips)

kullanılmıştır. Aşağıda her bir sodyum kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda uygulanan yöntem açıklanmıştır.

- **NaOH ile sodyum sülfat üretimi**

Bu deney setinde üç farklı CaSO_4 kaynağı (Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips) ile NaOH kullanılarak sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmiş olup basit akım şeması Şekil 3.4'te verilmiştir. Deneylerde öncelikle 0.05 mol olacak şekilde CaSO_4 kaynağı tartılarak $m_{\text{CaSO}_4}/m_{\text{Su}}$ oranı 1/10 olacak şekilde saf su ile 250 ml'lik kapaklı erlende çalkalamalı hava banyosunda 250 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında 30 dk karıştırılmıştır. Ardından stokiometrik oranda NaOH tartılıp pellet halinde ortama eklenerek 3 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda katı ve sıvı faz birbirinden beyaz bant filtre kâğıdı ile süzülerek ayrılmıştır. Katı kısım etüvde 80°C 'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Sıvı fazın kristallendirilmesi için çapı 10 cm olan petri kaplarında etüve alınarak bir gece 80°C 'de kristallendirme işlemi tamamlanmıştır. İşlemler sonucunda sıvı faz kristallendirilmesi ile Na_2SO_4 ve katı kısmının kurutulması ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eldesi hedeflenmiştir.



Şekil 3.4 Fosfojipsten NaOH kullanılarak sodyum sülfat üretimi akım şeması

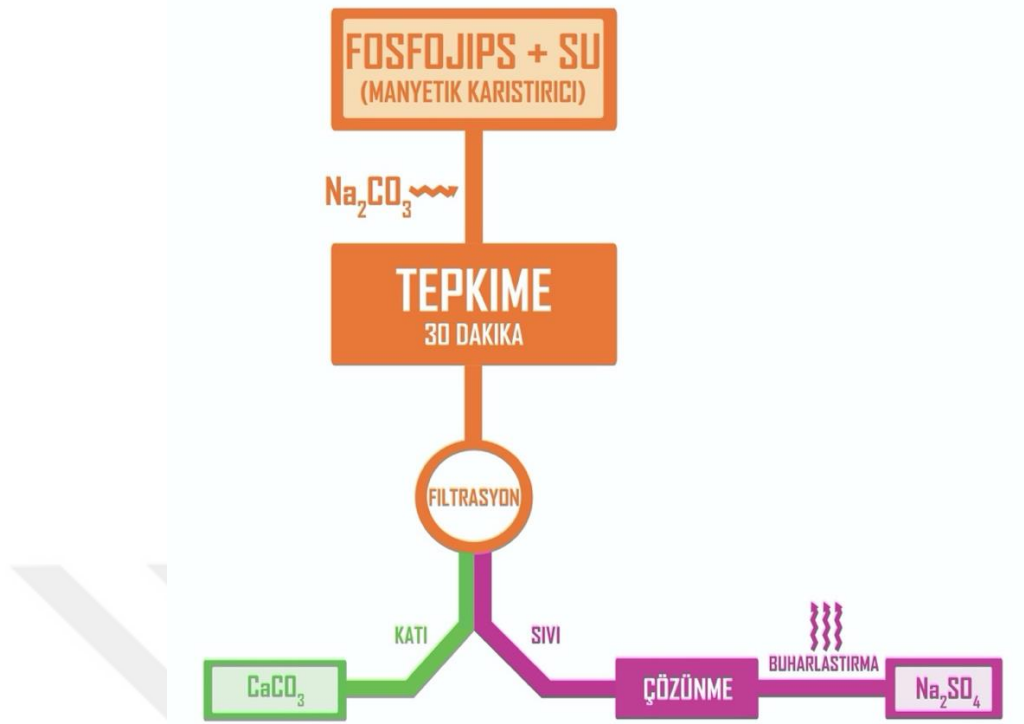
Reaksiyonun ikinci kısmı olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den CaCO_3 üretiminde (Şekil 3.5); 2g kurutulmuş numuneden alınarak üzerine 40 ml ultra saf eklendikten sonra manyetik karıştırıcı üzerinde 30 dk boyunca 1 bar basınçta CO_2 gazı geçirildikten sonra gece boyunca CO_2 'ce zengin suda bekletilmiştir. Ertesi gün katı ve sıvı faz santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra sıvı faz 80°C 'de hava ile kurutulurak katı halde CaCO_3 numuneler elde edilmiştir.



Şekil 3.5 Karbonizasyon deney düzeneği

- **Na_2CO_3 ile sodyum sülfat üretimi**

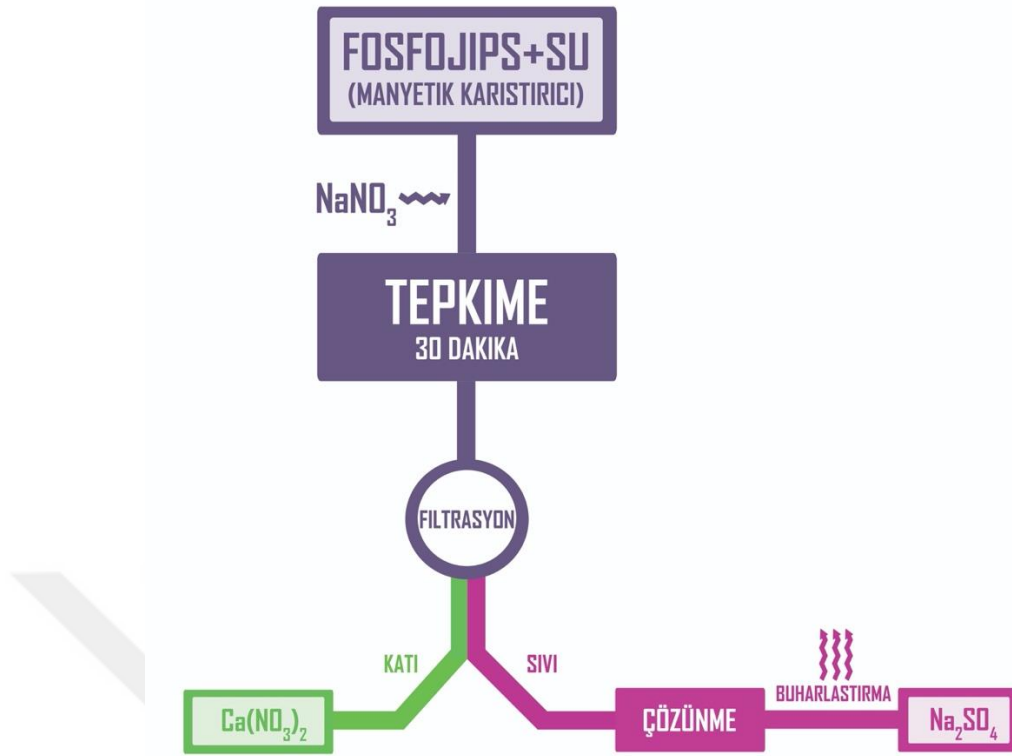
Bu deney setinde de üç farklı CaSO_4 kaynağı (Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips) ile Na_2CO_3 kullanılarak sodyum sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da basit akım şeması verilen deneylerde önce 0.05 mol olacak şekilde CaSO_4 kaynağı tartılarak $m_{\text{CaSO}_4}/m_{\text{Su}}$ oranı 1/10 olacak şekilde 250 ml'lik kapaklı erlenlerde çalkalamalı hava banyosunda 250 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra stokiometrik oranda tartılan Na_2CO_3 toz halinde ortama eklenerek 30 dakika karıştırılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda katı ve sıvı faz birbirinden beyaz bant filtre kâğıdı ile süzülerek ayrılmıştır. Katı kısım etüve 80°C 'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Sıvı fazın kristallendirilmesi için çapı 10 cm olan petri kaplarına alınarak önce 80°C 'de manyetik ısıtıcı üzerinde yavaş yavaş buharlaştırılmış daha sonra etüve alınarak bir gece 80°C 'de kristallendirme işlemi tamamlanmıştır. İşlemler sonucunda sıvı fazın kristallendirilmesi ile Na_2SO_4 ve katı kısmın kurutulması ile CaCO_3 elde edilmiştir. Elde edilen CaCO_3 numuneleri daha sonra kalsiyum nitrat üretiminde kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Fosfojipsten Na_2CO_3 kullanılarak sodyum sülfat üretimi akım şeması

- **NaNO_3 ile sodyum sülfat üretimi**

Bu deney setinde ise üç farklı CaSO_4 kaynağı (Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips) ile diğer bir sodyum kaynağı olan NaNO_3 kullanılarak Na_2SO_4 üretimi amaçlanmıştır. Şekil 3.7’de basit akım şeması verilen proseste öncelikle 0.05 mol olacak şekilde CaSO_4 kaynağı tartılarak $m_{\text{CaSO}_4}/m_{\text{Su}}$ oranı 1/10 olacak şekilde 250 ml’lik kapaklı erlen de çalkalamalı hava banyosunda 250 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında 30 dk boyunca karıştırıldıktan sonra stokiometrik oranda tartılan NaNO_3 toz halinde ortama eklenerek 30 dakika karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyon karışımı beyaz bant filtre kâğıdı ile süzülerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Katı kısım etüvde 80°C ’de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Sıvı fazın kristallendirilmesi için çapı 10 cm olan petri kaplarına alınarak önce 80°C ’de manyetik ısıtıcı üzerinde yavaş yavaş buharlaştırılmış daha sonra etüve alınarak bir gece 80°C ’de kristallendirme işlemi tamamlanmıştır. Böylece sıvı fazın kristallendirilmesi ile Na_2SO_4 ve katı kısmın kurutulması ile $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ elde edilmiştir.

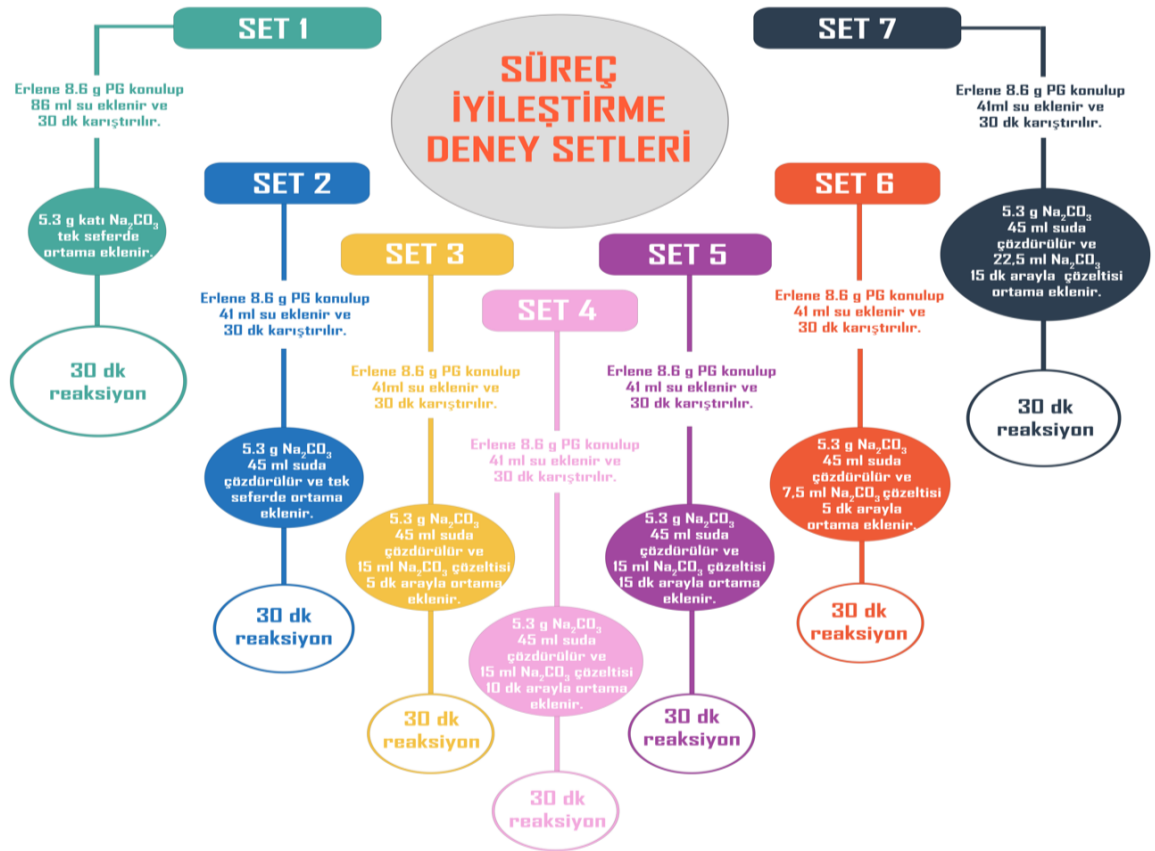


Şekil 3.7 Fosfojipsten NaNO_3 kullanılarak sodyum sülfat üretimi akım şeması

3.2.7 Sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirilmesi çalışmaları

Fosfojipsten sodyum sülfat üretiminde en uygun sodyum kaynağının Na_2CO_3 olduğu önceki çalışmalarla belirlendikten sonra bu deney setinde sodyum kaynağının reaksiyon ortamına kesikli ve ara beslemeli şekilde, katı fazda ve çözelti olarak beslenmesini içeren işletim koşullarında çalışılarak elde edilen ürün saflığı ve reaksiyon veriminin maksimum olduğu proses koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen deney setleri ve işletim koşulları Şekil 3.8’de şematik olarak özetlenmiştir. Her deneyde 0.05 mol olacak şekilde tartılan PG ile $m_{\text{PG}}/m_{\text{Su}}$ oranı 1/10 olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanarak tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Stokiyometrik orandaki Na_2CO_3 katı fazda ve çözelti olarak reaksiyon ortamına beslenmiştir. Farklı besleme profilleri kapsamında çözelti olarak stokiyometrik orandaki Na_2CO_3 ’ın farklı zaman aralıklarında ve farklı hacimlerde olmak üzere iki farklı yaklaşımla reaksiyon ortamına eklenmesinin ürün saflığı ve reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Oda sıcaklığında 250 ml kapaklı erlen içerisinde çalkalamalı hava banyosunda 250 rpm

karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Ara beslemeli deney sistemlerinde son besleme yapıldıktan sonra başlatılan 30 dakikalık reaksiyon süresi sonunda reaksiyon karışımı beyaz bant filtre kâğıdı ile süzülerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Katı kısım etüvde 80°C’de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Sıvı fazın kristallendirilmesi için çapı 10 cm olan petri kaplarına alınarak önce 80°C’de manyetik ısıtıcı üzerinde yavaş yavaş buharlaştırılmış daha sonra etüve alınarak bir gece 80°C’de kristallendirme işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen Na₂SO₄’ın saflığının ve reaksiyon veriminin belirlenmesi için kalitatif ve kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda sodyum sülfat numunelerinin ICP-OES cihazında analizi ile ağır metal içeriği, IC cihazında SO₄⁻² iyon analizi ile reaksiyon verimi ve XRD cihazında kantitatif analiz ile üretilen ürün saflığı belirlenmiştir. Stokiyometrik oranda Na₂CO₃ kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmaların ardından kesikli olarak işletimde sıvı fazda (SET 2) molce %10 ve %20 fazla Na₂CO₃ beslemesinin reaksiyon verimine ve ürün saflığına etkisi de incelenmiştir.



Şekil 3.8 Fosfojipsten sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirme deneysel çalışma setleri ve işletim koşulları şematik gösterimi

3.3 Analizler

3.3.1 İletkenlik, pH ve sıcaklık ölçümleri

İletkenlik, pH ve sıcaklık değerleri IsoLab masa tipi ölçüm cihazının farklı problemleri kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler öncesi cihaz kalibrasyonu problemlere uygun kalibrasyon çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra problemler çözelti içine daldırılarak değerler ölçülmüştür.

3.3.2 Flor analizi

Suda çözünen flor analizi için Hach (DR 3900) marka UV spektrofotometre kullanılmıştır. Cihaz içerisinde yüklü olan flor analiz yöntemi kullanılmıştır. 0.5 g tartılan numuneler suda çözülerek 100 ml hacme tamamlanır ve beyaz band filtre kağıdından süzölmüştür. Süzölen numunelerden 10 ml alınarak analiz küvetine konulup üzerine flor analiz belirteci (SPADNS Reagent for Fluoride) 2 ml eklenerek 1 dk boyunca karıştırılmıştır. Süre sonunda numunelerin cihazda $\lambda=580$ nm’de flor içerikleri doğrudan mg/L olarak ölçölmüştür.

3.3.3 Ağır metal analizi

Su makrofitleri ve fosfojips numuneleri 80°C’de sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık 24 saat kurutulmuş, kurutulan numuneler öğütölüp 0.3 g tartılarak cihazın kaplarına konulmuştur. Üzerine 9 ml nitrik asit, 3 ml hidrohidroklorik asit eklenerek kapakları kapatılarak mikrodalgaya (Antoon Paar HF10) yerleştirilmiştir. Mikrodalga 200°C’de 30-60 dk aralığında çalıştırılarak yapılan yakma işleminden sonra kapların kapakları açılıphacim 20 ml’ye ultra saf su ile tamamlanmıştır (EPA METHOD 3051A). Daha sonra numuneler 0.25µ şırınga filtreden geçirilerek analiz için cihazın analiz tüplerine konularak ICP-OES (Agilent 5110) cihazında analizlenmiştir. Çizelge 3.5’te ICP-OES cihazıyla yapılan analizlerinde kullanılan koşullar verilmiştir.

Çizelge 3.5 ICP-OES analiz koşulları

Parametre	Değer
Işın Seçici Konumu	SVDV
İzleme Yüksekliği	8
Peltier Sıcaklığı	-40°C
Polykromator Sıcaklığı	35°C
Çalışma Basıncı	5.5 bar
Plazma Yakma Gazı	Argon (Saflık 6,0000)
Enjeksiyon Hacmi	5 ml
Nebulizer Akış Hızı	0.70 L/dk
Plazma Gaz Akış Hızı	12 L/dk

3.3.4 İyon analizi

IC (Metrohm 940 Professional) ile analiz edilerek içeriğindeki anyon ve katyon dağılımı bulunacak örnekler 0.25 g tartıldıktan sonra 100 ml'ye ultra saf suyla tamamlanmıştır. Daha sonra 1/100 oranında seyreltildikten sonra 0.25µ şırınga filtreden geçirilerek analiz için cihazın analiz tüplerine aktarılacak her bir numune 40 dk boyunca analizlenmiştir. Çizelge 3.6'da IC cihazı analiz koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.6 IC cihazı analiz koşulları

Parametre	Değer
Anyon akış hızı	0.7 ml/dk
Katyon akış hızı	0.9 ml/dk
Dedektör sıcaklığı	30°C
Dedektör	İletkenlik
Enjeksiyon hacmi	20 µl
Sülfat çıkış zamanı	16.5 dk
Sodyum çıkış zamanı	7.3 dk

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Fiziksel Ön İşlem Etkisi

Fosfojipsin saflaştırılmasında fiziksel ön işlem olarak farklı boyutlarda elekler (400, 200, 125 ve 32 μm) ile fosfojips numuneleri elenmiştir. Bu işlem sonucu elde edilen elek altı numunelerin partikül boyutuna göre gravimetrik ve ağır metal dağılımı incelenmiştir. Ayrıca fosfojips yığınının farklı nokta ve derinliklerinden alınan numuneler ile yığının ağır metal dağılım profili çıkarılmıştır.

4.1.1 Fosfojips parçacık boyutunun gravimetrik dağılımı

Elekler boyutları büyükten küçüğe (400, 200, 125 ve 32 μm) olacak şekilde düzeneğe yerleştirilerek çalışma 2 paralel set olarak yürütülmüştür. Daha önce 1 mm boyutuna elenen numunelerden 100 g alınarak 10 dk boyunca elenmiştir. Elek üstü numuneler ayrı ayrı tartılarak ayrılmıştır. Tartım değerleri Çizelge 4.1 ve ağırlıkça % dağılımlar Şekil 4.1’de verilmiştir. Daha sonra farklı elek çapına sahip eleklerdeki partiküller tartılmış ve ağır metal içerikleri ICP-OES cihazında Bölüm 3.3.3’de açıklandığı şekilde analizlenerek sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir.

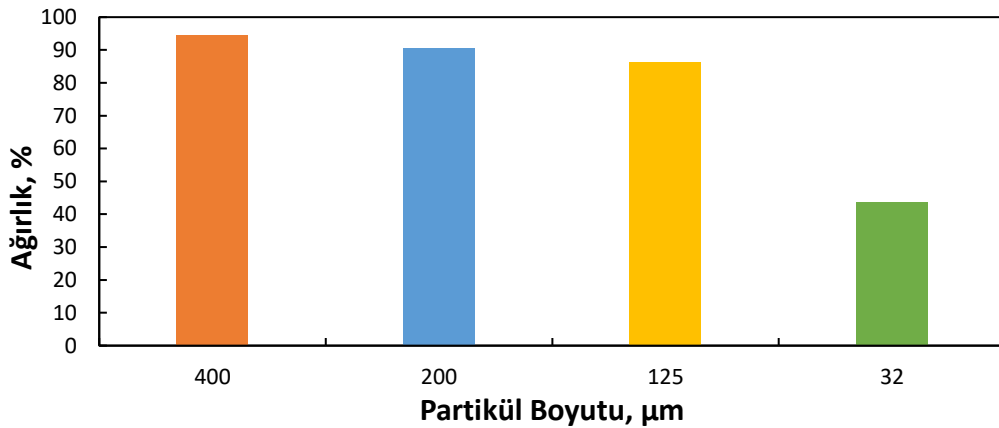
Çizelge 4.1 Fosfojipsin farklı elek boyutlarındaki elekler ile eleme işlemi sonrası alınan tartım değerleri, g

	1.SET	2.SET
Elek Boyutu, μm	Tartım, g	Tartım, g
1000-400	4.39	4.39
400-200	3.93	4.50
200-125	4,29	3.90
125-32	41.54	42.21
<32	44.76	43.65

2014 yılında Toros Tarım A.Ş.’nin Mersin ve Samsun bölgelerindeki fosfojips yığınlarından Ardaman & Associates, Inc (Florida, ABD) şirketi tarafından alınan örneklerin detaylı analizleri yaptırılmıştır. Bu analizler sonucunda Mersin fosfojips

yığınlarında, parçacık boyutunun %96-97 oranında 75-5 μm arasında, %3-4 oranında 475-75 μm arasında olduğu bildirilmiştir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen PG boyut dağılımı çalışmalarının sonuçlarının yer aldığı Şekil 4. incelendiğinde, %87 oranında 125 μm altında olduğu görülmektedir ve sonuçlar Ardaman raporu ile paralellik göstermektedir.

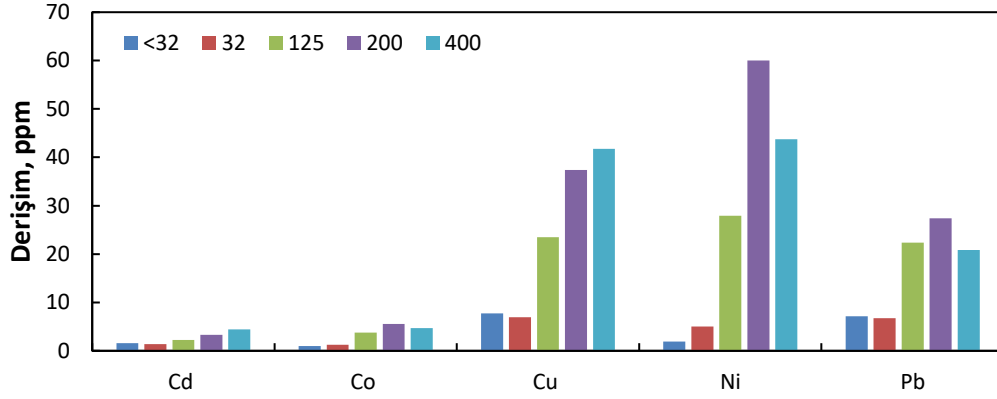
Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, fosfojipsin gri, nemli, ince taneli toz, silt veya siltli kum malzemesi olduğu ve maksimum boyut aralığının 0.5-1.0 mm arasında ve partiküllerin % 50-75'inin 0.075 mm'den daha ince olduğu bildirilmektedir (Saadaoui et al. 2017). Contreras vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada ise fosfojips numunelerinin granülometrik analizi yapılmış ve çok geniş bir aralıkta sonuç verdiği, özellikle iki parçacık boyutunun popülasyonda (4-5 μm ve 50-60 μm) baskın olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.1 Farklı elek altı partikül boyutundaki fosfojipsin ağırlıkça % dağılımı

Kazılıhunas vd. 2006'da yaptıkları çalışmada fosfojips içerisinde bulunan safsızlıkların partikül boyutu 160 μm üzerinde yer aldığı belirtilmiştir. Şekil 4.2'deki sonuçlar incelendiğinde ise özellikle Cu, Ni, Pb ve V derişiminin 200-400 ppm'de daha yoğun olduğu görülmektedir. Buna göre eleme işlemi ile fiziksel olarak saflaştırma yapılabildiği görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda sonraki deneysel çalışmalarda fosfojips 125 μm altındaki partikül boyutuna elenerek kullanılmıştır. Walawalkar 2016 yılında yaptığı ekstraksiyon çalışmasında fosfojipsin partikül boyutunun önemli

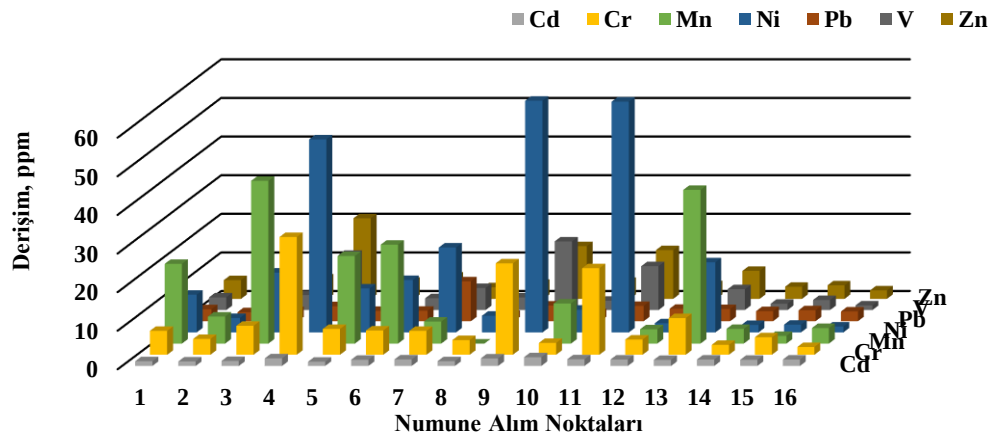
olduğunu ve herhangi bir ön işleme gerek olmadan sadece 70 µm altına elenmiş olmasının ekstraksiyon verimini artırmaya yettiğini belirtmiştir.



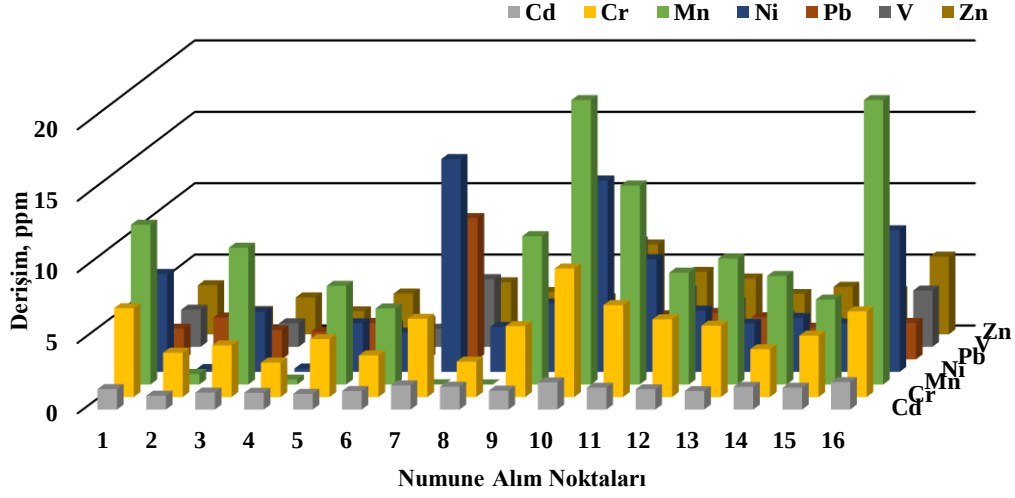
Şekil 4.2 Fosfojips numunelerinin parçacık boyutu ile içerisindeki metallerin değişimi

4.1.2 Ağır metallerin noktasal ve derinliğe göre dağılımı

Fosfojips içerisindeki ağır metal dağılımının fosfojips yığınının alındığı derinliğe ve numune alınan noktaya göre değişimini incelemek amacıyla Doğu jips yığınının 16 farklı noktadan 1.5-2 ve 2.5-3 m olmak üzere iki farklı derinlikten numuneler alınmıştır. Noktasal olarak alınan numunelerin ağır metal dağılımları Şekil 4.3 ve 4.4'te verilmiştir. Ağır metallerin derişimleri 1.5-2 m aralığında yüksekken, derinlik arttıkça derişimin azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3 Doğu jips yığını numunesi 1.5-2 m derinlik için noktasal ağır metal derişimi ve dağılım



Şekil 4.4 Doğu jips yığını numunesi 2.5-3 m derinlik için noktasal ağır metal derişimi ve dağılımı

2.5-3 m arasında özellikle mangan ve nikel yoğunluğu olmakla birlikte 9-16 noktaları arasında ağır metal yoğunluğu göze çarpmaktadır. Krom, mangan, nikel, vanadyum ve çinko için derinlikle derişim değerleri belirgin şekilde değişmektedir.

4.2 Kimyasal Yöntemle Saflaştırma Sonuçları

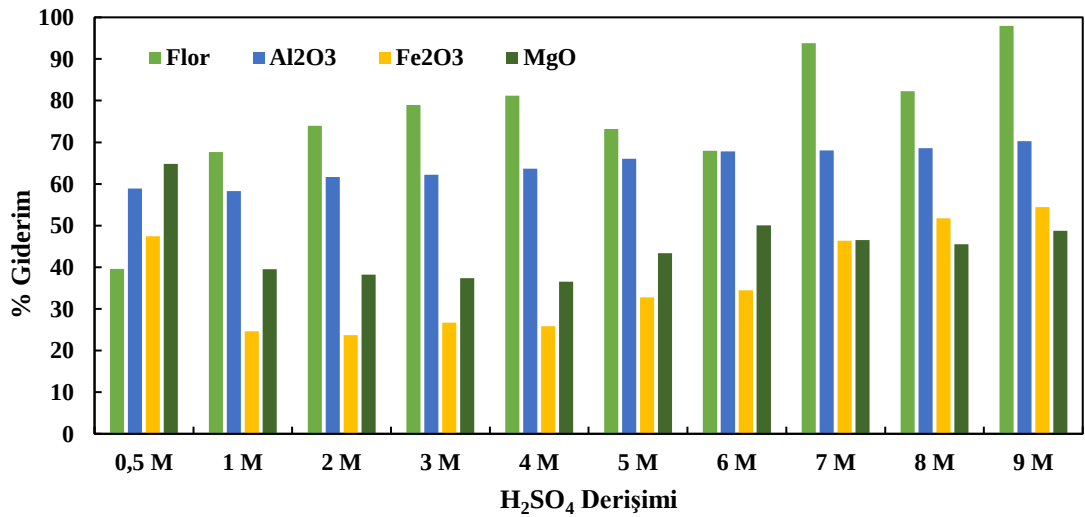
Fosfojipsin kimyasal olarak saflaştırılmasında mineral asitler kullanılmıştır. İlk olarak sülfürik asitin derişiminin etkisi tek seferde tek faktör (one factor at a time) yöntemine göre incelenmiştir. Daha sonra sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit kullanılarak Al, Fe, Mg ve F giderimi değerlerini maksimize etmek üzere Box-Behnken deney tasarım matrisindeki koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel Tasarım Seti I Olarak adlandırılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda hem çalışılan faktör seviyelerinin değiştirilerek hem de kullanılan mineral asitlere perklorik asit de eklenerek Deneysel Tasarım Seti II tasarlanmıştır.

4.2.1 Sülfürik asit derişiminin ağır metal giderimine etkisi

Sülfürik asit kullanılarak PG'deki safsızlıkların giderimi amacıyla 0.5 ile 10 M derişim aralığı incelenmiştir. Sülfürik asit derişimi arttıkça saflaştırılmış PG'nin kurutma süresi uzarken 10 M sülfürik asit derişiminde yapılan deney setinde örnekler kurutulamadığı için sonuçlar da sunulamamıştır.

Farklı sülfürik asit derişimi ile muamele edildikten sonra kurutulan fosfojips numuneleri Al, Fe ve Mg giderimini belirlemek üzere mikrodalgada yakıldıktan sonra ICP-OES cihazında analizlenmiştir. Eşitlik (2.14) ile hesaplanan sonuçlar Şekil 4.5'te yer almaktadır.

Alüminyum gideriminin sülfürik asit derişimi ile değişimi incelendiğinde, sülfürik asit derişimi arttıkça % Al giderimi değerlerinde belirgin bir fark oluşmamakla beraber %60 ile %70 değerleri arasında değişen giderim sağlanmıştır. Sülfürik asit derişimi arttıkça demir giderimi artmıştır. En yüksek Fe giderimi 9 M H_2SO_4 derişimde %55 oranında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5 Sülfürik asit derişimi ile % Al, Fe, Mg ve F giderimlerinin değişimi (T=25°C, N=150 rpm, k/s=1/4, t=1 st)

Magnezyum gideriminin sülfürik asit derişimi ile değimi incelendiğinde en yüksek giderim %65 oranında 0.5 M derişimde sağlanmıştır. Artan asit derişimi değerleri ile magnezyum gideriminde belirgin bir fark elde edilememiştir.

Magnezyum gideriminin sülfürik asit derişimi ile değışimi incelendiğinde en yüksek giderimin %65 oranında 0.5 M derişimde sağlandığı belirlenmiştir. Artan asit derişimi ile Mg gideriminde belirgin bir fark elde edilememiştir.

Bölüm 3.3.4'te açıklandığı şekilde gerçekleştirilen farklı derişimlerde sülfürik asit kullanılarak saflaştırılmış PG örneklerinin flor analiz sonuçları (Şekil 4.5) incelendiğinde 6 M derişimine kadar artan asit derişimiyle flor gideriminde bir artış olmasına rağmen asit derişiminin 6 M'dan yüksek değerlerinde flor giderimindeki değışim asit derişimindeki artışa paralel şekilde elde edilmemiştir. En yüksek F giderimi 9 M için %98 oranında gerçekleştirilmiştir.

Sülfürik asit derişimi ile safsızlıkların % gideriminin değışimi sonuçlarına göre en yüksek giderim F (%98) ve Al (%70) için elde edilmiştir. Fe gideriminde ise asit derişiminin 0.5-2 M aralığında azalma, 2-9 M aralığında artış belirlenmiştir. Mg'un giderimi ise düşük derişimlerde yüksek (0.5 M, %65) gerçekleşmiştir. Kandil vd. 2017 yaptığı çalışmada, fosfojips içerisinde bulunan safsızlıkların (F, Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅ ve Lantanitler) giderimi için sülfürik asit derişimi, süre, katı/sıvı oranı ve sıcaklık etkilerini incelemiştir. En yüksek giderim değerleri 8 M sülfürik asit derişimi, 1/4 katı/sıvı oranında, 30 dakika ve 80°C'de sırasıyla P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃, F ve lantanalar için %98.67, %93.22, %80.32, %99.12 ve %15.32 olarak elde edilmiştir.

4.3 İstatistiksel Deneysel Tasarıma Dayalı Optimizasyon Sonuçları

Ağır metal gideriminde asit derişimi etkili bir faktör olmasına karşılık literatürde yapılan çalışmalar genellikle tek seferde tek faktör yöntemine göre incelenmiştir (Battistoni vd. 2006; Kandil vd. 2017; Oumnih vd. 2019). Ancak asit derişiminin yanı sıra katı/sıvı oranı, sıcaklık, süre ve karıştırma hızı gibi birçok faktörün ağır metal gideriminde etkili

olacağı da değerlendirilmiştir. Bu faktörlerin ana, karesel, ikili etkileşimlerini incelemeye fırsat veren yanıt yüzey metoduna (Response Surface Method, RSM) dayalı optimizasyon çalışmalarıyla en uygun faktör seviyelerinin belirlenmesinin, saflaştırma basamağındaki verimi arttırmasının yanı sıra saflaştırılmış PG'den sodyum ve kalsiyum tuzları üretiminde nihai ürün saflığını da önemli düzeyde etkileyeceği açıktır. RSM metodlarından Box-Behnken tipi tasarım kullanılarak dört mineral asitin kullanıldığı saflaştırma çalışmalarında 3 faktörün (asit derişimi, katı/sıvı oranı, sıcaklık) 3 seviyede (-1, 0, +1) yanıtlar üzerindeki etkilerini incelenmek üzere deney tasarım matrisleri oluşturulmuştur. Sonuçlar ANOVA tablosuna ve yanıt yüzey grafiklerine göre yorumlanmıştır. Deneysel Tasarım Seti II'de, Deneysel Tasarım Seti I'de çalışılan faktör seviyeleri genişletilerek ve kullanılan mineral asit sayısı üçten dörde çıkarılarak faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkisinin daha iyi açıklanabilir olmasını sağlamak, diğer bir ifadeyle “önemli” regresyon modeli elde etmek amaçlanmıştır. Bu çalışmalarda incelenecek asit derişimi seviyelerine karar verirken PG'deki toplam ağır metal içeriği değerlendirilmiş, diğer faktörler için literatürdeki çalışmalar temel alınmıştır.

4.3.1 Deneysel Tasarım Seti I sonuçları

Bu çalışmada sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. Asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık etkisi incelenerek %F, Al, Fe ve Mg giderimi takip edilmiştir. Deneyler her asit için çalkalamalı hava banyosunda 150 rpm karıştırma hızında ve 30 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken deney tasarımına göre her üç asit için de aynı faktör seviyelerine göre gerçekleştirilen deneylerde elde edilen yanıt değerleri (% Al, Fe, Mg ve F giderimleri) her bir asit için her bir saflılık özelinde çizelgeler halinde sunulmuştur.

Sülfürik asit ile saflaştırma

Sülfürik asit ile saflaştırma için Box-Behnken Tasarımı kullanarak oluşturulan deney tasarım matrisi, çalışılan faktörler, seviyeleri ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Takip edilen her bir iyon için ANOVA tabloları oluşturulmuş, regresyon

eşitlikleri ile model yanıt oluşturulmuş ve deneysel yanıt grafiğe geçirilerek arasındaki uyum takip edilmiştir.

Çizelge 4.2 Deney Tasarım Seti I, H₂SO₄ deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve deney seti sonucunda gerçekleşen % giderim değerleri

Deney No	H ₂ SO ₄ Derişimi,M	k/s Oranı, g/ml	Sıcaklık, °C	% Giderim			
				Al	Fe	Mg	F
1	4.5	1/6	40	61.85	42.69	33.64	43.03
2	3	1/2	20	44.06	26.70	-	45.45
3	3	1/4	40	54.33	31.62	13.83	42.42
4	1.5	1/6	40	47.50	31.09	23.19	27.88
5	1.5	1/2	40	35.65	22.95	26.25	35.76
6	3	1/6	60	61.26	42.98	25.38	49.70
7	3	1/4	40	58.25	34.19	26.34	44.24
8	1.5	1/4	20	51.31	24.60	5.16	13.33
9	3	1/4	40	53.86	36.78	15.24	40.00
10	4.5	1/4	60	62.23	48.80	30.22	33.33
11	1.5	1/4	60	51.82	30.77	11.48	38.18
12	4.5	1/2	40	47.26	34.31	12.10	39.39
13	3	1/4	40	55.09	40.61	15.52	44.24
14	4.5	1/4	20	61.01	38.77	20.84	63.64
15	3	1/4	40	55.03	34.88	22.62	52.12
16	3	1/6	20	58.28	28.21	25.67	46.06
17	3	1/2	60	35.62	28.04	-	31.52

Al giderimi için elde edilen % giderim değerlerinin faktörlerin ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerin yer aldığı modelin uygunluğu ANOVA ile test edilmiştir (Çizelge 4.3). Model R² değeri 0.9594 olarak bulunmuştur ve p<0.05 olduğundan anlamlı olduğu yani deneysel verileri açıkladığı görülmektedir. Alüminyum giderimi için, faktörlerden özellikle A (asit derişimi) ve B (katı/sıvı oranı) faktörlerinin ve karsel etkileşimlerden B^xB'nin etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 Deney Tasarım Seti I, H₂SO₄ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	1065.16	118.351	18.38	0.000
Lineer	3	816.51	272.169	42.26	0.000
A	1	265.31	265.306	41.19	0.000
B	1	549.46	549.461	85.31	0.000
C	1	1.74	1.739	0.27	0.619
Kare	3	214.05	71.348	11.08	0.005
A×A	1	0.22	0.222	0.03	0.858
B×B	1	207.33	207.334	32.19	0.001
C×C	1	9.60	9.604	1.49	0.262
2'li Etkileşimler	3	34.61	11.536	1.79	0.236
A×B	1	1.88	1.877	0.29	0.606
A×C	1	0.13	0.126	0.02	0.893
B×C	1	32.60	32.604	5.06	0.059
Hata	7	45.09	6.441		
Lack-of-Fit	3	33.25	11.084	3.75	0.117
Pure Error	4	11.83	2.958		
Toplam	16	1110.24			

H₂SO₄ kullanılarak % Al gideriminin faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden regresyon eşitliği aşağıda yer almaktadır.

$$\% \text{ Al giderimi} = 55.31 + 5.759A - 8.288B - 0.466C - 0.23A^x A - 7.02B^x B + 1.51C^x C - 0.68A^x B + 0.18A^x C - 2.85B^x C \quad (4.1)$$

% Fe giderimi için elde edilen deney sonuçları deney tasarım matrisine işlenerek oluşturulan modelin uygunluğunu açıklayan ANOVA ile tablosu Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Model R² değeri 0.9313 ve p<0.05 olduğundan anlamlı olduğu yani deneysel verileri açıkladığı görülmektedir. Demir gideriminde her üç faktörlerin ana etkileri için p değeri 0.05'den küçük olduğu için A (asit derişimi), B (katı/sıvı oranı) ve C (sıcaklık) etkili olduğu ancak regresyon modelinde yer almasına karşılık karesel ve ikili etkileşimlerin ana etkileri kadar önemli olmadığı (p>0.05) görülmektedir.

Çizelge 4.4 Deney Tasarım Seti I, H₂SO₄ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	752.128	83.570	10.54	0.003
Lineer	3	646.698	215.566	27.18	0.000
A	1	380.328	380.328	47.96	0.000
B	1	135.878	135.878	17.13	0.004
C	1	130.492	130.492	16.45	0.005
Kare	3	56.600	18.867	2.38	0.156
AxA	1	2.053	2.053	0.26	0.627
BxB	1	53.190	53.190	6.71	0.036
CxC	1	1.413	1.413	0.18	0.686
2'li Etkileşimler	3	48.831	16.277	2.05	0.195
AxB	1	0.014	0.014	0.00	0.967
AxC	1	3.725	3.725	0.47	0.515
BxC	1	45.091	45.091	5.69	0.049
Hata	7	55.512	7.930		
Lack-of-Fit	3	10.674	3.558	0.32	0.814
Pure Error	4	44.838	11.210		
Toplam	16	807.640			

H₂SO₄ kullanılarak % Fe gideriminin faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden

$$\begin{aligned} \% \text{ Fe giderimi} = & 35.62 + 6.895A - 4.121B + 4.039C + 0.70A^x A - 3.55B^x B \\ & - 0.58C^x C - 0.06A^x B + 0.96A^x C - 3.36B^x C \end{aligned} \quad (4.2)$$

H₂SO₄ kullanılarak % Mg giderimi sonuçlarını açıklayan modelin varyans analizi ANOVA ile test edilmiştir (Çizelge 4.5). Model R² değeri 0.6426 olup p>0.05 olduğundan model anlamlı değildir. Magnezyum giderimi için p değeri bütün faktörler için p>0.05 olduğu için deneysel verileri açıklayan anlamlı bir regresyon modeli elde edilememiştir. Bu nedenle %Mg gideriminin faktörlerin ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerinin yer aldığı regresyon modeli verilmemiştir.

Çizelge 4.5 Deney Tasarım Seti I, H₂SO₄ ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	578.564	64.285	1.40	0.337
Lineer	3	307.532	102.511	2.23	0.172
A	1	117.965	117.965	2.57	0.153
B	1	145.010	145.010	3.15	0.119
C	1	44.557	44.557	0.97	0.358
Kare	3	113.867	37.956	0.83	0.520
A×A	1	0.152	0.152	0.00	0.956
B×B	1	100.889	100.889	2.19	0.182
C×C	1	16.424	16.424	0.36	0.569
2'li Etkileşimler	3	157.165	52.388	1.14	0.397
A×B	1	151.290	151.290	3.29	0.113
A×C	1	2.341	2.341	0.05	0.828
B×C	1	3.534	3.534	0.08	0.790
Hata	7	321.823	45.975		
Lack-of-Fit	3	202.287	67.429	2.26	0.224
Pure Error	4	119.536	29.884		
Toplam	16	900.387			

H₂SO₄ kullanılarak % F giderimi için elde edilen sonuçları kullanılarak Minitab'da regresyon modeli ANOVA analizine (Çizelge 4.6) göre oluşturulmuştur. Modelin R² değeri 0.8737 olarak bulunmuştur ve p<0.05 olduğundan model anlamlıdır. Flor giderimi için özellikle A (asit derişimi) ve B (katı/sıvı oranı) faktörlerinin etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6 Deney Tasarım Seti I. H₂SO₄ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Model	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Lineer	9	1666.36	185.151	5.38	0.019
A	3	573.32	191.106	5.55	0.029
B	1	515.85	515.847	14.99	0.006
C	1	26.46	26.463	0.77	0.410
Kare	1	31.01	31.008	0.90	0.374
A^xA	3	222.03	74.009	2.15	0.182
B^xB	1	210.81	210.805	6.13	0.043
C^xC	1	4.32	4.323	0.13	0.733
2'li Etkileşimler	1	0.70	0.702	0.02	0.890
A^xB	3	871.01	290.337	8.44	0.010
A^xC	1	33.18	33.178	0.96	0.359
B^xC	1	760.66	760.656	22.10	0.002
Hata	1	77.18	77.176	2.24	0.178
Lack-of-Fit	7	240.91	34.416		
Pure Error	3	158.19	52.731	2.55	0.194
Toplam	4	82.72	20.680		
Model	16	1907.27			

Kodlanmamış değerler cinsinden H₂SO₄ kullanılarak % F giderimi için faktörlerin ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerinin yer aldığı regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\% \text{ F giderimi} = 44.60 + 8.03 A - 1.82 B - 1.97 C - 7.08 A^x A - 1.01 B^x B - 0.41 C^x C - 2.88 A^x B - 13.79 A^x C - 4.39 B^x C \quad (4.3)$$

Sülfürik asit deney setinde, incelenen faktörlerin parametreler üzerindeki etkisi incelendiğinde sıcaklığın Mg ve Al gideriminde önemli bir etkisi olmamakla beraber Fe giderimi sıcaklık artarken artmış, F giderimi ters orantılı bir değişim sergilemiştir. Katı/sıvı oranı genel olarak arttıkça giderim azalmış gibi görünse de bu oranın paydasında asit hacmi yer aldığından asit miktarı arttıkça giderim artmaktadır. Giderimi incelenen metal iyonlarının % giderim değerleri asit derişimi ile her bir safsızlık için doğru orantılı etkilendir. En yüksek giderim %60 oranlarında F ve Al gideriminde olmuştur. Literatürdeki çalışmalarda karşılaştırıldığında daha yüksek sülfürik asit derişiminde ve yüksek sıcaklıklarda çalışılarak daha yüksek Al, Fe ve F giderimi sağlanmıştır. Bu yüzden çalışma aralığı genişletilerek Deney Tasarım Set II'de incelemeye devam edilmiştir.

Hidroklorik asit ile saflaştırma

Deney Tasarım Set I’de hidroklorik asit ile saflaştırma için Box-Behnken Tasarımı kullanarak oluşturulan deney matrisi, çalışılan faktörler ve seviyeleri ile bu koşullarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.7’de yer almaktadır.

Çizelge 4.7 Deney Tasarım Seti I, HCl deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri

Deney No	HCl Derişimi	k/s Oranı	Sıcaklık	% Giderim			
				Al	Fe	Mg	F
1	4.5	1/6	40	8.89	23.27	14.28	36.36
2	3	1/2	20	27.48	26.85	8.32	43.64
3	3	1/4	40	21.57	33.56	6.78	40.00
4	1.5	1/6	40	29.08	24.71	43.37	38.91
5	1.5	1/2	40	31.13	25.97	16.27	45.09
6	3	1/6	60	43.17	31.11	38.08	61.45
7	3	1/4	40	11.55	20.34	1.04	55.64
8	1.5	1/4	20	48.91	28.66	35.17	62.91
9	3	1/4	40	38.79	27.09	11.19	44.73
10	4.5	1/4	60	60.21	37.28	30.44	57.09
11	1.5	1/4	60	28.68	24.80	3.15	41.82
12	4.5	1/2	40	56.23	33.11	26.31	69.45
13	3	1/4	40	26.69	22.30	2.05	47.27
14	4.5	1/4	20	55.55	31.70	33.55	73.82
15	3	1/4	40	48.02	36.51	32.62	56.00
16	3	1/6	20	52.06	33.60	41.13	67.27
17	3	1/2	60	31.06	28.42	14.39	53.82

Al giderimi deney sonuçları deney tasarım matrisine işlenerek oluşturulan model (Çizelge 4.8) ve R^2 değeri 0.7596 olarak bulunmuştur ancak $p > 0.05$ olduğundan anlamlı bir model elde edilememiştir. Modelin deneysel verileri açıklayamadığı görüldüğünden verilmemiştir.

Çizelge 4.8 Deney Tasarım Seti I, HCl ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	2960.31	328.92	2.46	0.125
Lineer	3	2260.25	753.42	5.63	0.028
A	1	461.65	461.65	3.45	0.106
B	1	1128.64	1128.64	8.43	0.023
C	1	669.95	669.95	5.00	0.060
Kare	3	480.95	160.32	1.20	0.378
A×A	1	88.41	88.41	0.66	0.443
B×B	1	143.98	143.98	1.08	0.334
C×C	1	199.61	199.61	1.49	0.262
2'li Etkileşimler	3	219.12	73.04	0.55	0.667
A×B	1	22.05	22.05	0.16	0.697
A×C	1	196.90	196.90	1.47	0.265
B×C	1	0.16	0.16	0.00	0.973
Hata	7	937.04	133.86		
Lack-of-Fit	3	101.68	33.89	0.16	0.916
Pure Error	4	835.36	208.84		
Toplam	16	3897.35			

Box-Behnken Tasarımına göre gerçekleştirilen deneylerde elde edilen % Fe giderimi sonuçları kullanılarak yapılan ANOVA analizinde (Çizelge 4.9) de görüldüğü gibi R^2 değeri 0.5980 ve $p > 0.05$ olduğundan model anlamlı değildir, bu nedenle regresyon modeli oluşturulamamıştır.

Çizelge 4.9 Deney Tasarım Seti I, HCl ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	217.644	24.1827	1.16	0.434
Lineer	3	125.389	41.7964	2.00	0.203
A	1	10.245	10.2451	0.49	0.506
B	1	70.550	70.5502	3.38	0.109
C	1	44.594	44.5940	2.13	0.188
Kare	3	78.027	26.0092	1.24	0.364
AxA	1	0.019	0.0186	0.00	0.977
BxB	1	66.793	66.7926	3.20	0.117
CxC	1	14.103	14.1034	0.67	0.438
2'li Etkileşimler	3	14.228	4.7425	0.23	0.875
AxB	1	4.841	4.8408	0.23	0.645
AxC	1	5.869	5.8690	0.28	0.613
BxC	1	3.518	3.5177	0.17	0.694
Hata	7	146.325	20.9036		
Lack-of-Fit	3	32.512	10.8372	0.38	0.773
Pure Error	4	113.813	28.4533		
Toplam	16	363.969			

Hidroklorik asit ile magnezyum giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi Çizelge 4.10'de yer almaktadır. Model R^2 değeri 0.7918 olarak bulunmuştur ancak $p>0.05$ olduğundan anlamlı değildir. Magnezyum giderimi için özellikle B (katı/sıvı oranı) $p<0.05$ olduğundan etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.10 Deney Tasarım Seti I, HCl ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	2759.88	306.65	2.96	0.083
Lineer	3	2137.60	712.53	6.88	0.017
A	1	87.15	87.15	0.84	0.390
B	1	1983.68	1983.68	19.14	0.003
C	1	66.77	66.77	0.64	0.449
Kare	3	457.91	152.64	1.47	0.302
AxA	1	173.18	173.18	1.67	0.237
BxB	1	271.13	271.13	2.62	0.150
CxC	1	32.90	32.90	0.32	0.591
2'li Etkileşimler	3	164.37	54.79	0.53	0.677
AxB	1	3.83	3.83	0.04	0.853
AxC	1	159.16	159.16	1.54	0.255
BxC	1	1.38	1.38	0.01	0.911
Hata	7	725.49	103.64		
Lack-of-Fit	3	233.17	77.72	0.63	0.632
Pure Error	4	492.31	123.08		
Toplam	16	3485.36			

HCl kullanılarak %F giderimi sonuçları için yapılan varyans analizi analizi de (Çizelge 4.11)modelin R^2 değerinin 0.6402 ve $p>0.05$ olduğundan deneysel verileri açıklayan anlamlı bir regresyon modelinin elde edilemediğini göstermiştir.

Çizelge 4.11 Deney Tasarım Seti I, HCl ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	1449.43	161.05	1.38	0.342
Lineer	3	1013.98	337.99	2.90	0.111
A	1	116.63	116.63	1.00	0.350
B	1	175.36	175.36	1.51	0.259
C	1	722.00	722.00	6.20	0.042
Kare	3	153.86	51.29	0.44	0.731
AxA	1	31.32	31.32	0.27	0.620
BxB	1	25.37	25.37	0.22	0.655
CxC	1	105.26	105.26	0.90	0.373
2'li Etkileşimler	3	281.59	93.86	0.81	0.529
AxB	1	24.10	24.10	0.21	0.663
AxC	1	227.74	227.74	1.96	0.205
BxC	1	29.75	29.75	0.26	0.629
Hata	7	814.51	116.36		
Lack-of-Fit	3	280.30	93.43	0.70	0.600
Pure Error	4	534.21	133.55		
Toplam	16	2263.94			

Hidroklorik asit kullanılarak gerçekleştirilen deney setinde incelenen faktörlerin safsızlık giderimleri üzerindeki etkileri incelendiğinde sıcaklıktaki değişimin tüm safsızlıkların % giderimini arttırdığı değerlendirilmiştir. Katı/sıvı oranındaki artış diğer bir ifadeyle kullanılan asit hacmindeki azalma ile % giderim değerleri azalmıştır. Asit derişiminden (Faktör A) safsızlıkların % giderimi doğru orantılı etkilenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde her ne kadar anlamlı regresyon modeli elde edilmemiş olsa da Çizelge 4.7'deki sonuçlara göre en yüksek giderim %73 oranında F ve %60 oranında Al için elde edilmiştir. Bu durum HCl kullanılarak Al, Fe, Mg ve F giderimlerinde, incelenen faktör seviyeleri için yanıtlarda deneysel hata içinde kalacak düzeyde değişimin elde edildiği söylenebilir.

Nitrik asit ile saflaştırma

Nitrik asit ile saflaştırma için Box-Behnken Tasarımı kullanılarak oluşturulan deney tasarım matrisi, çalışılan faktörler ve seviyeleri Çizelge 4.12'de yer almaktadır. Takip edilen her bir safsızlık için ANOVA tabloları oluşturulmuş, anlamlı olduğu ANOVA analizine göre belirlenen safsızlıkların % giderim değerlerinin faktörlerin ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerini içeren regresyon modelleri kullanılarak model yanıtı hesaplanmış ve deneysel sonuçlara karşı grafiğe geçirilerek model yanıtı ile deneysel sonuçların uyumu değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.12 Deney Tasarım Seti I, HNO₃ deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri

Deney No	HNO ₃ Derişimi	k/s Oranı	Sıcaklık	% Giderim			
				Al	Fe	Mg	F
1	4.5	1/2	20	54.78	17.28	3.53	37.82
2	6	1/4	20	22.37	7.05	-	24.35
3	3	1/4	20	36.52	15.87	35.94	39.90
4	4.5	1/6	20	49.22	23.93	34.00	46.63
5	4.5	1/4	40	56.16	22.42	30.83	41.45
6	4.5	1/4	40	47.84	19.99	-	30.05
7	4.5	1/4	40	59.16	21.18	16.94	55.44
8	4.5	1/4	40	20.83	18.73	34.09	41.45
9	4.5	1/4	40	51.66	19.71	17.59	34.20
10	3	1/6	40	39.52	23.15	35.12	41.97
11	3	1/2	40	58.59	12.49	32.06	44.56
12	6	1/6	40	30.39	11.48	26.32	62.18
13	6	1/2	40	52.74	22.90	7.38	44.04
14	6	1/4	60	45.72	23.41	10.89	51.30
15	3	1/4	60	54.48	-	-	37.31
16	4.5	1/6	60	42.57	13.07	47.90	61.66
17	4.5	1/2	60	44.87	23.02	42.67	48.70

Nitrik asit ile Al giderimi için elde edilen sonuçların Minitab programı kullanılarak istatistik analizi Çizelge 4.13’de yer almaktadır. Modelin R² değeri 0.6918 ve p>0.05 olduğundan model faktörlerin ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerinin yer aldığı regresyon modelinin anlamlı olmadığı değerlendirilmiş, bu nedenle model oluşturulmamıştır.

Çizelge 4.13 Deney Tasarım Seti I, HNO₃ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	1551.95	172.439	1.75	0.237
Lineer	3	1231.47	410.488	4.16	0.055
A	1	757.64	757.643	7.67	0.028
B	1	2.81	2.813	0.03	0.871
C	1	471.01	471.009	4.77	0.065
Kare	3	222.04	74.013	0.75	0.556
A×A	1	29.54	29.541	0.30	0.601
B×B	1	42.02	42.019	0.43	0.535
C×C	1	130.16	130.158	1.32	0.289
2'li Etkileşimler	3	98.45	32.817	0.33	0.803
A×B	1	17.61	17.606	0.18	0.686
A×C	1	13.01	13.010	0.13	0.727
B×C	1	67.84	67.836	0.69	0.435
Hata	7	691.37	98.767		
Lack-of-Fit	3	426.94	142.312	2.15	0.236
Pure Error	4	264.43	66.108		
Toplam	16	2243.32			

HNO₃ kullanarak % Fe giderimi üzerinde incelenen seviyelerde faktörlerin etkili olduğu ANOVA analiziyle belirlenmiş regresyon modelinin deneysel verileri yeterli doğrulukta açıkladığı değerlendirilmiştir (Çizelge 4.14). Model R² değeri 0.8322 olarak bulunmasına rağmen p<0.05 olduğundan anlamlıdır. HNO₃ ile % Fe giderimi için özellikle B faktörünün (katı/sıvı oranı) etkili olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.14 Deney Tasarım Seti I, HNO₃ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	1249.30	138.811	3.86	0.044
Lineer	3	450.58	150.195	4.17	0.055
A	1	17.02	17.016	0.47	0.514
B	1	372.75	372.755	10.36	0.015
C	1	60.81	60.813	1.69	0.235
Kare	3	390.84	130.281	3.62	0.073
AxA	1	0.52	0.522	0.01	0.908
BxB	1	72.36	72.364	2.01	0.199
CxC	1	297.31	297.306	8.26	0.024
2'li Etkileşimler	3	407.88	135.959	3.78	0.067
AxB	1	53.56	53.559	1.49	0.262
AxC	1	64.32	64.317	1.79	0.223
BxC	1	290.00	289.999	8.06	0.025
Hata	7	251.86	35.980		
Lack-of-Fit	3	249.25	83.083	127.41	0.000
Pure Error	4	2.61	0.652		
Toplam	16	1501.16			

HNO₃ kullanılarak faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerinin yer aldığı regresyon modeli aşağıdaki eşitlikte sunulmuştur.

$$\% \text{ Fe giderimi} = 22.53 + 1.46 A + 6.83 B - 2.76 C - 0.35 A^2 - 4.15 B^2 - 8.40 C^2 - 3.66 AB - 4.01 AC + 8.51 BC \quad (4.4)$$

Çizelge 4.15'te yer alan HNO₃ kullanılarak % Mg giderimi üzerinde faktörlerin etkilerinin istatistiksel analizi ile modelin R² değeri 0.4800 ve p>0.05 olduğundan anlamlı olmadığı değerlendirilmiş ve regresyon modeli oluşturulamamıştır.

Çizelge 4.15 Deney Tasarım Seti I, HNO₃ ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	MS	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	2838.35	315.372	0.72	0.685
Lineer	3	269.04	89.679	0.20	0.890
A	1	128.72	128.719	0.29	0.605
B	1	139.24	139.238	0.32	0.591
C	1	1.08	1.078	0.00	0.962
Kare	3	1282.27	427.423	0.97	0.458
A*A	1	875.79	875.794	1.99	0.201
B*B	1	188.67	188.670	0.43	0.533
C*C	1	239.67	239.674	0.55	0.484
2'li Etkileşimler	3	1287.04	429.014	0.98	0.456
A*B	1	357.61	357.605	0.81	0.397
A*C	1	199.04	199.042	0.45	0.522
B*C	1	730.39	730.393	1.66	0.238
Hata	7	3075.21	439.316		
Lack-of-Fit	3	2263.73	754.575	3.72	0.118
Pure Error	4	811.49	202.872		
Toplam	16	5913.56			

HNO₃ ile % F giderimi için Minitab programı ile yapılan varyans analine göre (Çizelge 4.16) model R² değeri 0.4843 ve p>0.05 olduğundan anlamlı değildir bu nedenle regresyon modeli oluşturulamamıştır.

Nitrik asit deney setinde incelenen faktörlerin parametreler üzerindeki etkisi incelendiğinde PG'den metal iyonlarının gideriminde asit derişiminin etkili bir parametre olmadığı diğer taraftan sıcaklık ve katı/sıvı oranı arttıkça metal gideriminin arttığı belirlenmiştir. Her ne kadar her bir safsızlık giderimi için deneysel verileri açıklayan anlamlı regresyon modelleri elde edilememiş olsa da Çizelge 4.12'deki deneysel sonuçlara göre HNO₃ kullanılarak en yüksek giderimin %73 oranında F ve %60 oranında Al için elde edildiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.16 Deney Tasarım Seti I, HNO₃ ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	SS	M	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	797.99	88.666	0.73	0.677
Lineer	3	150.94	50.315	0.41	0.748
A	1	120.81	120.809	1.00	0.352
B	1	24.46	24.464	0.20	0.667
C	1	5.67	5.671	0.05	0.835
Kare	3	335.29	111.764	0.92	0.479
A×A	1	151.45	151.448	1.25	0.301
B×B	1	105.81	105.809	0.87	0.382
C×C	1	88.03	88.034	0.73	0.423
2'li Etkileşimler	3	311.75	103.918	0.86	0.507
A×B	1	86.98	86.982	0.72	0.425
A×C	1	6.71	6.712	0.06	0.821
B×C	1	218.06	218.060	1.80	0.222
Hata	7	849.81	121.401		
Lack-of-Fit	3	713.11	237.702	6.96	0.046
Pure Error	4	136.70	34.175		
Toplam	16	1647.80			

Deneyisel Tasarım Seti I kapsamında, fosfojipsin kimyasal olarak saflaştırılması için sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı, sodyum ve kalsiyum tuzları üretiminde hammadde olarak kullanılacak olan fosfojipsin başlıca ağır metallardan Al, Fe, Mg ve F'un maksimum gideriminin sağlandığı optimum saflaştırma koşullarının belirlenmesidir. Minitab programı kullanılarak oluşturulan Box-Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deneylerde asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklığın % safsızlık (Al, Fe, Mg ve F) giderimine etkileri istatistiksel olarak incelenmiştir Deneyisel Tasarım Seti I kapsamında elde edilen en yüksek giderimler Çizelge 4.17'de sunulmuştur.

Çizelge 4.17 Deneysel Tasarım Seti I deney sonuçları

Takip edilen giderim, %	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
F	63.64	73.82	62.18
Mg	33.64	43.37	47.90
Fe	48.80	37.28	23.93
Al	62.23	60.21	59.16

En yüksek flor giderimi % 73.82 ile HCl deney setinde, en yüksek Al giderimi % 62 ve Fe giderimi % 48 olarak H₂SO₄ deney setinde ve en yüksek Mg giderimi %47 değerinde HNO₃ deney setinde gerçekleşmiştir. Sonuçlar doğrultusunda hem giderim değerlerinin düşük olması hem de model R² değerlerinin düşük olması nedeniyle çalışma aralıkları genişletilerek ve saflaştırmada kullanılan asitlere perklorik asit eklenerek Deneysel Tasarım Seti II tasarlanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.3.2 Deneysel tasarım seti II sonuçları

Deneysel Tasarım Seti I sonuçları literatürdeki çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında bu doktora tez çalışmasında elde edilen % safsızlık giderimi sonuçlarından düşük olduğu değerlendirilmiş ve hem çalışılan asit türü hem de faktör seviyeleri genişletilerek bu deney seti yeniden tasarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel Tasarım Seti II kapsamındaki çalışmalarda sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃) ve perklorik asit (HClO₄) kullanılmıştır. Asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık faktörlerinin %F, Al, Fe ve Mg giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Faktörlerin incelenen seviyeleri Çizelge 3.3'te yer almaktadır. Deneyler her asit türü için çalkalamalı hava banyosunda 150 rpm hızda ve 45 dk süreyle gerçekleştirilmiştir.

Sülfürik Asit ile saflaştırma

Sülfürik asitle saflaştırma Deneysel Tasarım Seti II'de önceki çalışmaya göre her faktör için daha geniş seçilmiştir. Deney tasarımında oluşturulan matris, çalışılan faktörler ve seviyeleri;

Çizelge 4.18 Deneysel Tasarım Seti II, H₂SO₄ deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri

Deney No	H ₂ SO ₄ Derişimi	k/s Oranı	Sıcaklık	% Giderim			
				Al	Fe	Mg	F
1	1	0.1	50	74.45	56.69	67.95	75.75
2	8	0.1	50	82.71	48.04	61.19	72.39
3	1	0.4	50	73.13	43.97	64.55	74.55
4	8	0.4	50	74.59	55.86	65.96	69.03
5	1	0.25	25	65.97	34.60	59.92	65.19
6	8	0.25	25	66.45	40.23	34.38	71.43
7	1	0.25	75	88.42	60.36	68.94	70.23
8	8	0.25	75	93.36	70.66	83.39	75.99
9	4.5	0.1	25	67.62	38.24	18.67	77.67
10	4.5	0.4	25	64.61	35.57	43.71	79.11
11	4.5	0.1	75	73.03	61.90	62.65	85.83
12	4.5	0.4	75	80.83	67.17	70.35	72.39
13	4.5	0.25	50	73.85	54.27	63.98	78.87
14	4.5	0.25	50	73.28	56.31	59.48	75.75
15	4.5	0.25	50	68.02	45.29	38.72	79.11
16	4.5	0.25	50	68.00	40.77	44.14	79.59
17	4.5	0.25	50	69.35	48.94	57.45	69.99

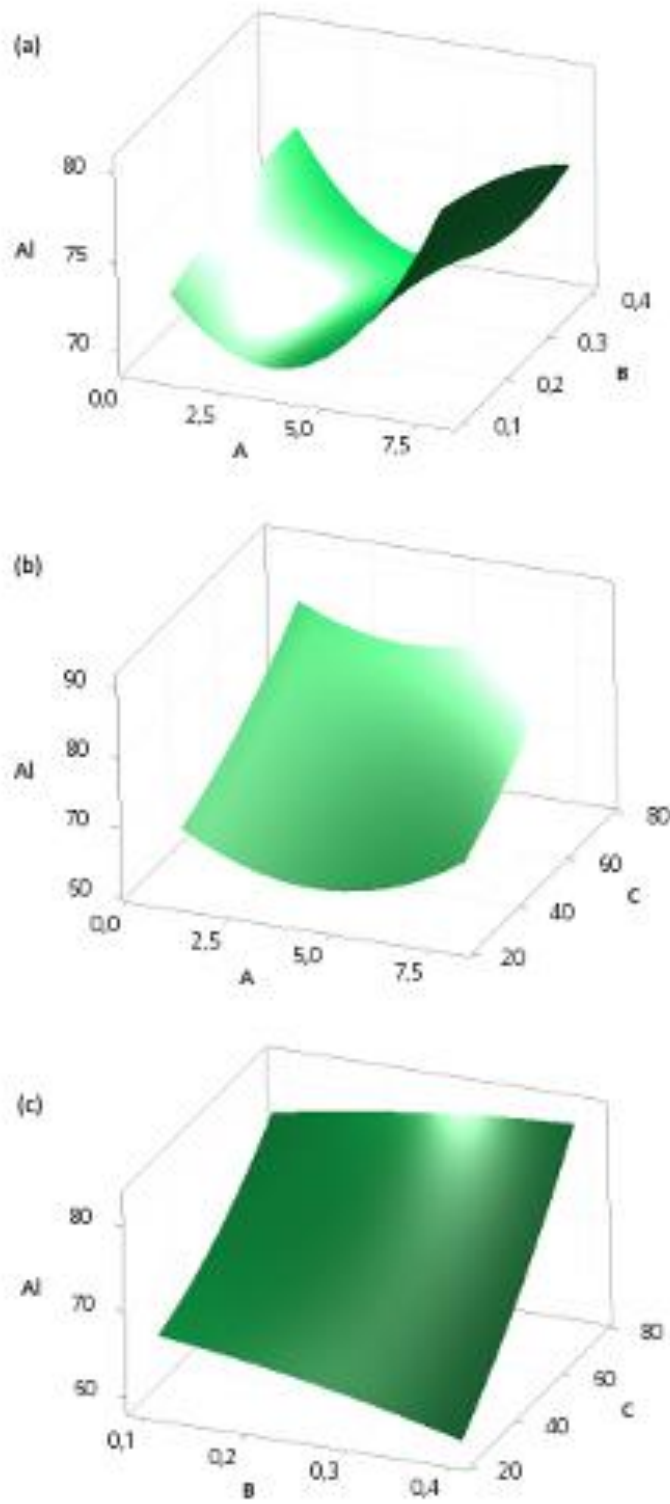
Box-Behnken Tasarımı kullanarak faktörlerin etkisi istatistiksel analiz ile incelenmiş ve faktörlerle yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade eden regresyon model oluşturulmuştur (Çizelge 4.19). Model R² değeri 0.8513 ve p<0.05 olduğundan anlamlıdır. Alüminyum giderimi için, p değeri özellikle C faktörü (sıcaklık) için p<0.05 olduğundan en etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.6a) alüminyum gideriminde katı/sıvı oranının daha çok asit derişimi etkili olmuştur. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.6b) ve sabit asit derişiminde (Şekil 4.6c) giderim üzerinde sıcaklığın daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.19 Deneysel Tasarım Seti II, H₂SO₄ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	895.73	99.525	4.45	0.031
Lineer	3	661.54	220.512	9.87	0.007
A	1	28.72	28.721	1.28	0.294
B	1	2.71	2.712	0.12	0.738
C	1	630.10	630.103	28.19	0.001
Kare	3	188.39	62.795	2.81	0.118
AxA	1	171.10	171.103	7.65	0.028
BxB	1	1.79	1.792	0.08	0.785
CxC	1	11.84	11.844	0.53	0.490
2'li Etkileşimler	3	45.81	15.269	0.68	0.590
AxB	1	11.55	11.547	0.52	0.496
AxC	1	4.98	4.977	0.22	0.651
BxC	1	29.28	29.282	1.31	0.290
Hata	7	156.47	22.353		
Lack-of-Fit	3	123.78	41.258	5.05	0.076
Pure Error	4	32.70	8.174		
Toplam	16	1052.20			

Deneysel Tasarım Seti II kapsamında H₂SO₄ kullanılarak faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden % Al giderimini açıklayan regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Al giderimi} = & 75.0 - 3.97 A - 10.9 B - 0.151 C + 0.520 A^x A - 29 B^x B + 0.00268 \\ & C^x C - 3.24 A^x B + 0.0127 A^x C + 0.722 B^x C \end{aligned} \quad (4.5)$$



Şekil 4.6 Deneysel Tasarım Seti II, H_2SO_4 deney setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; $50^{\circ}C$) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkisi etkisinin yanıt yüzey grafikleri

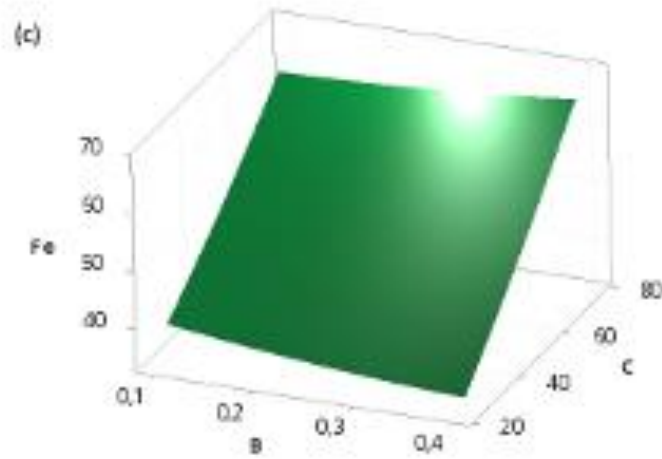
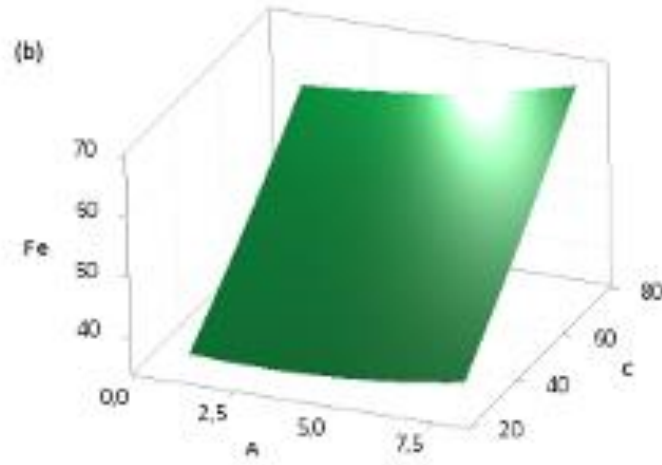
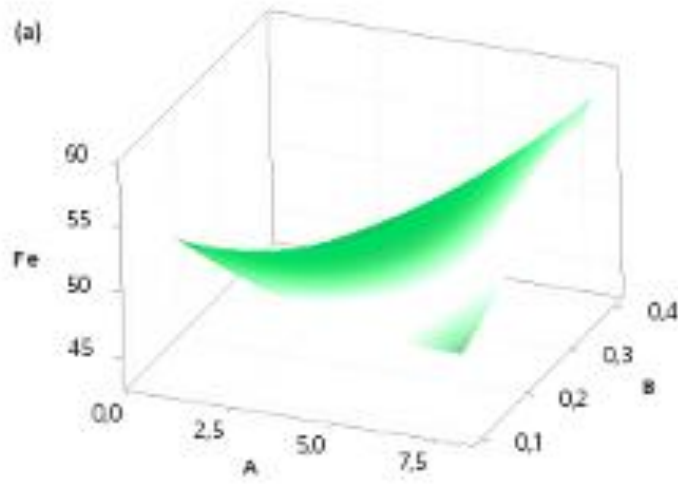
% Fe giderimi için elde edilen sonuçların varyans analizi (ANOVA) sonuçlarına göre (Çizelge 4.20) modelin R^2 değeri 0.9016 ve $p < 0.05$ olduğundan model anlamlıdır. Demir giderimi için p değeri özellikle C faktörü (sıcaklık) için olduğundan en etkili olduğu değerlendirilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.7a) % Fe giderimi asit derişimi arttıkça azalırken, katı/sıvı oranı ile doğru orantılı artmıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.7b) ve sabit asit derişiminde (Şekil 4.7c) giderim üzerinde sıcaklığın daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.20 Deneyisel Tasarım Seti II, H_2SO_4 ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	1741.35	193.48	7.13	0.008
Lineer	3	1599.54	533.18	19.65	0.001
A	1	45.99	45.99	1.69	0.234
B	1	0.66	0.66	0.02	0.880
C	1	1552.89	1552.89	57.22	0.000
Kare	3	15.12	5.04	0.19	0.903
A ^x A	1	8.07	8.07	0.30	0.603
B ^x B	1	1.73	1.73	0.06	0.808
C ^x C	1	3.91	3.91	0.14	0.716
2'li Etkileşimler	3	126.69	42.23	1.56	0.283
A ^x B	1	105.46	105.46	3.89	0.089
A ^x C	1	5.45	5.45	0.20	0.668
B ^x C	1	15.79	15.79	0.58	0.471
Hata	7	189.96	27.14		
Lack-of-Fit	3	27.30	9.10	0.22	0.876
Pure Error	4	162.66	40.67		
Toplam	16	1931.31			

H_2SO_4 kullanılarak faktörlerin ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerinin faktörlerin kodlanmış değerleri cinsinden ilişkisini veren regresyon eşitliği aşağıda yer almaktadır.

$$\% \text{ Fe giderimi} = 47.2 - 3.44 A - 86.7 B + 0.211 C + 0.113 A^x A + 28 B^x B + 0.00154 C^x C + 9.78 A^x B + 0.0133 A^x C + 0.530 B^x C \quad (4.6)$$



Şekil 4.7 Deneysel Tasarım Seti II, H_2SO_4 deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; $50^\circ C$) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafikleri

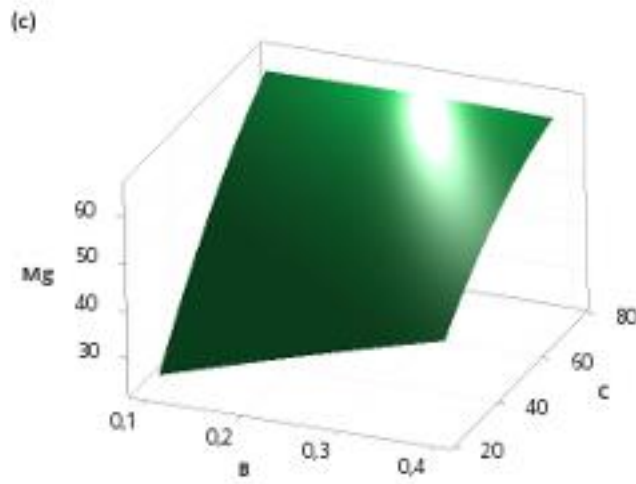
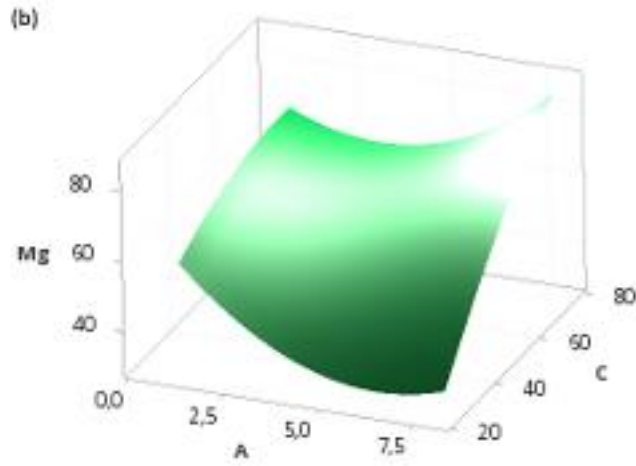
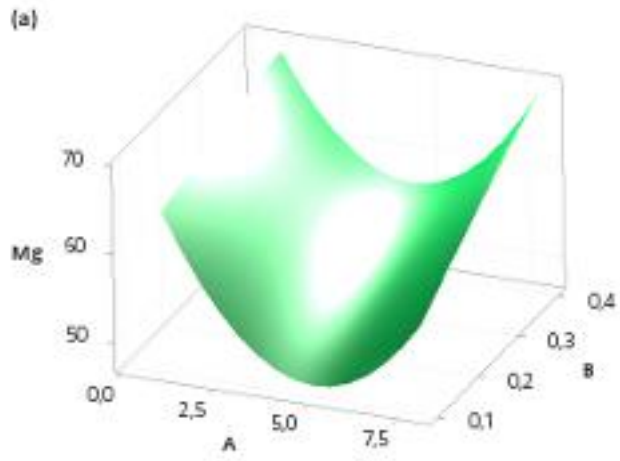
Box-Behnken Tasarımı kullanarak % Mg giderimi üzerinde faktörlerin etkisi ANOVA analiziyle incelenerek model oluşturulmuştur (Çizelge 4.21). Model R^2 değeri 0.8488 ve $p < 0.05$ olduğundan anlamlıdır. Şekil 4.8 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.8a) magnezyum giderimi asit derişimi arttıkça azalırken, katı/sıvı oranı ise etkili bir parametre olmamıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.8b), asit derişimi ile giderim azalırken artan sıcaklıkla artmıştır. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.8c) hem sıcaklık hem de katı/sıvı oranı arttıkça % Mg giderimi de artmıştır.

Çizelge 4.21 Deneysel Tasarım Seti II, H_2SO_4 ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	3432.87	381.43	4.37	0.032
Lineer	3	2248.32	749.44	8.58	0.010
A	1	33.82	33.82	0.39	0.554
B	1	145.46	145.46	1.66	0.238
C	1	2069.04	2069.04	23.68	0.002
Kare	3	692.72	230.91	2.64	0.131
A²	1	656.51	656.51	7.51	0.029
B²	1	0.45	0.45	0.01	0.945
C²	1	53.99	53.99	0.62	0.458
2'li Etkileşimler	3	491.83	163.94	1.88	0.222
A²B	1	16.70	16.70	0.19	0.675
A²C	1	399.94	399.94	4.58	0.070
B²C	1	75.20	75.20	0.86	0.384
Hata	7	611.65	87.38		
Lack-of-Fit	3	147.08	49.03	0.42	0.748
Pure Error	4	464.56	116.14		
Toplam	16	4044.52			

H_2SO_4 kullanılarak faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden % Mg giderimini açıklayan regresyon eşitliği aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Mg giderimi} = & 37.2 - 16.45 A + 76 B + 0.991 C + 1.019 A^2 A - 15 B^2 B \\ & - 0.00573 C^2 C + 3.89 A^2 B + 0.1143 A^2 C - 1.16 B^2 C \end{aligned} \quad (4.7)$$



Şekil 4.8 Deneysel Tasarım Seti II, H_2SO_4 deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; $50^\circ C$) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafikleri

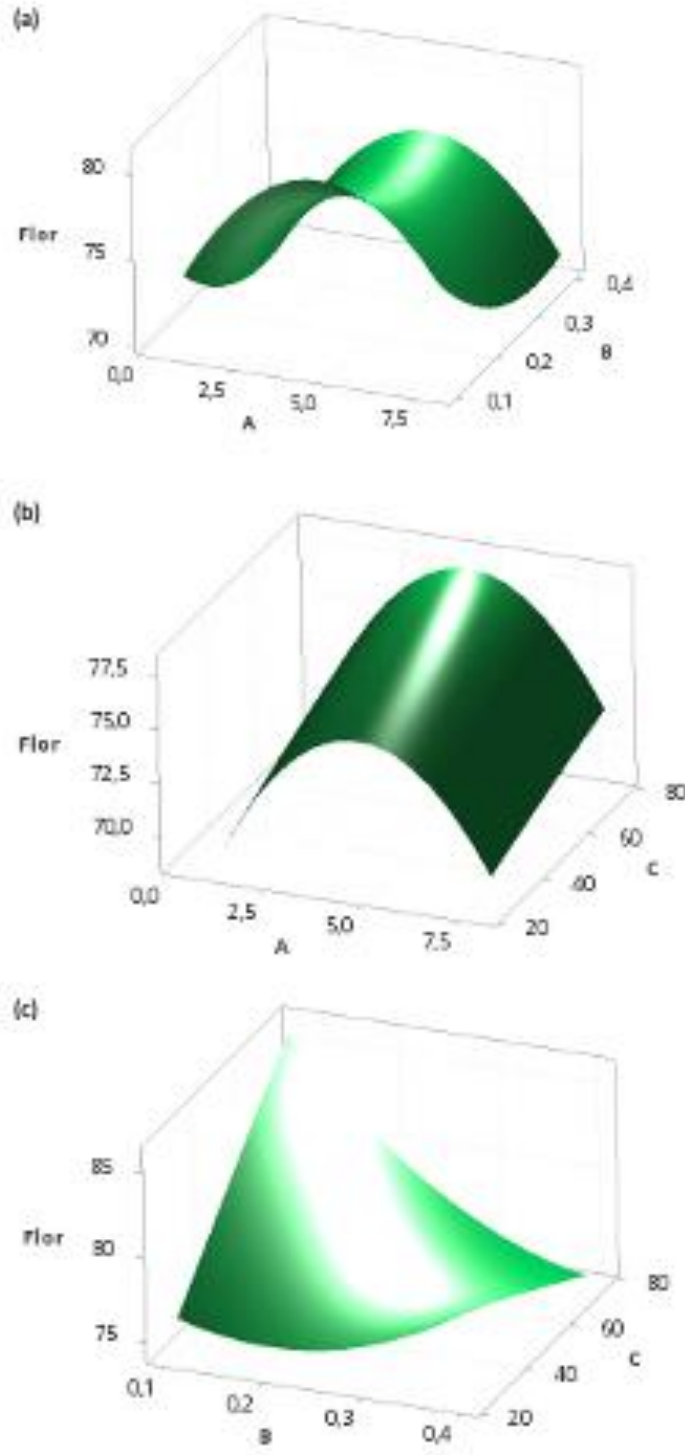
Sülfürik asit ile %F giderimi için Box-Behnken Tasarımı kullanarak faktörlerin etkisini incelemek amacıyla yapılan istatistiksel analize göre (Çizelge 4.22) modelin R^2 değeri 0.6657 ve $p>0.05$ olduğundan anlamlı değildir. Buna rağmen faktörlerin %Mg giderimi üzerine etkilerini incelemek üzere Şekil 4.9'da verilen yüzey yanıt grafikleri sunulmuştur. Buna göre sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.9a) flor giderimi asit derişimi arttıkça bir noktaya kadar artarken, katı/sıvı oranı çok etkili olmamıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.9b) giderim asit derişimi arttıkça bir noktaya kadar artarken sıcaklık arttıkça artış olmuştur. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.9c) giderim üzerinde katı/sıvı oranı pek etkili olmamakla beraber sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır.

Çizelge 4.22 Deneysel Tasarım Seti II, H_2SO_4 ile F giderimi için oluşturulan Modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	268.074	29.786	1.55	0.289
Lineer	3	50.772	16.924	0.88	0.496
A	1	1.218	1.218	0.06	0.809
B	1	34.307	34.307	1.78	0.223
C	1	15.247	15.247	0.79	0.403
Kare	3	160.679	53.560	2.78	0.119
AxA	1	145.990	145.990	7.59	0.028
BxB	1	19.551	19.551	1.02	0.347
CxC	1	0.018	0.018	0.00	0.976
2'li Etkileşimler	3	56.623	18.874	0.98	0.454
AxB	1	1.167	1.167	0.06	0.812
AxC	1	0.058	0.058	0.00	0.958
BxC	1	55.398	55.398	2.88	0.133
Hata	7	134.635	19.234		
Lack-of-Fit	3	69.795	23.265	1.44	0.357
Pure Error	4	64.840	16.210		
Toplam	16	402.709			

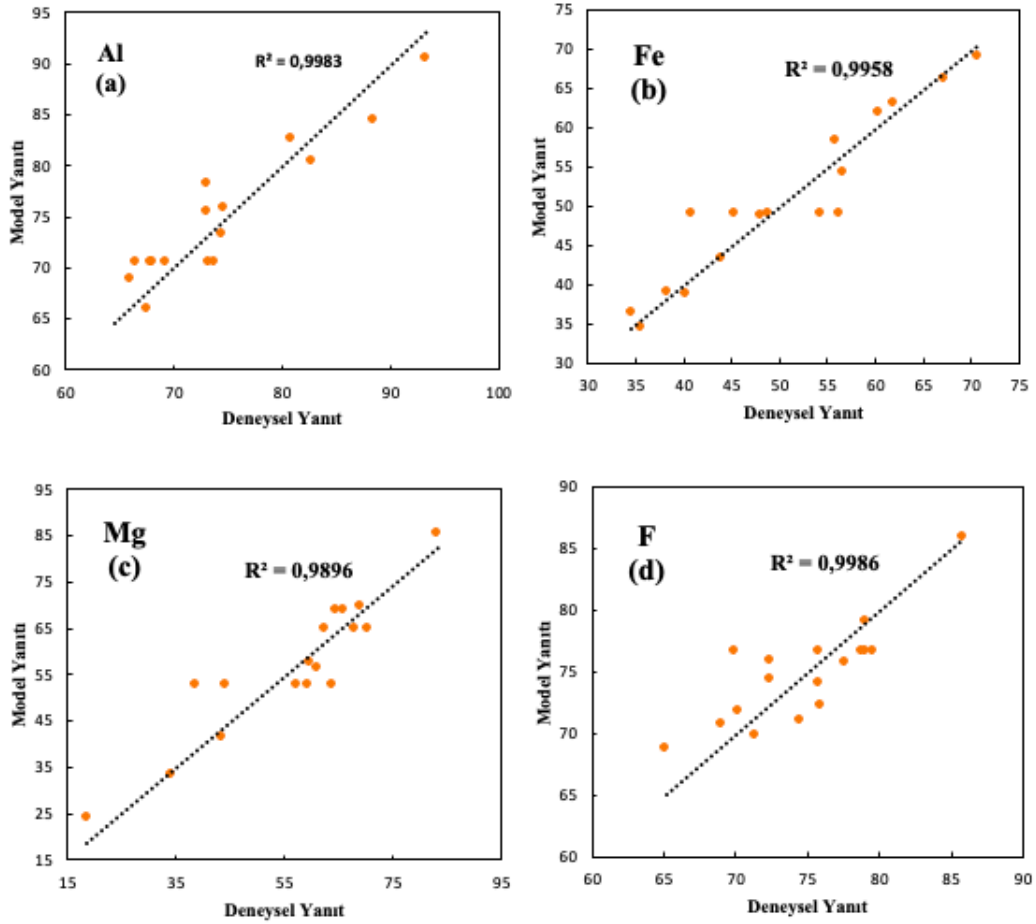
Faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden %F giderimi için ANOVA analizine göre anlamlı olmadığı değerlendirilse de yüzey yanıt grafiklerini elde etmek üzere kullanılan regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$F = 59.0 + 4.76 A - 7.4 B + 0.320 C - 0.481 A \times A + 95.8 B \times B - 0.00011 C \times C - 1.03 A \times B - 0.0014 A \times C - 0.992 B \times C \quad (4.8)$$



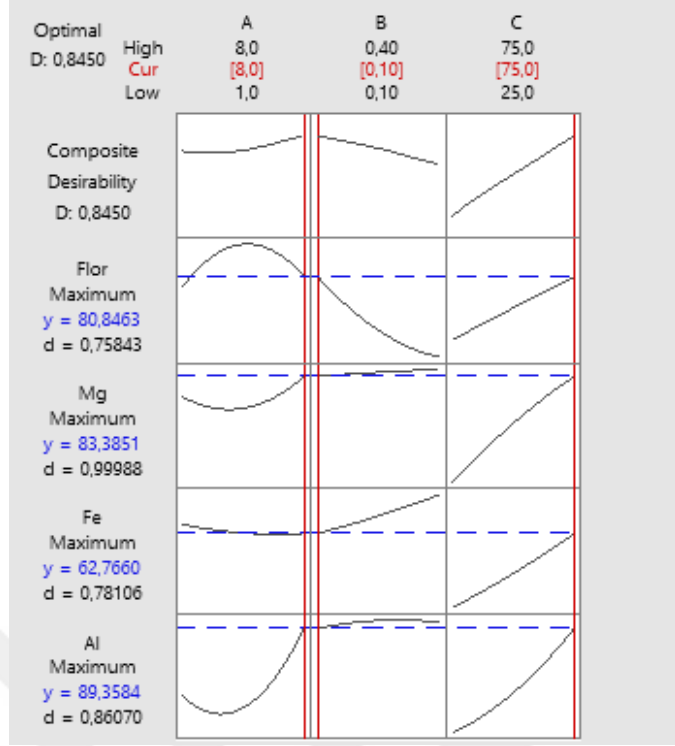
Şekil 4.9 Deneysel Tasarım Seti II, H_2SO_4 deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; $50^\circ C$) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

Sülfürik asit ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda takip edilen metallerin elde edilen en yüksek giderimi %93 ile Al gideriminde olmuştur. Takip edilen diğer metallerin de %70 üzerinde giderimi sağlanmıştır.



Şekil 4.10 Deney Tasarım Seti II, H₂SO₄ deney seti % olarak a) Al, b) Fe, c) Mg ve d) F giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiği

Çok yanıtlı optimizasyon problemi olarak ele alınan ve istenebilirlik (desibility) yaklaşımı (Şekil 4.11) ile 4 metal için de giderim en yüksek olacak şekilde optimum faktör koşulları belirlenmiştir.



Şekil 4.11 Deney Tasarım Seti II, H₂SO₄ deney seti için istenebilirlik yaklaşımıyla elde edilen optimum saflaştırma koşulları

Hidroklorik Asit ile saflaştırma

Hidroklorik asit ile fosfojipsin saflaştırılması amacıyla Box-Behnken Tasarımı kullanarak oluşturulan deney matrisi, çalışılan faktörler, seviyeleri ve sonuçları Çizelge 4.23’de yer almaktadır.

Çizelge 4.23 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri

Deney No	HCl Derişimi	k/s Oranı	Sıcaklık	% Giderim			
				Al	Fe	Mg	F
1	1	0.1	50	51.24	38.95	50.33	14.58
2	8	0.25	25	58.11	36.90	8.36	33.56
3	1	0.25	25	22.02	25.22	40.63	45.76
4	4.5	0.4	75	71.55	50.09	64.34	30.17
5	4.5	0.25	50	65.48	15.32	40.98	44.41
6	8	0.1	50	70.69	40.18	62.64	50.51
7	4.5	0.25	50	66.69	43.00	51.59	53.22
8	4.5	0.25	50	66.88	46.74	40.94	45.76
9	4.5	0.1	75	71.94	42.13	60.70	57.97
10	1	0.4	50	22.50	37.33	39.97	37.63
11	4.5	0.4	25	36.02	38.66	48.92	8.47
12	8	0.4	50	70.62	50.89	61.65	56.61
13	4.5	0.1	25	60.08	35.08	54.21	47.12
14	1	0.25	75	41.00	41.65	45.06	45.08
15	4.5	0.25	50	66.93	45.94	56.72	62.71
16	8	0.25	75	73.42	49.16	71.00	41.69
17	4.5	0.25	50	67.58	44.05	60.27	52.54

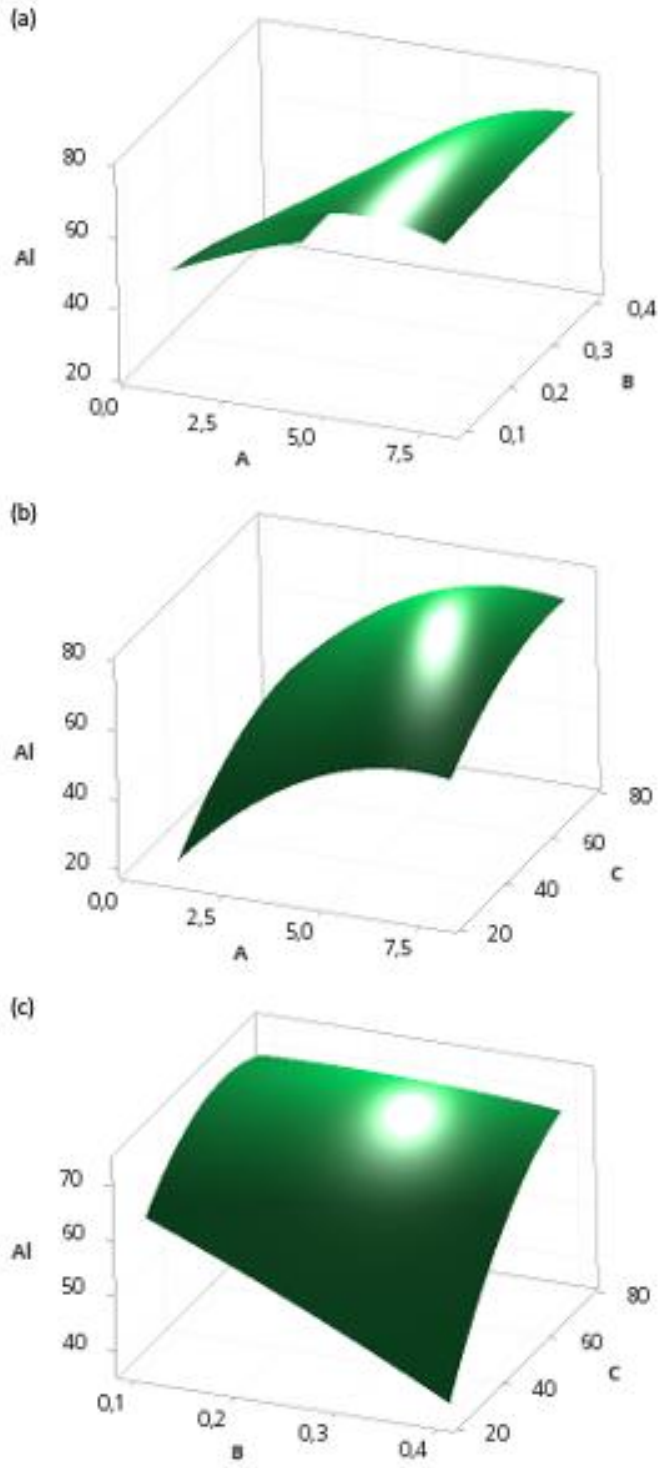
Hidroklorik asitle fosfojipsden Al giderimi için faktörlerin etkisini incelemek üzere yapılan istatistiksel analiz sonucunda model oluşturulmuştur (Çizelge 4.24). Model R^2 değeri 0.9944 ve $p < 0.05$ olduğ için anlamlıdır. Alüminyum giderimi için, p değeri üç ana faktör için de $p < 0.05$ değerindedir ve model uyum yüzdesi çok yüksektir. Şekil 3.8 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.12a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı artıkça alüminyum giderimi artmıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.12b) asit derişimi ve sıcaklık artıkça giderim artmıştır. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.12c) ise sıcaklık artarken giderim artarken katı/sıvı oranı artıkça giderim azalmıştır.

Çizelge 4.24 Deneysel Tasarım Seti II, HCl ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	4667.22	518.58	138.10	0.000
Lineer	3	3502.62	1167.54	310.91	0.000
A	1	2314.19	2314.19	616.26	0.000
B	1	354.39	354.39	94.37	0.000
C	1	834.05	834.05	222.10	0.000
Kare	3	815.65	271.88	72.40	0.000
A²	1	616.84	616.84	164.26	0.000
B²	1	3.01	3.01	0.80	0.401
C²	1	150.08	150.08	39.97	0.000
2'li Etkileşimler	3	348.94	116.31	30.97	0.000
A²B	1	205.57	205.57	54.74	0.000
A²C	1	3.35	3.35	0.89	0.376
B²C	1	140.03	140.03	37.29	0.000
Hata	7	26.29	3.76		
Lack-of-Fit	3	23.94	7.98	13.58	0.015
Pure Error	4	2.35	0.59		
Toplam	16	4693.50			

HCl kullanılarak faktörlerin ana, ikili etkileşim ve karesel terimlerinin etkilerini açıklayan faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Al giderimi} = & 22.01 + 10.86 A - 165.9 B + 1.016 C - 0.9881 A^2 - 37.6 B^2 \\ & - 0.00955 C^2 + 13.65 A^2B - 0.0105 A^2C + 1.578 B^2C \end{aligned} \quad (4.9)$$

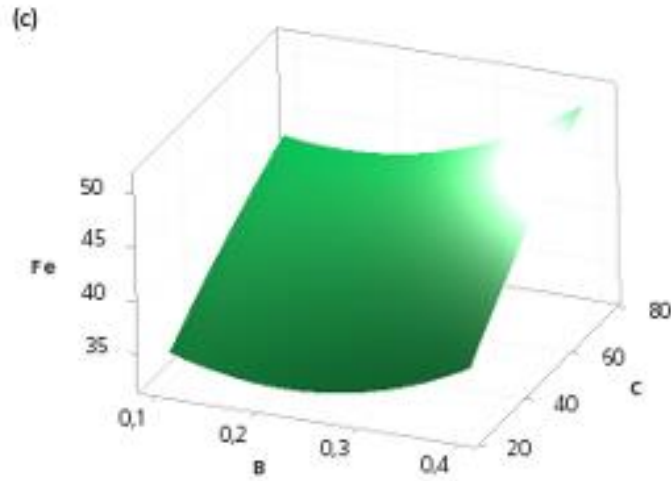
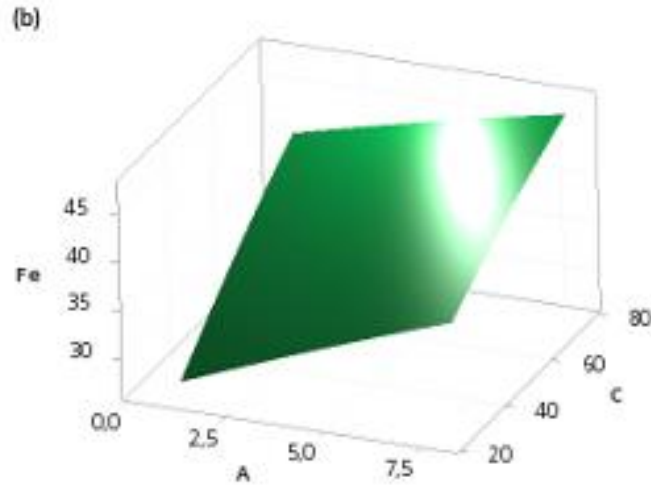
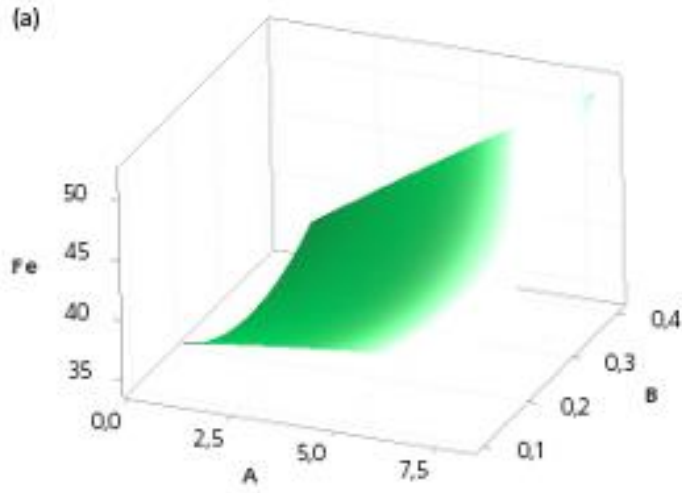


Şekil 4.12 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0,25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiği

% Fe giderimi için Box-Behnken deney tasarım matrisine göre gerçekleştirilen deney sonuçlarının ANOVA analizine göre model oluşturulmuştur (Çizelge 4.25). Hem modelin R^2 değeri 0.4364 ve $p>0.05$ olduğundan anlamlı değil hem de bütün faktörler için p değeri $p>0.05$ olduğu için regresyon modeli oluşturulamamıştır. Buna karşın Şekil 4.13 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.13a) demir giderimi asit derişimi ve katı sıvı oranı ile artmıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.13b) ve sabit asit derişiminde (Şekil 4.13c) giderim üzerinde sıcaklığın daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.25 Deneysel Tasarım Seti II, HCl ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	562.72	62.525	0.60	0.765
Lineer	3	475.87	158.622	1.53	0.289
A	1	144.43	144.434	1.39	0.277
B	1	53.23	53.230	0.51	0.497
C	1	278.20	278.203	2.68	0.146
Kare	3	39.68	13.227	0.13	0.941
A×A	1	0.20	0.196	0.00	0.967
B×B	1	38.98	38.982	0.38	0.559
C×C	1	1.32	1.319	0.01	0.913
2'li Etkileşimler	3	47.17	15.725	0.15	0.925
A×B	1	38.04	38.045	0.37	0.564
A×C	1	4.35	4.346	0.04	0.844
B×C	1	4.78	4.784	0.05	0.836
Hata	7	726.67	103.810		
Lack-of-Fit	3	16.21	5.404	0.03	0.992
Pure Error	4	710.46	177.614		
Toplam	16	1289.39			



Şekil 4.13 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

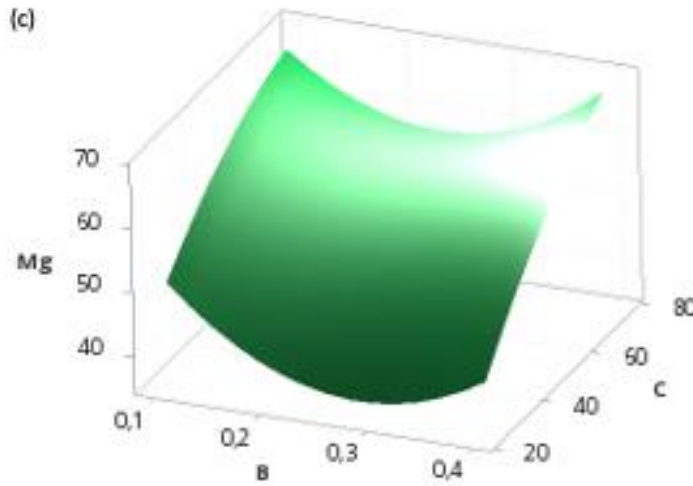
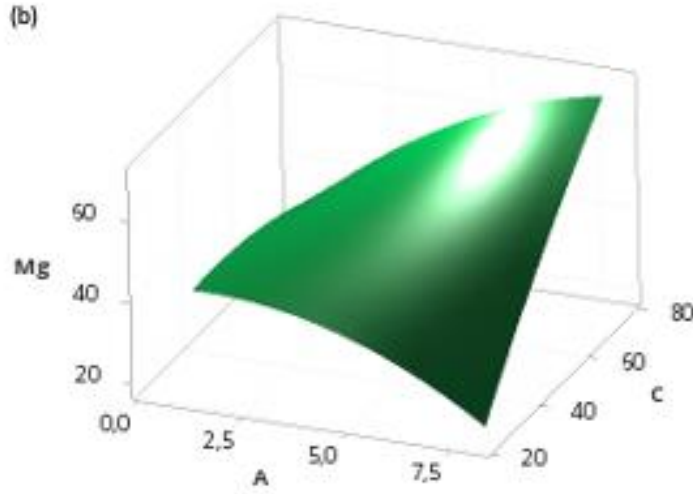
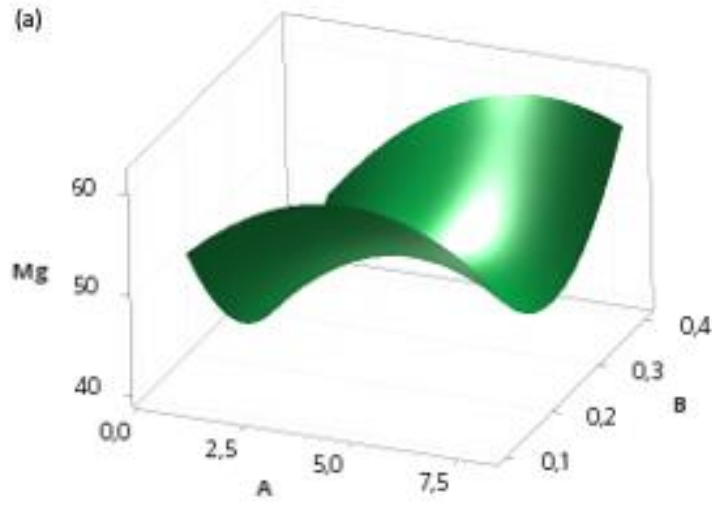
Fosfojipsden hidroklorik asitle magnezyum giderimi Box-Behnken Tasarımı kullanarak incelenmiş ve model oluşturulmuştur (Çizelge 4.26). Model R^2 değeri 0.7642 ve $p>0.05$ olduğundan anlamlı değildir. Şekil 4.14 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.14a) magnezyum giderimi düşük asit derişimleri, yüksek katı/sıvı oranında daha yüksek olmuştur. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.14b), asit derişimi ile giderim azalırken sıcaklıkla artmıştır. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.14c) giderim üzerinde sıcaklık daha etkili bir parametre olmuştur.

Çizelge 4.26 Deneysel Tasarım Seti II, HCl ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	2548.58	283.18	2.52	0.118
Lineer	3	1106.44	368.81	3.28	0.088
A	1	95.62	95.62	0.85	0.387
B	1	21.15	21.15	0.19	0.677
C	1	989.67	989.67	8.81	0.021
Kare	3	553.03	184.34	1.64	0.265
A^xA	1	157.46	157.46	1.40	0.275
B^xB	1	393.28	393.28	3.50	0.104
C^xC	1	31.23	31.23	0.28	0.614
2'li Etkileşimler	3	889.11	296.37	2.64	0.131
A^xB	1	21.92	21.92	0.20	0.672
A^xC	1	847.21	847.21	7.54	0.029
B^xC	1	19.97	19.97	0.18	0.686
Hata	7	786.58	112.37		
Lack-of-Fit	3	469.94	156.65	1.98	0.259
Pure Error	4	316.64	79.16		
Toplam	16	3335.16			

Faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden regresyon eşitliği aşağıdaki şekilde elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Mg giderimi} = & 81.9 - 3.95 A - 275 B - 0.017 C - 0.499 A^x A + 430 B^x B - 0.00436 C^x C \\ & + 4.5 A^x B + 0.1663 A^x C + 0.60 B^x C \end{aligned} \quad (4.10)$$



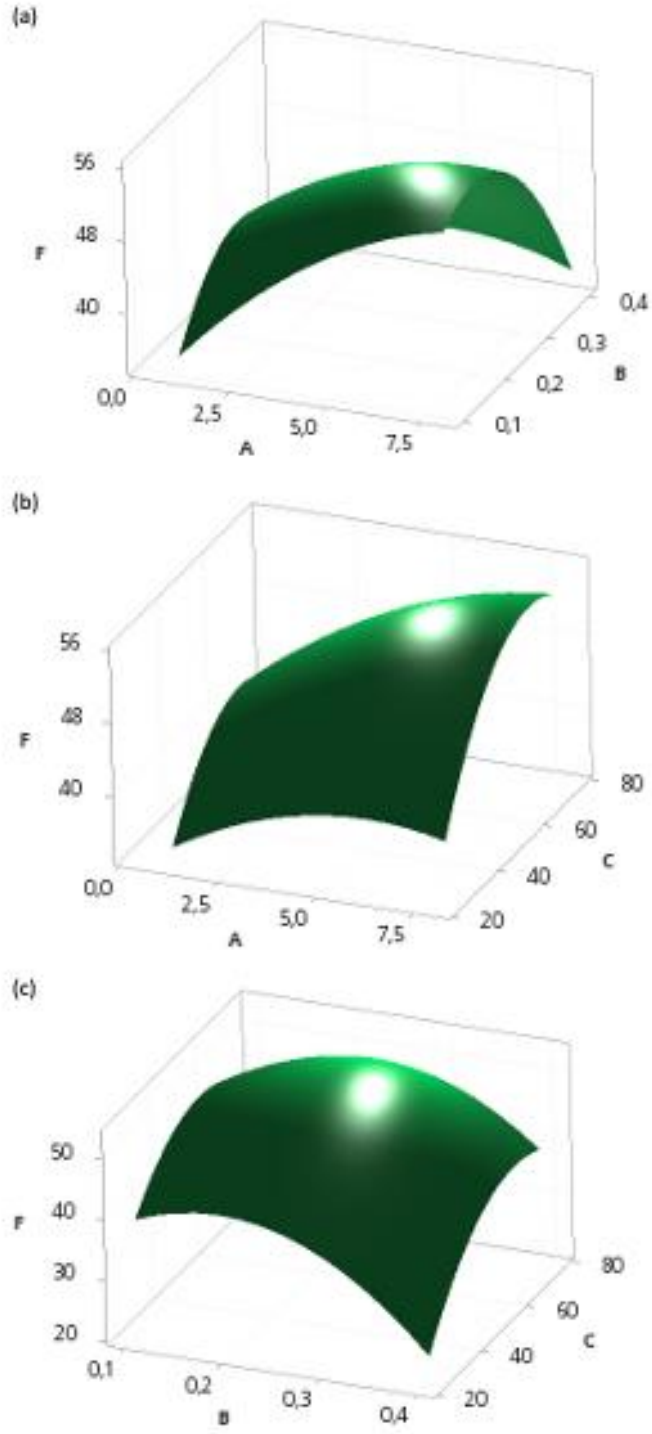
Şekil 4.14 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

Box-Behnken Tasarımı kullanarak fosfojipsden flor giderimi üzerine faktörlerin etkisi incelenmiş ve faktörlerin istatistiksel analizi sonucunda model oluşturulmuştur (Çizelge 4.27). Model R^2 değeri 0.3905 ve $p > 0.05$ olduğundan anlamlı değildir; p değeri bütün faktörler için $p > 0.05$ olduğu için geçerli regresyon modeli oluşturulamamıştır. Şekil 4.15 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.15a) flor giderimi asit derişimi arttıkça artarken, katı/sıvı oranı artıkça giderim azalmıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.15b) giderim üzerinde asit derişiminden daha çok sıcaklık etkili olmuştur. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.15c) giderim katı/sıvı oranı artıkça azalmaktadır ve sıcaklığın artmasıyla artmaktadır.

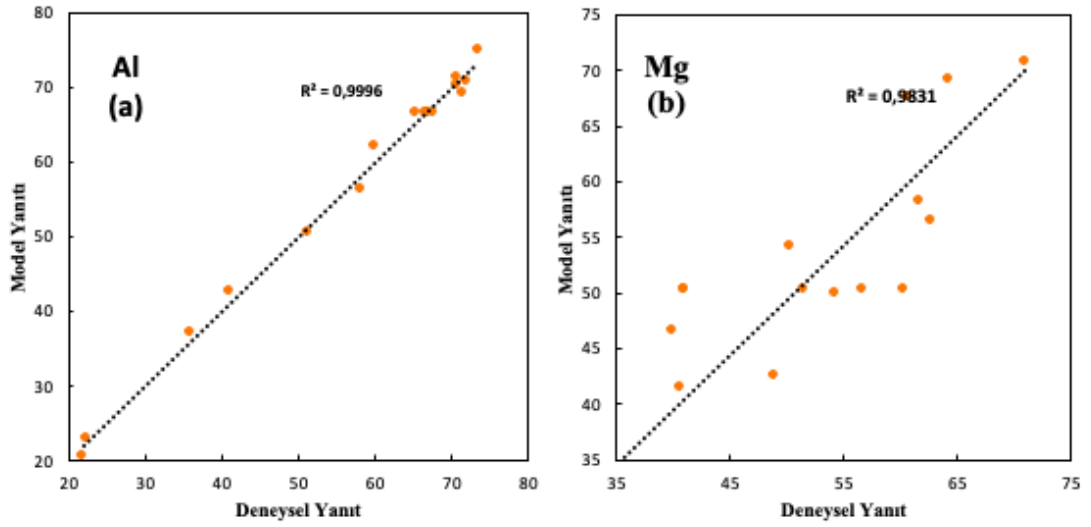
Çizelge 4.27 Deneysel Tasarım Seti II, HCl ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	1316.79	146.31	0.50	0.837
Lineer	3	567.08	189.03	0.64	0.611
A	1	193.28	193.28	0.66	0.444
B	1	173.80	173.80	0.59	0.467
C	1	200.00	200.00	0.68	0.436
Kare	3	629.05	209.68	0.71	0.574
A*A	1	41.85	41.85	0.14	0.717
B*B	1	322.06	322.06	1.10	0.330
C*C	1	209.32	209.32	0.71	0.426
2'li Etkileşimler	3	120.65	40.22	0.14	0.935
A*B	1	71.82	71.82	0.24	0.636
A*C	1	19.42	19.42	0.07	0.804
B*C	1	29.42	29.42	0.10	0.761
Hata	7	2055.06	293.58		
Lack-of-Fit	3	1842.34	614.11	11.55	0.019
Pure Error	4	212.72	53.18		
Toplam	16	3371.85			

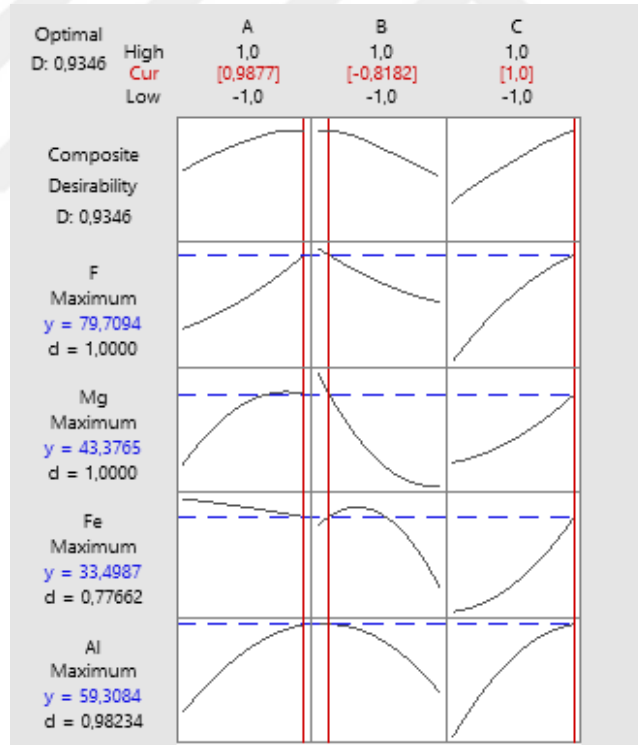
Hidroklorik asit ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek giderim %73 oranında Al ve %70 oranında Mg gideriminde elde edilmiştir.



Şekil 4.15 Deneysel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı



Şekil 4.16 Deneyisel Tasarım Seti II, HCl deney setinde % olarak a) Al ve b) Mg giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiği



Şekil 4.17 Deney Tasarım Seti II, HCl deney seti için istenebilirlik yaklaşımıyla elde edilen optimum saflaştırma koşulları

Nitrik Asit ile saflaştırma

Fosfojipsden ağır metallerin nitrik asit ile giderimi amacıyla Box-Behnken Tasarımı kullanarak oluşturulan deney matrisi, incelenen faktörler ve seviyeleri Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28 Deneysel Tasarım Seti II, HNO₃ deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve eld edilen % giderim değerleri

Deney No	HNO ₃ Derişimi	k/s Oranı	Sıcaklık	% Giderim			
				Al	Fe	Mg	F
1	1	0.1	50	66.5	35.97	89.67	52.54
2	4.5	0.1	75	74.35	43.28	92.73	54.58
3	4.5	0.25	50	71.41	46.85	72.4	47.12
4	4.5	0.25	50	70.53	45.1	89.83	60
5	4.5	0.25	50	71.31	49.59	75.98	57.29
6	4.5	0.25	50	67.67	43.69	90.23	39.66
7	4.5	0.1	25	65.59	32.24	73.06	58.64
8	8	0.25	25	68.19	36.32	51.9	41.69
9	1	0.25	75	68.43	49.52	90.21	51.86
10	4.5	0.4	25	55.29	44.26	28.9	42.37
11	1	0.4	50	47.94	45.97	84.56	42.37
12	4.5	0.25	50	62.96	44.01	85.85	51.19
13	4.5	0.4	75	65.86	51.3	87.29	44.41
14	8	0.25	75	65.18	52.57	76.85	49.15
15	1	0.25	25	32.66	42.47	70.04	30.85
16	8	0.1	50	70.85	30.72	86.58	64.75
17	8	0.4	50	71.48	48	93.71	54.58

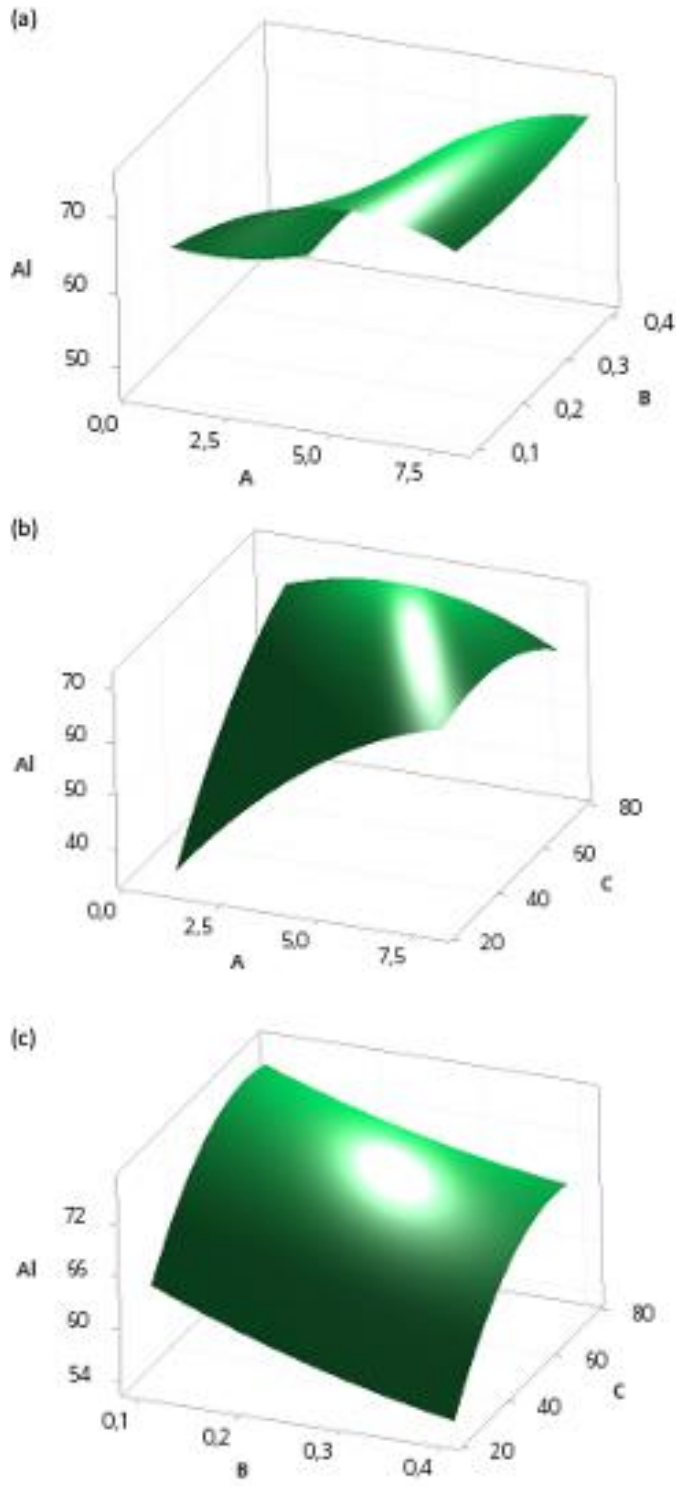
Nitrik asit ile %Al giderimi için Box-Behnken Tasarımı kullanarak faktörlerin etkisi incelenmiş ve deney sonuçlarının istatistiksel analizi sonucunda model oluşturulmuştur (Çizelge 4.29). Model R² değeri 0.9560 ve p<0.05 olduğundan anlamlıdır. Alüminyum giderimi için, üç ana faktör için de p<0.05 değerindedir ve model uyum yüzdesi yüksektir. Şekil 4.18 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.18a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı değışimi alüminyum giderimi üzerinde çok etkili olmamıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.18b) asit derişimi giderim üzerinde sıcaklıktan daha etkili bir parametredir. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.18c) ise sıcaklık artarken, giderim artarken katı/sıvı oranı arttıkça giderim azalmıştır.

Çizelge 4.29 Deneysel Tasarım Seti II, HNO₃ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	1661.84	184.649	16.89	0.001
Lineer	3	960.27	320.090	29.28	0.000
A	1	452.55	452.554	41.39	0.000
B	1	168.54	168.545	15.42	0.006
C	1	339.17	339.171	31.02	0.001
Kare	3	232.71	77.571	7.10	0.016
A×A	1	133.01	133.011	12.17	0.010
B×B	1	4.53	4.528	0.41	0.540
C×C	1	86.80	86.805	7.94	0.026
2'li Etkileşimler	3	468.86	156.285	14.29	0.002
A×B	1	92.06	92.064	8.42	0.023
A×C	1	375.97	375.972	34.39	0.001
B×C	1	0.82	0.819	0.07	0.792
Hata	7	76.53	10.933		
Lack-of-Fit	3	25.05	8.349	0.65	0.624
Pure Error	4	51.48	12.871		
Toplam	16	1738.37			

HNO₃ kullanılarak faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden % Al giderimine faktörlerin an, ikili etkileşim ve karesel etkilerini açıklayan regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\% \text{ Al giderimi} = 16.0 + 9.53 A - 100.8 B + 1.455 C - 0.459 A^{\times}A + 46.1 B^{\times}B - 0.00726 C^{\times}C + 9.14 A^{\times}B - 0.1108 A^{\times}C + 0.121 B^{\times}C \quad (4.11)$$



Şekil 4.18 Deneysel Tasarım Seti II, HNO_3 deney setinde setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

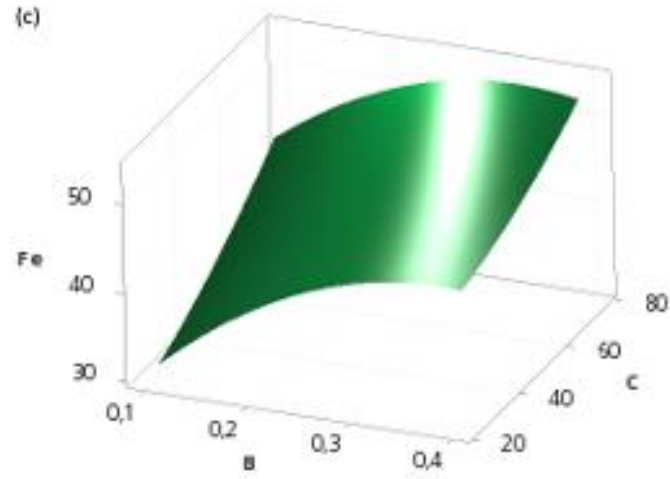
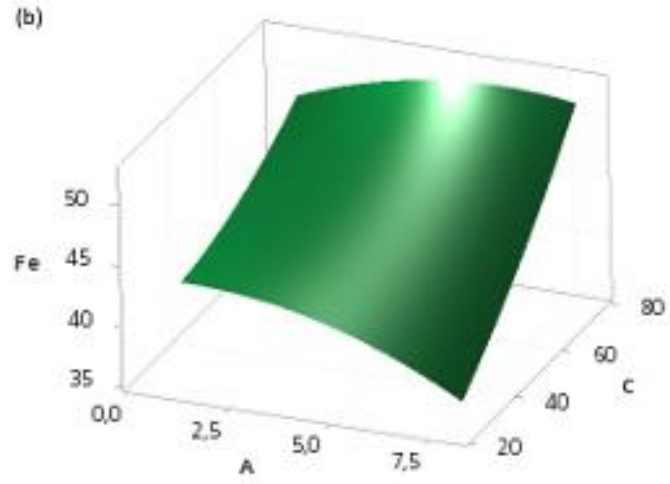
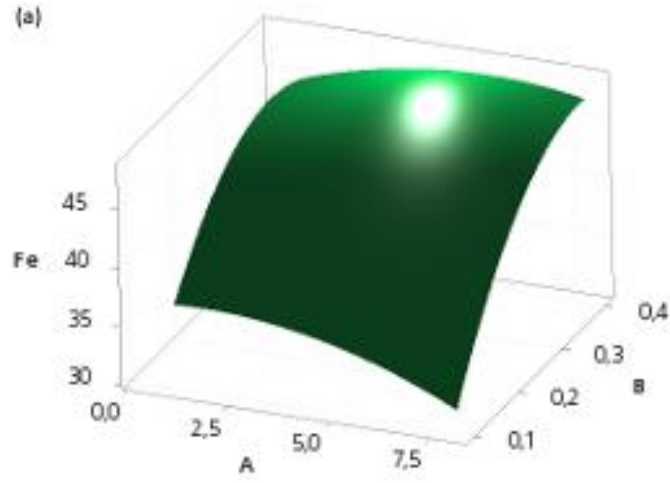
Box-Behnken deney tasarımı kullanılarak fosfojipsden nitrik asit ile demir giderimi üzerine faktörlerin etkisi incelenmiş ve faktörlerin istatistiksel analizi sonucunda model oluşturulmuştur (Çizelge 4.30). Model R^2 değeri 0.9489 ve $p < 0.05$ olduğundan anlamlı anlamlıdır. Şekil 4.19 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.19a) demir giderimi asit derişiminden daha çok katı/sıvı oranı ile artmıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.19b) ve sabit asit derişiminde (Şekil 4.19c) giderim üzerinde sıcaklığın daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.30 Deneysel Tasarım Seti II, HNO_3 ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	623.030	69.226	14.44	0.001
Lineer	3	498.929	166.310	34.69	0.000
A	1	4.993	4.993	1.04	0.341
B	1	279.898	279.898	58.38	0.000
C	1	214.038	214.038	44.64	0.000
Kare	3	85.692	28.564	5.96	0.024
A×A	1	11.002	11.002	2.29	0.174
B×B	1	69.627	69.627	14.52	0.007
C×C	1	4.114	4.114	0.86	0.385
2'li Etkileşimler	3	38.410	12.803	2.67	0.128
A×B	1	13.250	13.250	2.76	0.140
A×C	1	21.160	21.160	4.41	0.074
B×C	1	4.000	4.000	0.83	0.391
Hata	7	33.561	4.794		
Lack-of-Fit	3	9.960	3.320	0.56	0.668
Pure Error	4	23.601	5.900		
Toplam	16	656.592			

Faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden HNO_3 ile % Fe giderimini ifade eden regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\% \text{ Fe giderimi} = 23.13 - 1.22 A + 127.5 B - 0.003 C - 0.1320 A^2 A - 180.7 B^2 B + 0.00158 C^2 C + 3.47 A^2 B + 0.0263 A^2 C - 0.267 B^2 C \quad (4.12)$$



Şekil 4.19 Deneysel Tasarım Seti II, HNO_3 deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

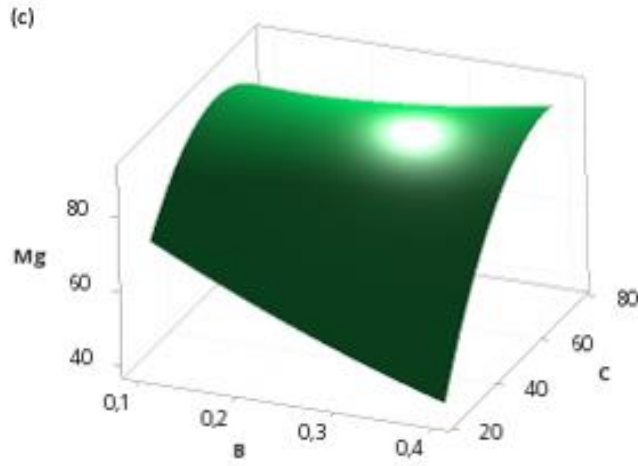
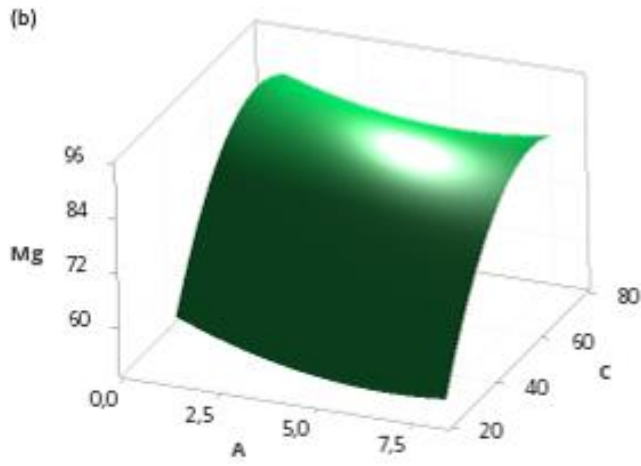
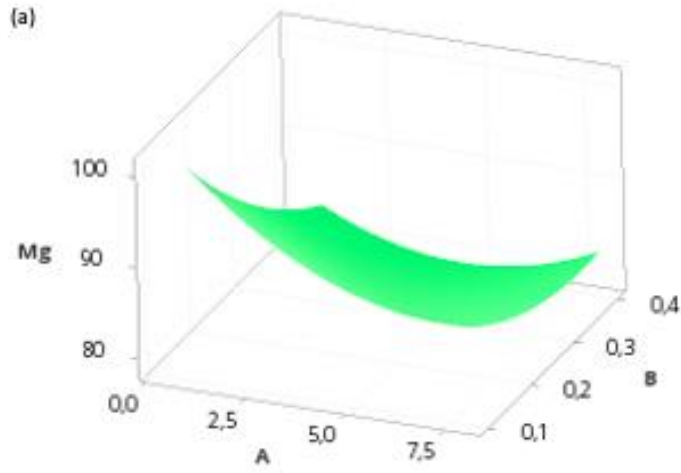
Deney sonuçları deney tasarım matrisine işlenerek model oluşturulmuştur. Model varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir (Çizelge 4.31). Model R^2 değeri 0.7974 ve $p>0.05$ olduğundan anlamlı değildir. Şekil 4.20 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.20a) magnezyum giderimi asit derişimleri artıkça azalırken, katı/sıvı oranından çok etkilenmemiştir. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.20b) ve sabit asit derişiminde (Şekil 4.20c) giderim üzerinde sıcaklığın daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.31 Deneyisel Tasarım Seti II, HNO_3 ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	3594.87	399.43	3.06	0.077
Lineer	3	2260.55	753.52	5.77	0.026
A	1	80.90	80.90	0.62	0.457
B	1	282.98	282.98	2.17	0.184
C	1	1896.66	1896.66	14.53	0.007
Kare	3	916.35	305.45	2.34	0.160
A×A	1	59.64	59.64	0.46	0.521
B×B	1	16.99	16.99	0.13	0.729
C×C	1	869.64	869.64	6.66	0.036
2'li Etkileşimler	3	417.98	139.33	1.07	0.422
A×B	1	37.45	37.45	0.29	0.609
A×C	1	5.71	5.71	0.04	0.840
B×C	1	374.81	374.81	2.87	0.134
Hata	7	913.64	130.52		
Lack-of-Fit	3	645.05	215.02	3.20	0.145
Pure Error	4	268.58	67.15		
Toplam	16	4508.51			

Kodlanmamış değerler cinsinden % Mg giderimine faktör etkilerini açıklayan regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \% \text{ Mg giderimi} = & 62.3 - 5.81 A - 240 B + 2.21 C + 0.307 A^{\times}A + 89 B^{\times}B - 0.02299 C^{\times}C \\ & + 5.8 A^{\times}B + 0.0137 A^{\times}C + 2.58 B^{\times}C \end{aligned} \quad (4.13)$$



Şekil 4.20 Deneysel Tasarım Seti II, HNO_3 deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

Tasarlanan matris, deney sonuçları ile tamamlanmış ve model oluşturulmuştur (Çizelge 4.32). Model R^2 değeri 0.6500 ve $p>0.05$ olduğundan anlamlı değildir. Şekil 4.21 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.21a) flor giderimi asit derişimi ve katı/sıvı oranı etkili parametreler olamamıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.21b) giderim üzerinde asit derişiminden daha çok etkilenmiştir. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.21c) giderim üzerinde katı/sıvı oranı artıkça azalmaktadır ve sıcaklığın artmasıyla artmaktadır.

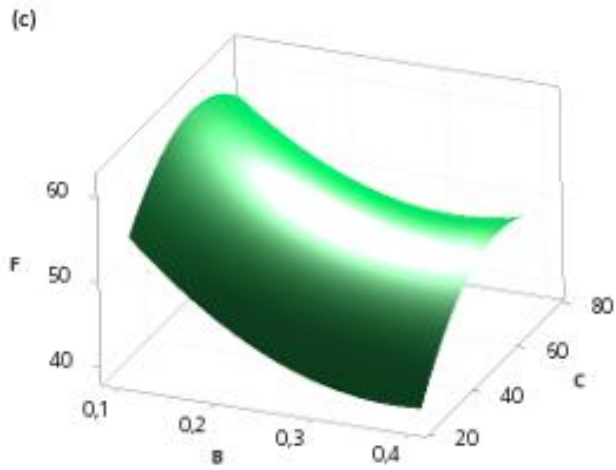
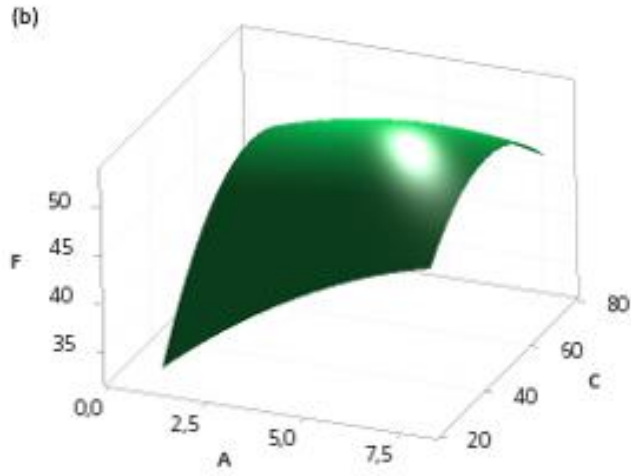
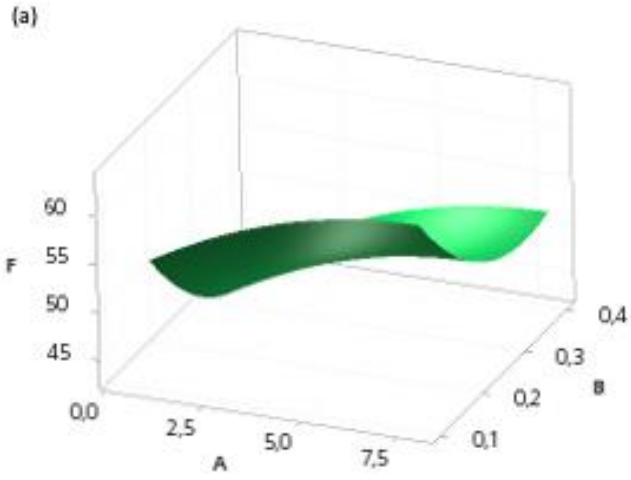
Çizelge 4.32 Deneysel Tasarım Seti II, HNO_3 ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	776.92	86.325	1.44	0.321
Lineer	3	493.43	164.478	2.75	0.122
A	1	132.44	132.438	2.22	0.180
B	1	273.55	273.546	4.58	0.070
C	1	87.45	87.450	1.46	0.266
Kare	3	228.29	76.096	1.27	0.355
A ^x A	1	17.73	17.734	0.30	0.603
B ^x B	1	87.56	87.562	1.47	0.265
C ^x C	1	132.62	132.620	2.22	0.180
2'li Etkileşimler	3	55.20	18.401	0.31	0.819
A ^x B	1	0.00	0.000	0.00	1.000
A ^x C	1	45.90	45.901	0.77	0.410
B ^x C	1	9.30	9.303	0.16	0.705
Hata	7	418.26	59.752		
Lack-of-Fit	3	154.03	51.342	0.78	0.565
Pure Error	4	264.24	66.059		
Toplam	16	1195.19			

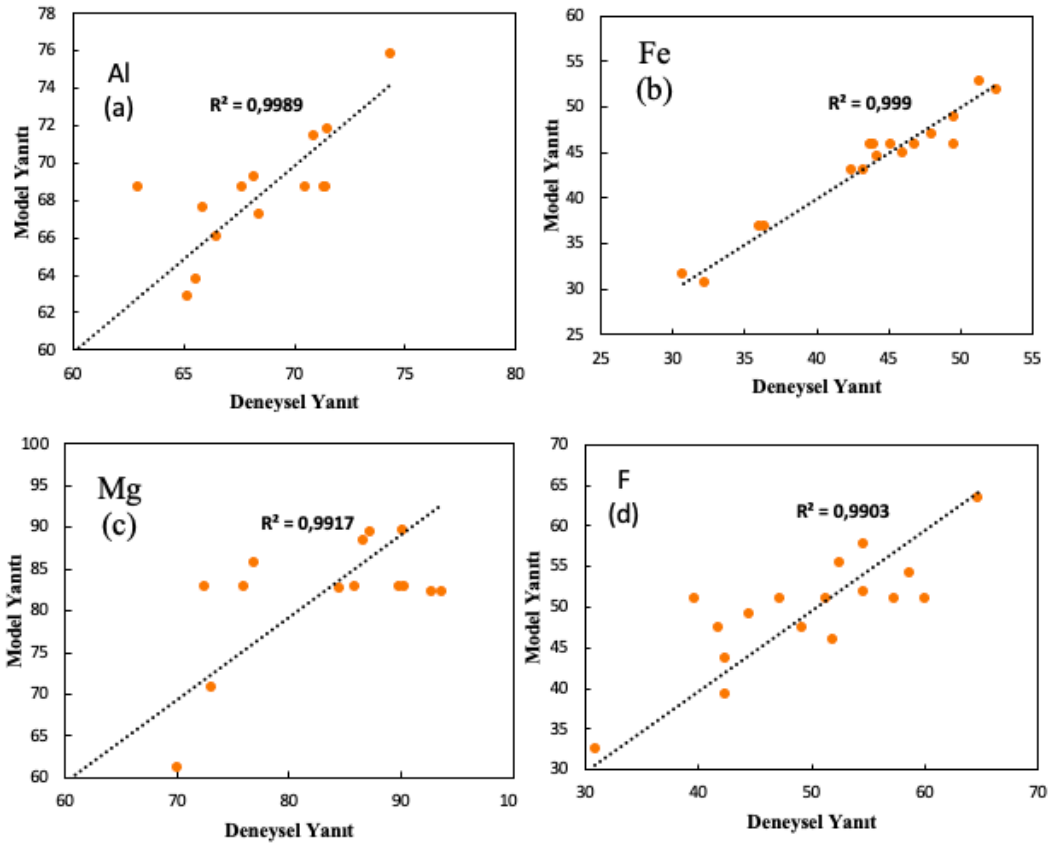
Kodlanmamış değerler cinsinden regresyon eşitliği;

$$\begin{aligned} \% \text{ F giderimi} = & 32.2 + 4.61 A - 161 B + 1.103 C - 0.168 A^x A + 203 B^x B \\ & - 0.00898 C^x C + 0.00 A^x B - 0.0387 A^x C + 0.41 B^x C \end{aligned} \quad (4.14)$$

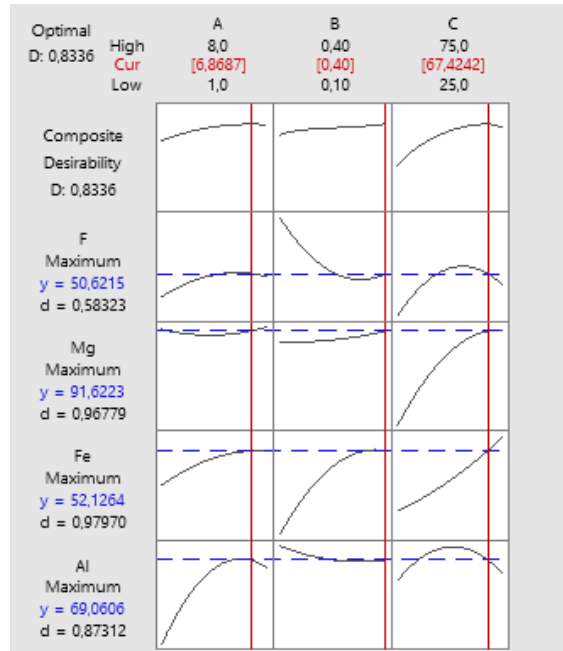
Nitrik asit ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek giderim %93 oranında Mg ve %74 oranında Al gideriminde olmuştur.



Şekil 4.21 Deneysel Tasarım Seti II, HNO_3 deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı



Şekil 4.22 Deneyel Tasarım Seti II, HNO_3 deney setinde % olarak a) Al, b) Fe, c) Mg ve d) F giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiği



Şekil 4.23 Deney Tasarım Seti II, HNO_3 deney seti için istenebilirlik yaklaşımıyla elde edilen optimum fosfojips saflaştırma çalışma noktaları

Perklorik Asit ile saflaştırma

Fosfojipsden perklorik asit kullanılarak % Al, Fe, Mg ve F giderimi için Box-Behnken Tasarımı kullanarak oluşturulan deney matrisi, faktör ve seviyeleri;

Çizelge 4.33 Deneysel Tasarım Seti II, HClO₄ deney seti gerçek değerler cinsinden deneysel tasarım matrisi ve elde edilen % giderim değerleri

Deney No	HClO ₄ Derişimi	k/s Oranı	Sıcaklık	% Giderim			
				Al	Fe	Mg	F
1	4.5	0.1	75	71.2	44.69	79.11	51.19
2	4.5	0.4	25	43.18	42.37	36.12	45.08
3	1	0.25	25	25.31	34.54	39.99	28.14
4	8	0.1	50	66.18	28.81	73.43	43.05
5	8	0.25	75	70.06	53.79	81.07	45.08
6	8	0.4	50	63.97	43.42	25.66	48.47
7	4.5	0.25	50	61.19	33.76	57.82	32.2
8	4.5	0.4	75	69.72	18.84	83.86	47.8
9	4.5	0.25	50	62.64	40.25	56.16	41.02
10	1	0.1	50	64.52	41.25	74.95	46.44
11	4.5	0.25	50	66.08	44.19	63.44	43.73
12	1	0.25	75	68.33	52.22	88	49.83
13	4.5	0.25	50	68.04	46.63	61.75	51.86
14	4.5	0.1	25	59.72	30.1	40.31	46.44
15	4.5	0.25	50	64.62	40.57	60.09	38.31
16	8	0.25	25	55.09	44.7	64.29	44.41
17	1	0.4	50	43.3	43.02	74.31	49.15

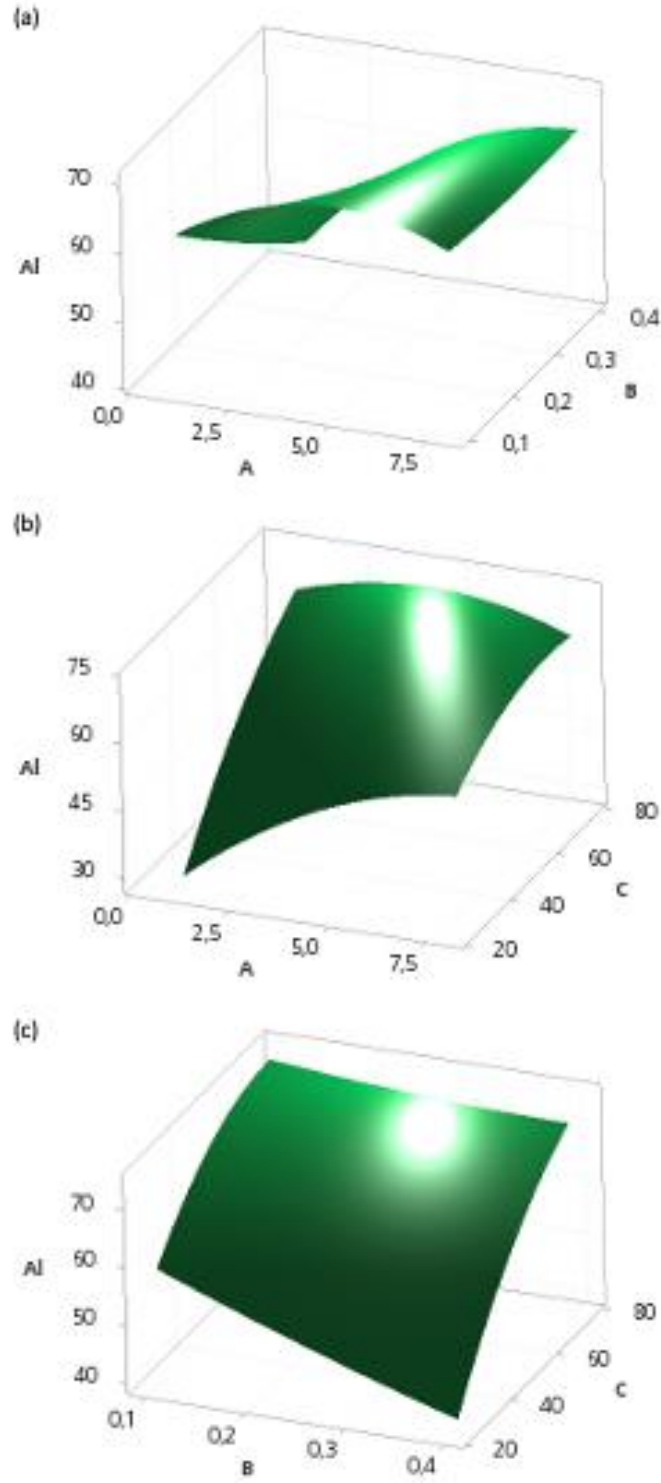
Perklorik asit kullanılarak fosfojipsden ağır metal gideriminde faktörlerin etkisi incelenmiş ve faktörlerin istatistiksel analizi sonucunda model oluşturulmuştur (Çizelge 4.34). Model R² değeri 0.9608 ve p<0.05 olduğundan anlamlıdır. Şekil 4.22 incelendiğinde, sıcaklık sabitken (Şekil 4.22a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı alüminyum giderimi üzerinde çok etkili olmamıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.22b) asit derişimi ve sıcaklık arttıkça giderim artmıştır. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.22c) ise sıcaklık artarken giderim artarken, katı/sıvı oranı arttıkça giderim azalmıştır.

Çizelge 4.34 Deneysel Tasarım Seti II, HClO₄ ile Al giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	2291.53	254.61	19.06	0.000
Lineer	3	1729.35	576.45	43.16	0.000
A	1	362.34	362.34	27.13	0.001
B	1	214.76	214.76	16.08	0.005
C	1	1152.24	1152.24	86.26	0.000
Kare	3	218.44	72.81	5.45	0.030
A^xA	1	133.91	133.91	10.03	0.016
B^xB	1	1.61	1.61	0.12	0.739
C^xC	1	73.46	73.46	5.50	0.051
2'li Etkileşimler	3	343.75	114.58	8.58	0.010
A^xB	1	90.35	90.35	6.76	0.035
A^xC	1	196.70	196.70	14.73	0.006
B^xC	1	56.70	56.70	4.24	0.078
Hata	7	93.50	13.36		
Lack-of-Fit	3	64.04	21.35	2.90	0.165
Pure Error	4	29.46	7.36		
Toplam	16	2385.03			

Kodlanmamış değerler cinsinden regresyon eşitliği;

$$\% \text{ Al giderimi} = 20.9 + 7.81 A - 139.2 B + 1.258 C - 0.460 A^x A + 27.5 B^x B - 0.00668 C^x C + 9.05 A^x B - 0.0801 A^x C + 1.004 B^x C \quad (4.15)$$

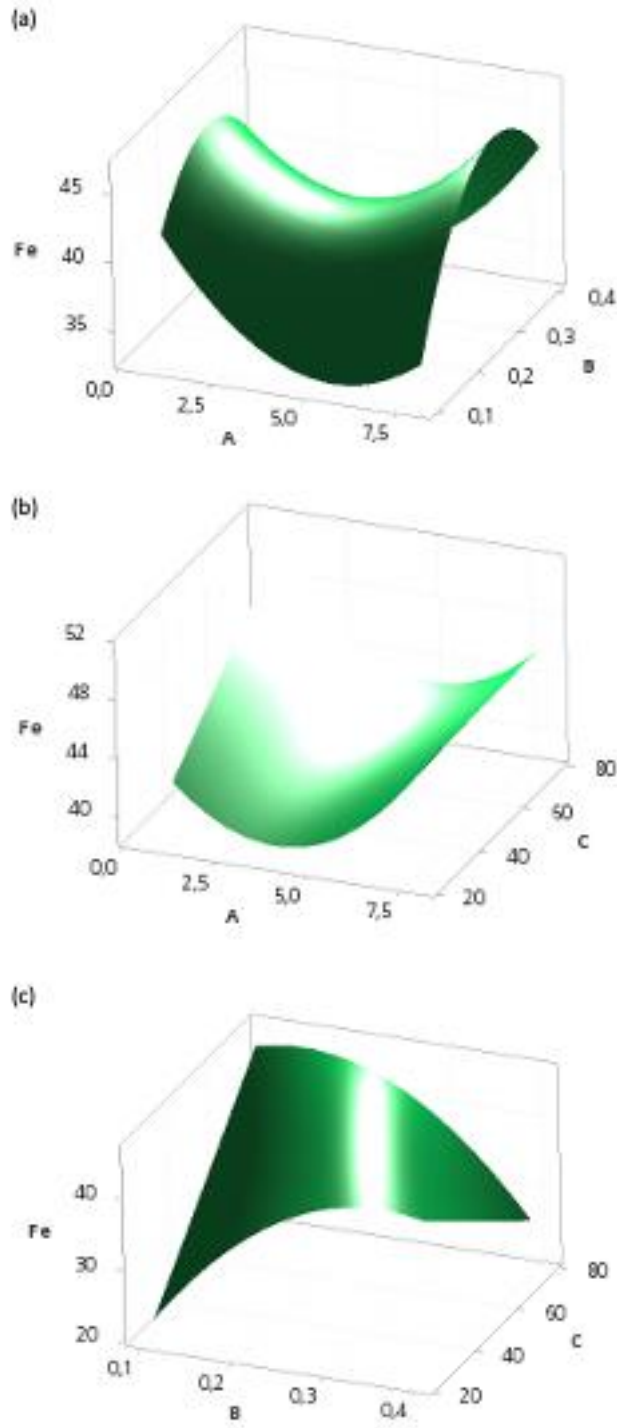


Şekil 4.24 Deneysel Tasarım Seti II, HClO_4 deney setinde % Al giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

Box-Behnken Tasarımı kullanarak Fe giderimi üzerine faktörlerin etkisi incelenmiş ve faktörlerin istatistiksel analizi sonucunda model oluşturulmuştur (Çizelge 4.35). Model R^2 değeri 0.6394 ve $p>0.05$ olduğundan model anlamlı değildir ve geçerli regresyon modeli oluşturulamamıştır. Şekil 4.23 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.23a) demir giderimi asit derişimi ile azalırken, katı/sıvı oranı ile artmıştır.

Çizelge 4.35 Deneysel Tasarım Seti II, $HClO_4$ ile Fe giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	775.38	86.153	1.38	0.343
Lineer	3	40.73	13.577	0.22	0.881
A	1	0.01	0.012	0.00	0.989
B	1	0.98	0.980	0.02	0.904
C	1	39.74	39.739	0.64	0.451
Kare	3	311.70	103.900	1.66	0.260
A×A	1	112.92	112.924	1.81	0.221
B×B	1	214.28	214.275	3.43	0.106
C×C	1	0.01	0.012	0.00	0.989
2'li Etkileşimler	3	422.95	140.982	2.26	0.169
A×B	1	41.22	41.216	0.66	0.443
A×C	1	18.45	18.447	0.30	0.604
B×C	1	363.28	363.284	5.82	0.047
Hata	7	437.23	62.462		
Lack-of-Fit	3	342.23	114.076	4.80	0.082
Pure Error	4	95.01	23.752		
Toplam	16	1212.61			



Şekil 4.25 Deneysel Tasarım Seti II, HClO_4 deney setinde % Fe giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

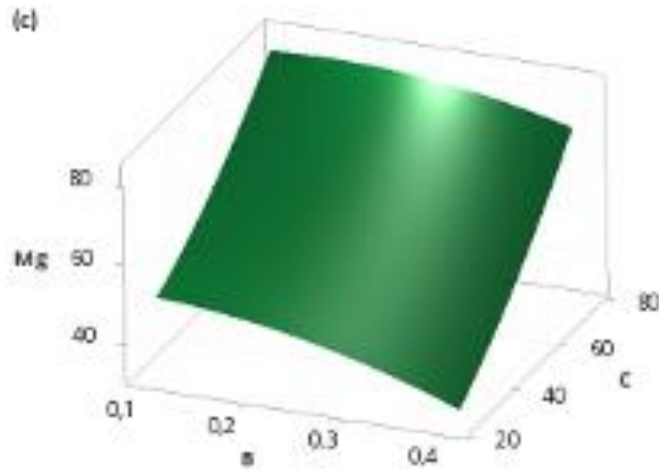
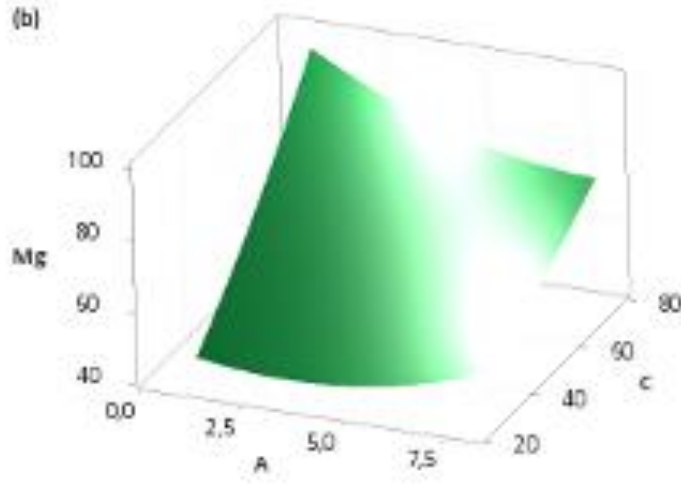
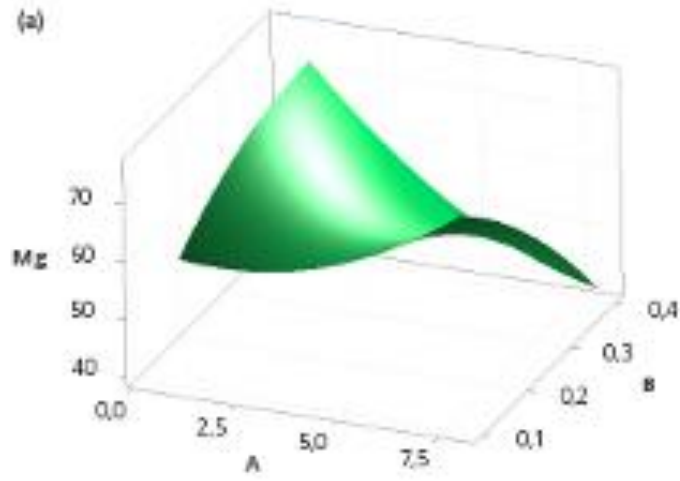
Fosfojipsden perklorik asit kullanılarak magnezyum giderimi üzerine Box-Behnken Tasarımı kullanarak faktörlerin etkisi incelenmiş ve faktörlerin istatistiksel analizi ile model oluşturulmuştur (Çizelge 4.36). Model R^2 değeri 0.8170 ancak $p>0.05$ olduğundan anlamlı değildir. Şekil 4.24 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.24a) magnezyum giderimi katı/sıvı oranı arttıkça azalmıştır. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.24b) ve sabit asit derişiminde (Şekil 4.24c) giderim üzerinde sıcaklığın daha etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.36 Deneysel Tasarım Seti II, HClO_4 ile Mg giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	4302.26	478.03	3.47	0.057
Lineer	3	3283.28	1094.43	7.95	0.012
A	1	134.48	134.48	0.98	0.356
B	1	286.20	286.20	2.08	0.192
C	1	2862.60	2862.60	20.80	0.003
Kare	3	199.87	66.62	0.48	0.704
AxA	1	121.03	121.03	0.88	0.380
BxB	1	41.14	41.14	0.30	0.602
CxC	1	41.09	41.09	0.30	0.602
2'li Etkileşimler	3	819.12	273.04	1.98	0.205
AxB	1	555.31	555.31	4.03	0.085
AxC	1	243.83	243.83	1.77	0.225
BxC	1	19.98	19.98	0.15	0.714
Hata	7	963.39	137.63		
Lack-of-Fit	3	929.10	309.70	36.12	0.002
Pure Error	4	34.29	8.57		
Toplam	16	5265.65			

Faktörlerin kodlanmamış değerleri cinsinden regresyon eşitliği aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$\% \text{ Mg giderimi} = 12.1 + 4.96 A + 101 B + 0.51 C + 0.438 A^x A - 139 B^x B + 0.00500 C^x C - 22.4 A^x B - 0.0892 A^x C + 0.60 B^x C \quad (4.16)$$

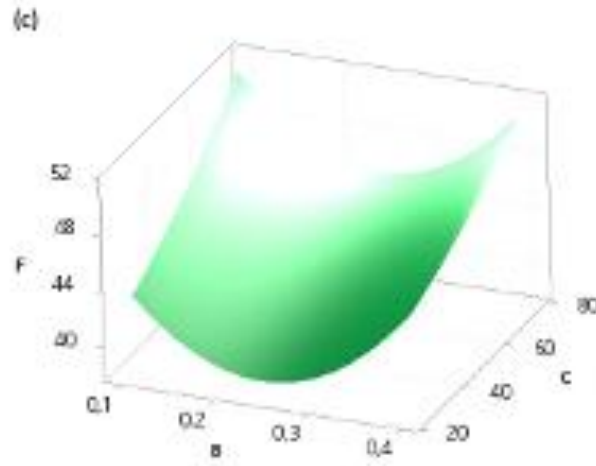
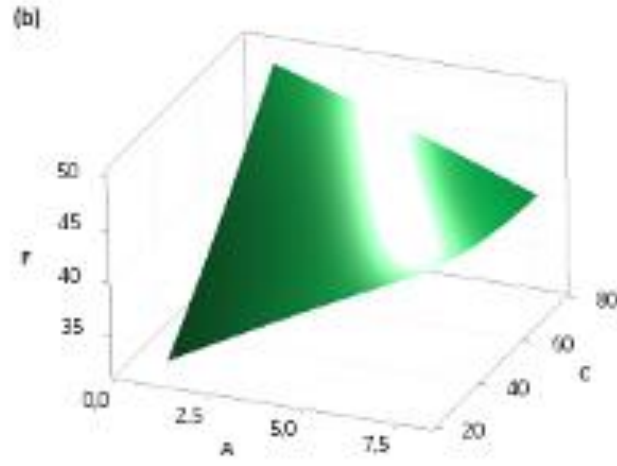
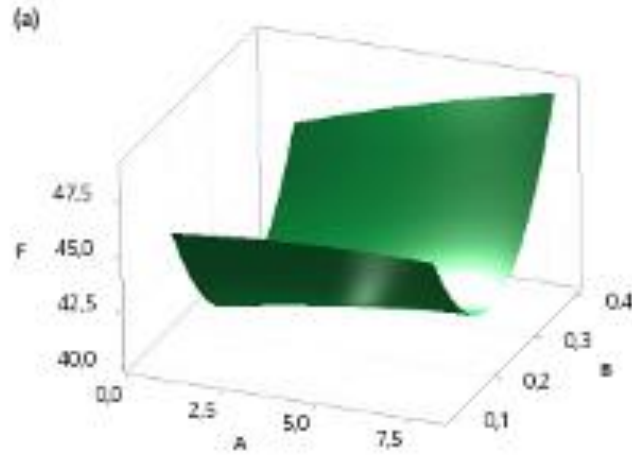


Şekil 4.26 Deneysel Tasarım Seti II, HClO_4 deney setinde % Mg giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

Box-Behnken Tasarımı kullanarak fosfojipsden flor giderimi üzerine faktörlerin etkisi ve faktörlerin istatistiksel analizi ile model oluşturulmuştur (Çizelge 4.37). Model R^2 değeri 0.5602 ve $p>0.05$ olduğundan anlamlı değildir ve geçerli regresyon modeli oluşturulamamıştır. Şekil 4.25 incelendiğinde, sıcaklık sabit tutulduğunda (Şekil 4.25a) flor giderimi asit derişiminden daha çok katı/sıvı oranından etkilenmiştir. Sabit katı/sıvı oranında (Şekil 4.25b) giderim üzerinde asit derişiminden daha çok etkilenmiştir. Sabit asit derişiminde (Şekil 4.25c) giderim üzerinde katı/sıvı oranı artıkça azalmaktadır ve sıcaklığın artmasıyla artmaktadır.

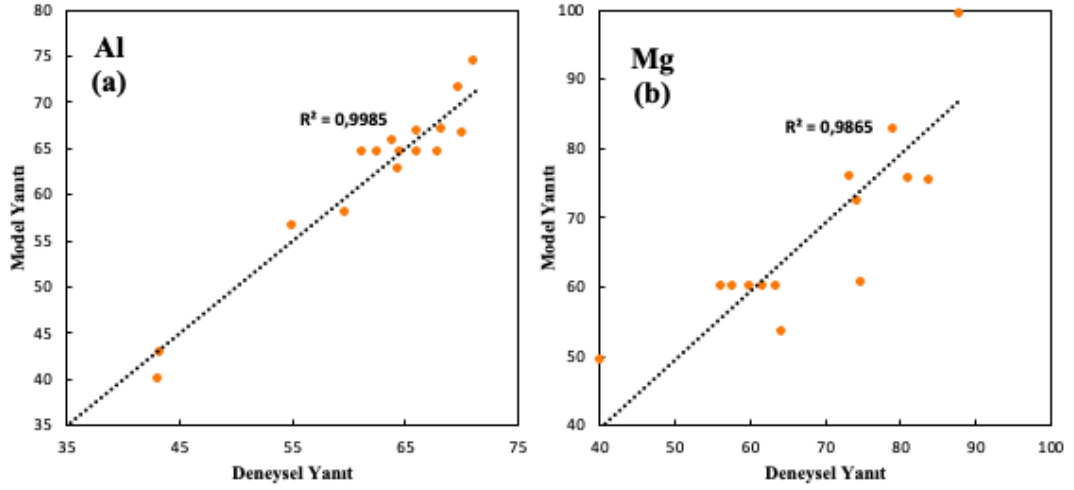
Çizelge 4.37 Deneysel Tasarım Seti II, $HClO_4$ ile F giderimi için oluşturulan modelin ANOVA analizi sonuçları

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	366.788	40.754	0.99	0.517
Lineer	3	119.594	39.865	0.97	0.459
A	1	6.938	6.938	0.17	0.694
B	1	1.428	1.428	0.03	0.857
C	1	111.229	111.229	2.70	0.144
Kare	3	133.867	44.622	1.08	0.416
A×A	1	0.176	0.176	0.00	0.950
B×B	1	130.069	130.069	3.16	0.119
C×C	1	1.754	1.754	0.04	0.842
2'li Etkileşimler	3	113.326	37.775	0.92	0.480
A×B	1	1.836	1.836	0.04	0.839
A×C	1	110.460	110.460	2.68	0.145
B×C	1	1.030	1.030	0.03	0.879
Hata	7	288.002	41.143		
Lack-of-Fit	3	78.832	26.277	0.50	0.701
Pure Error	4	209.170	52.293		
Toplam	16	654.790			

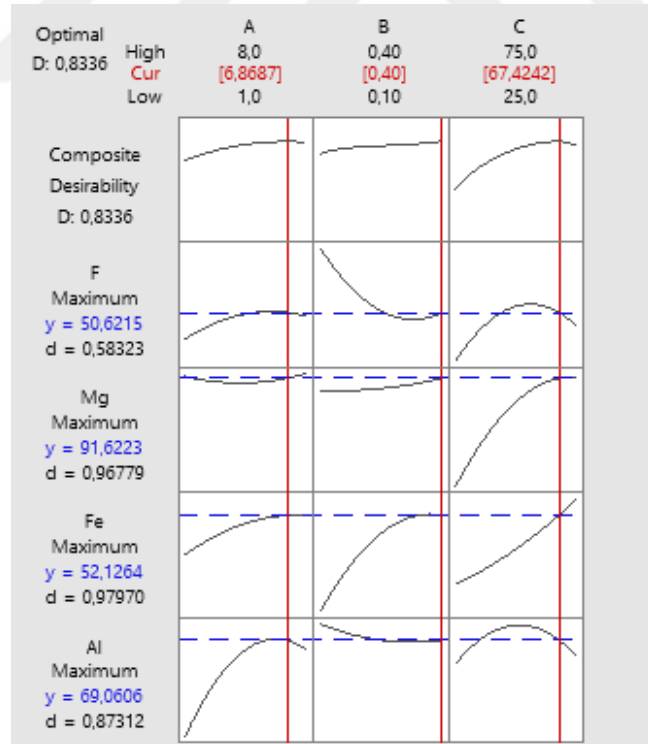


Şekil 4.27 Deneysel Tasarım Seti II, HClO_4 deney setinde % F giderimine a) asit derişimi ve katı/sıvı oranı (sabit sıcaklık; 50°C) b) asit derişimi ve sıcaklık (sabit k/s oranı; 0.25), c) katı/sıvı oranı ve sıcaklık (sabit asit derişimi; 4,5M) etkilerinin yanıt yüzey grafiğı

Perklorik asit ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek giderim %88 oranında Mg ve %71 oranında Al gideriminde olmuştur.



Şekil 4.28 Deneyel Tasarım Seti II, HClO₄ deney setinde % olarak a) Al ve b)Mg giderimlerinin tahmini değerlerine karşı gerçek değerlerinin grafiği



Şekil 4.29 Deney Tasarım Seti II, HClO₄ Deney Seti için program tarafından verilen optimum çalışma noktaları

Deneyisel Tasarım Seti II kapsamında, fosfojipsin kimyasal olarak saflaştırılması için sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3) ve perklorik asit ($HClO_4$) kullanılmıştır. Çalışmanın amacı nihai ürün içerisinde safsızlık yaratan metallerin giderimidir. Asit derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcak etkisi incelenerek %F, %Al, %Fe ve %Mg giderimleri incelenmiştir. Elde edilen en yüksek giderimler Çizelge 4.38’de yer almaktadır.

Çizelge 4.38 Deneyisel Tasarım Seti II deney sonuçları

Takip edilen giderim, %	H_2SO_4	HCl	HNO_3	$HClO_4$
Al	93.36	73.42	74.35	71.20
Fe	70.66	50.89	52.57	53.79
Mg	83.39	70.99	93.71	88.00
F	85.83	62.71	64.75	51.86

En yüksek Al giderimi %93, Fe giderimi % 70 ve F giderimi %85 oranında H_2SO_4 deney setinde elde edilmiştir. En yüksek Mg giderimi %93 değerinde HNO_3 deney setinde gerçekleşmiştir.

4.3.3 Optimum koşullarda saflaştırma sonuçları

Deney Tasarım Seti II deney sonuçlarının Minitab programında analizi sonucu her asit için elde edilen optimum faktör seviyeleri diğer bir ifadeyle saflaştırma koşulları Çizelge 4.39’de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.39 Deney Tasarım Seti II deney sonuçlarına göre elde edilen optimum çalışma koşulları

Kullanılan Asit	Asit Derişimi, M	Katı/Sıvı oranı	Sıcaklık, °C
H_2SO_4	8	1/10	75
HNO_3	6.87	2/5	67.5
HCl	8	2/5	75
$HClO_4$	1	1/10	75

Çizelge 4.39’de verilen koşulların deneysel doğrulaması çalışmaları 150 rpm karıştırma hızında ve 45 dk boyunca 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.40’da yer almaktadır. En yüksek giderim değerleri Al, Fe, Mg ve F için sırasıyla %94, 68, 91 ve 60 oranlarıyla sülfürik asit deney setinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.40 Optimum koşullar sonucu elde edilen % safsızlık giderim değerleri

Asit Türü	% Giderim			
	Al	Fe	Mg	F
H₂SO₄	93.60	68.53	90.51	60.08
HNO₃	72.25	45.79	73.51	47.35
HCl	73.16	56.38	79.84	51.59
HClO₄	73.77	58.27	76.54	58.17

Optimum deney setinde Çizelge 4.40’ta fosfojipsin takip edilen metaller için saflaştırılma yüzdesi yer almaktadır. Bu deney setinde saflaştırma esnasında kullanılan asitler de analizlenmiştir. Her element için analiz sonuçları Çizelge 4.41 ile 4.44’de yer almaktadır.

Çizelge 4.41 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde Al derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi

Uygulanan Asit	PG, ppm	Filtratta kalan, ppm	Süzüntüye geçen, ppm
H₂SO₄	576.73	36.92	516.42
HNO₃	576.73	160.03	420.05
HCl	576.73	154.80	389.35
HClO₄	576.73	151.26	384.47

Çizelge 4.42 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde Fe derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi

Uygulanan Asit	PG, ppm	Filtratta kalan, ppm	Süzüntüye geçen, ppm
H ₂ SO ₄	148.81	46.83	118.94
HNO ₃	148.81	80.67	84.17
HCl	148.81	64.91	83.76
HClO ₄	148.81	62.09	77.78

Çizelge 4.43 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde Mg derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi

Uygulanan Asit	PG, ppm	Filtratta kalan, ppm	Süzüntüye geçen, ppm
H ₂ SO ₄	36.13	3.43	40.49
HNO ₃	36.13	9.57	29.26
HCl	36.13	7.28	29.60
HClO ₄	36.13	8.48	28.66

Çizelge 4.44 Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde F derişiminin asit türü ile mobilitesi ve farklı fazlardaki derişimi

Uygulanan Asit	PG, ppm	Filtratta kalan, ppm
H ₂ SO ₄	15.7	6.3
HNO ₃	15.7	8.3
HCl	15.7	7.6
HClO ₄	15.7	6.6

Flor gideriminin incelendiğı deney setinde analiz belirteci tükendiğı için asitlerdeki flor analizi gerçekleştirelememiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde deney tasarımında hedeflenen fosfojips içerisinde bulunan safsızıkların tuzları sıvı faza geçerek, fosfojipsin saflaştırılması amacının gerçekleştiğı görülmektedir.



Şekil 4.30 Fosfojipsin optimum koşullarda (8 M H₂SO₄ derişimi, k/s=1/10, T=75°C) saflaştırma öncesi ve sonrasına ait fotoğraflar

Moalla vd. (2018) yaptığı çalışmada fosfojipsin alçı yapımında kullanımı için saflaştırılması üzerinde çalışmıştır. Proses optimizasyonu için Tam Faktöriyel Tasarım (Full Factorial Design) kullanılmıştır. Sıcaklık, sülfürik asit hacmi ve fosfojips miktarının % P₂O₅, % F, toplam organik karbon ve pH üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışma sonrasında optimum çalışma koşulları 60°C, asit hacmi 3L ve fosfojips miktarı 1 kg ve pH 6.2 olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında %60 P₂O₅, %95 Flor ve %98 oranında toplam organik karbon giderimi sağlanmıştır. Fosfojipsden üretilen alçı ile doğal jipsden üretilen alçının benzer özellikler gösterdiği bulunmuştur.

Aliedeh, 2018 çalışmasında partikül boyutu, asit derişimi, yıkama sayısının 2⁴ tam faktöriyel tasarım ile P₂O₅ giderimine etkisini incelemiştir. Çalışmada sülfürik ve nitrik asit kullanılmıştır. Sülfürik asit için optimum koşul 0.15 g PG/g ve 3 yıkama; nitrik asit için 0.4 g PG/g ve 3 yıkama olarak bulunmuştur. Faktöriyel tasarım, ana etkilerin önemi hakkında daha fazla fikir edinilmesine ve girdi parametreleri arasındaki etkileşim etkilerini ortaya çıkarmıştır.

Kandil vd. 2017 yılında yaptıkları çalışmada, fosfojips atığından amonyum sülfat üretimini araştırmışlardır. İki aşamalı olarak planlanan deney setinde ön işlemler ile fosfojipsin saflaştırılması gerçekleştirildikten sonra amonyum sülfat üretimine geçilmiştir. 150 rpm’de 200 mesh parçacık boyutuna getirilen fosfojipsin saflaştırılması için derişim, temas süresi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Optimum koşul olarak 8M sülfürik asit derişimi, 1/4 katı/sıvı oranı 30 dakika temas süresinde 80°C olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen saflaştırmada % 98.67 P₂O₅, %93.22 Al₂O₃, %80.32 Fe₂O₃ ve % 99.12 Flor giderimi gerçekleştirilmiştir.

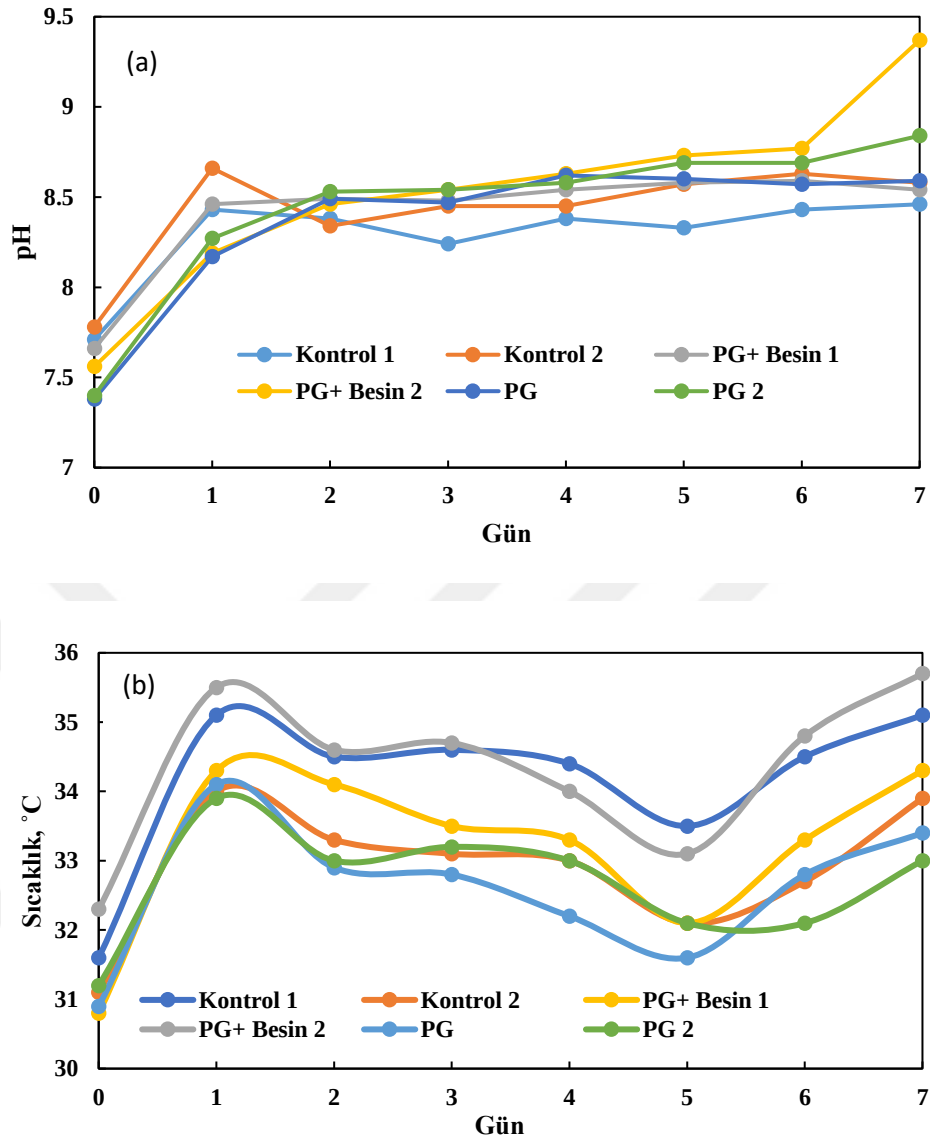
4.4 Biyolojik Yöntemle Saflaştırma Sonuçları

Son yıllarda atık suların arıtılmasında biyolojik sistemler ile fitoremediyasyona olan ilgi giderek artmıştır. Bu sistemler pek çok bitki türü ve mikroorganizmanın dahil olduğu düşük maliyetli ve sürdürülebilir sistemler olarak bilinmektedirler.

Doğal arıtım tekniklerinden olan bitkisel arıtımın en yaygın kullanılan su makrofitlerinden *Lemna minor* (su mercimeği), *Pistia stratiotes* (su marulu) ve *Salvina natans* ağır metal gideriminde yüksek performans göstermeleri ve geniş pH aralıklarında yaşayabildikleri için bu çalışmada tercih edilmiştir.

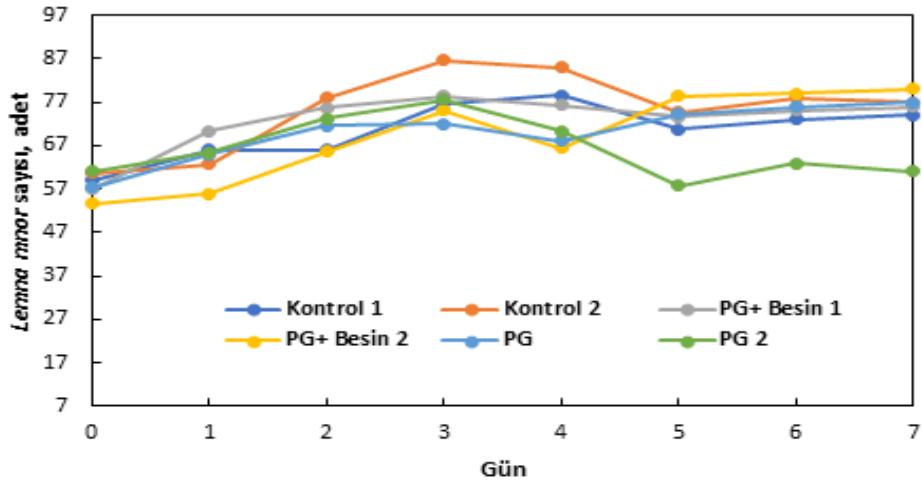
4.4.1 Lemna minor sonuçları

Lemna minor ile fosfojipsten ağır metal giderimini incelemek için tasarlanan deney düzeneğindeki akvaryumlar 2 litrelik hacimde 2 tekrarlı olarak, 3 farklı koşulda hazırlanmıştır. *Lemna minor* kullanılarak akvaryumlarda yürütülen deneylere Ekim 2020 içerisinde Toros Tarım Mersin Fabrika Sahası içerisinde bulunan ARGE serası içerisinde başlanmıştır. Şekil 4.31’de zaman ile pH ve sıcaklık değişimi değerleri verilmiştir.



Şekil 4.31 *Lemna minor* deneylerinde zamanla (a) pH ve (b) sıcaklık (°C) değişimi

Lemna minor genel olarak durgun sularda bulunan, çevre şartlarına karşı geniş toleransa (pH 3.5-7.5, sıcaklık 1-32°C gibi) sahip olan ve aynı zamanda çabuk üreyen bir su bitkisi (Saygıdeğer vd. 2005) olması sebebiyle tercih edilmektedir. Şekil 4.31’de yer alan pH ve sıcaklık değerleri incelendiğinde, 1. günün sonunda pH 8-8.5 aralığına gelmiş ve genel olarak bu değerlerde devam etmiştir. Sıcaklık değerleri ise stabil kalmamış 31-36 °C arasında değişmiştir.



Şekil 4.32 Akvaryumlardaki *Lemna minor* sayısının zamanla değişimi

Yedi günlük çalışma boyunca her gün su mercimekleri sayılarak oluşturulan zamanla *Lemna minor* sayısındaki değişim grafiği Şekil 4.32’de yer almaktadır. 3. günün sonunda en yüksek sayıya ulaşılmıştır. Uysan ve Taner ise kadmiyum iyonlarının *Lemna minor* büyümesi hızına etkisini araştırmışlardır. Cd (II) iyonlarının *Lemna minor*’ün büyüme hızına etkisi, sulu ortamda başlangıç pH’ı (4.5-8), sıcaklık (15-35°C) ve farklı kadmiyum konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Çalışma sonucunda *Lemna minor* için optimum büyüme 0.5 ppm Cd derişiminde 25°C olarak verilmiştir. Büyüme hızının 34-35°C’den sonra düştüğü belirtilmiştir. Ayrıca Cd derişimi arttıkça büyüme hızı azalmıştır.

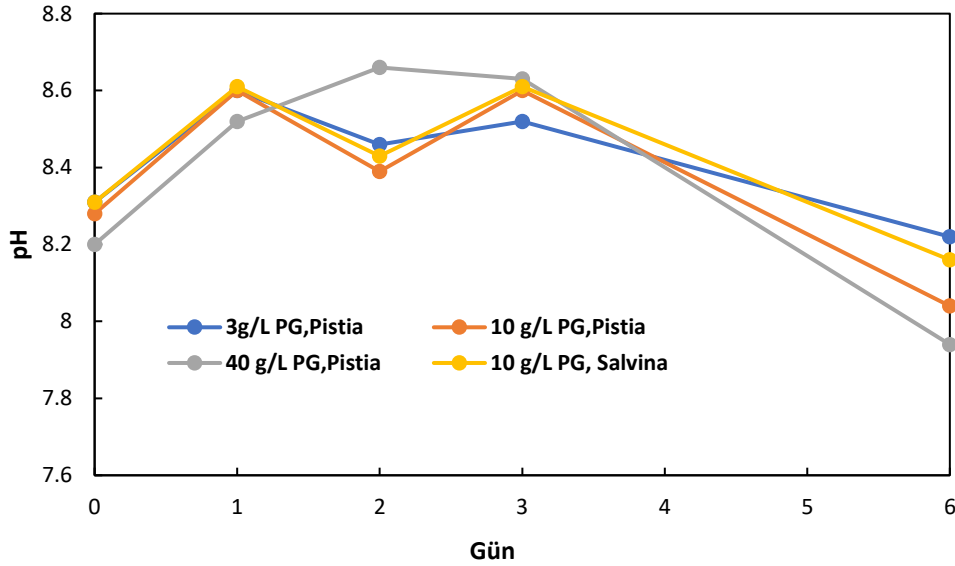
Lemna minor geniş bir pH aralığında çalışabilse de pH 9 olduğunda büyümesi tamamen durmaktadır (Sasmaz vd. 2015). 5. Günde lemna sayılarında artış azalmaya başladığında ortam pH’ı kontrol edildiğinde değerlerin 8.5 üzerinde olduğu görülmektedir.

Deneyler kapalı bir ortamda gerçekleşmesine rağmen mevsimsel olarak akvaryum içerisindeki sıcaklığın çok yükselmesi, pH değerlerinin 8.5-9’u bulması nedeniyle ortamda 4. günden itibaren yosunlaşma başlamıştır. Yosunlaşma nedenleri araştırılırken beslenen gübre içerisindeki fosfatın da yosun oluşumunu desteklediği belirlenmiştir. Yosunlaşma ile yaprak sayılarındaki düşüş Şekil 4.10’de görülmektedir. *Lemna minor*

yosun ve fosfojips akvaryum içerisinde öbikleştiği için birbirinden ayıramamış ve ağır metal analizleri gerçekleştirilememiştir.

4.4.2 Pistia stratiotes ve Salvinia natans sonuçları

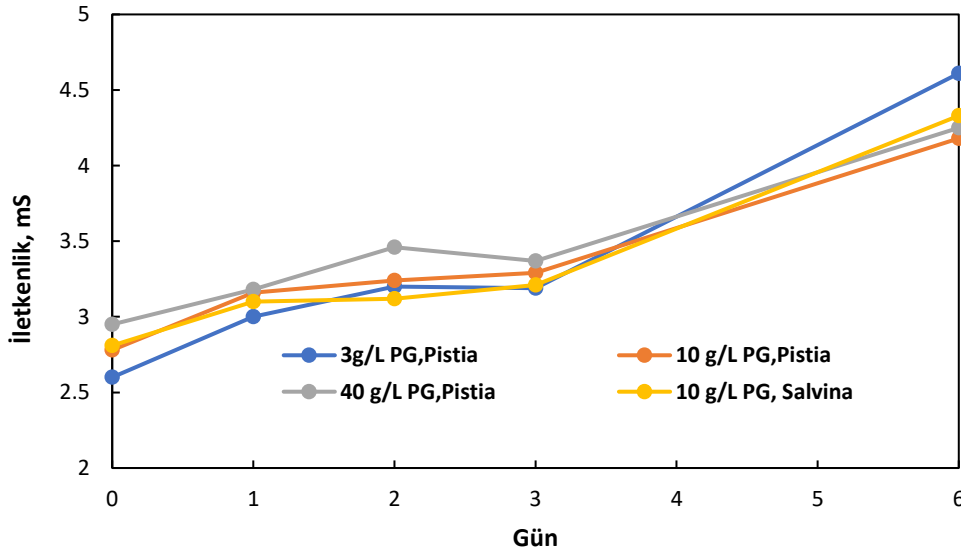
Fosfojipsin biyolojik olarak saflaştırılması deneylerinde *Lemna minor* küçük yapraklı olması nedeniyle ortamdaki alınmasında yaşanan zorluklar nedeniyle daha geniş yapraklı olan *Pistia stratiotes* ve *Salvinia natans* kullanılmıştır. Deney Seti II tekrarlı olarak 10g/L fosfojips içeren ortama eşit miktarlarda (adet) konulduktan sonra plastik küvetlerde gerçekleştirilmiştir ve iki tür için ağır metal giderimine etkisi incelenmiştir. Başlangıçtan itibaren her 24 saatte bir ortam pH ve iletkenliği takip edilmiştir. Ayrıca her gün ortamdaki 5ml su numunesi alınarak ICP-OES cihazında analizlenmiştir. 6.gün deney ortamında yosunlaşma başlangıcı görüldüğü için deney sonlandırılmıştır. Deney sonunda fosfojips ve su bitkileri ortamdaki ayrılarak kurutulmuş ve ICP-OES cihazında analizlenmiştir.



Şekil 4.33 *Pistia stratiotes* ve *Salvinia natans* deneylerinde zamanla pH değişimi

Pistia stratiotes ve *Salvinia natans* deneyleri Toros Tarım Mersin Fabrika Sahası içerisinde bulunan ARGE serası içerisinde sıcaklık kontrollü olarak başlanmıştır. Bu yüzden de ayrıca sıcaklık takibi yapılmamıştır. Şekil 4.33 ve 34’de zaman ile pH ve

iletkenlik değerleri yer almaktadır. İki değer de fosfojips miktarı ve türden bağımsız olarak paralel değişimler göstermiştir. Akvaryumlardan alınan su numunelerinin analiz sonuçları incelendiğinde zamanla spesifik değişim gözlenmemiş ve ağır metal içerikleri kalibrasyon değerlerinin altında kalmıştır. Çalışma sonrasında analizlenen bitki ve fosfojips sonuçları incelendiğinde, *Pistia stratiotes* setinde PG'den %66 Cd, %46 Cr, %59 Mn ve *Salvinia natans* ile %64 Cd, %37 Cr, %34 Mn giderimi sağlanmıştır. Aynı zamanda bitkilerin bünyesine aldığı değerler incelendiğinde; alimünyum için 3 g/L, 10 g/L ve 40 g/L fosfojips içeren *Pistia stratiotes* setinde sırasıyla 7, 9 ve 14 kat, 10 g/L fosfojips içeren *Salvinia natans* setinde 8 kat olmuştur. Kadmiyum sonuçları incelendiğinde *Pistia stratiotes* setinde fosfojips miktarından bağımsız 3 set için de 7 kat, *Salvinia natans* setinde 3 kat olmuştur. Sodyum sülfat üretiminde kullanılacak PG'nin biyolojik yöntemle saflaştırılması amacıyla *Pistia* türü ile devam etmeye karar verilmiştir.

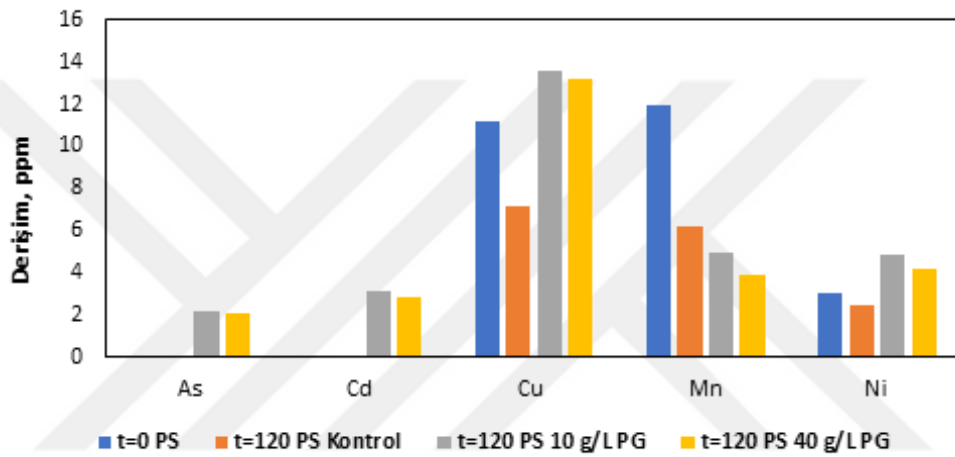


Şekil 4.34 *Pistia stratiotes* ve *Salvinia natans* deneylerinde zamanla iletkenlik (mS) değişimi

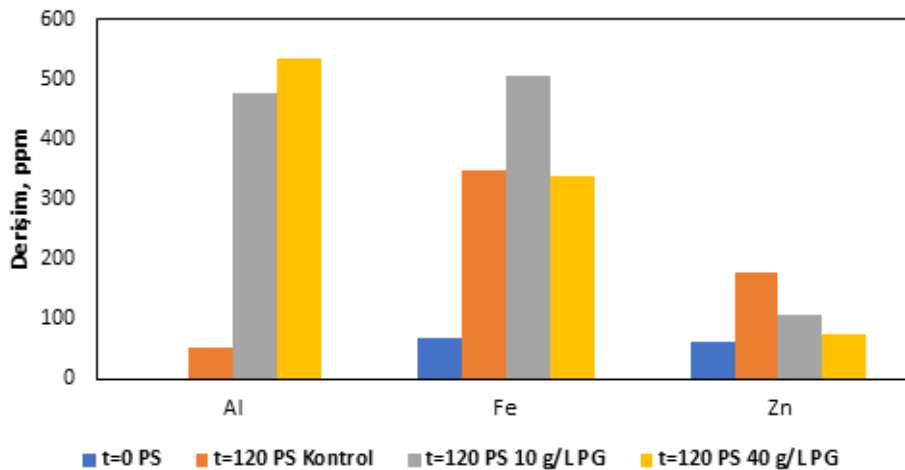
Fosfojips miktarının ağır metal giderimine etkisini incelemek amacıyla *Pistia stratiotes* kullanılmıştır. 3 tekrarlı gerçekleştirilen deney setinde farklı miktarlardaki fosfojips (10 g/L ve 40 g/L) ve fosfojips içermeyen kontrol ortamı 250 ml hacimde plastik küvetlere konulduktan sonra eşit miktarda makrofitler küvetlere eklenmiştir. 5 gün süren deney setinde başlangıç ve son durumdaki fosfojips ve *Pistia stratiotes* metal içerikleri

analizlenmiştir. EK 3’de kullanılan su makrofitlerinin (a) kontrol, (b) 10 g/L PG ve (c) 40 g/L PG içeren setlerin günlük değişimleri yer almaktadır. Her üç ortamda da makrofitlerin çoğalması belirgin şekilde görülse de en iyi çoğalma kontrol ortamında olmuştur.

Deney sonunda fosfojips ve su bitkileri ortamdan ayrılarak kurutulmuş ve ICP-OES cihazında analizlenmiştir. *Pistia stratiotes* için analiz sonuçları Şekil 4.35 ve 4.36; fosfojips içerisindeki değişim ise Şekil 4.37’de yer almaktadır.

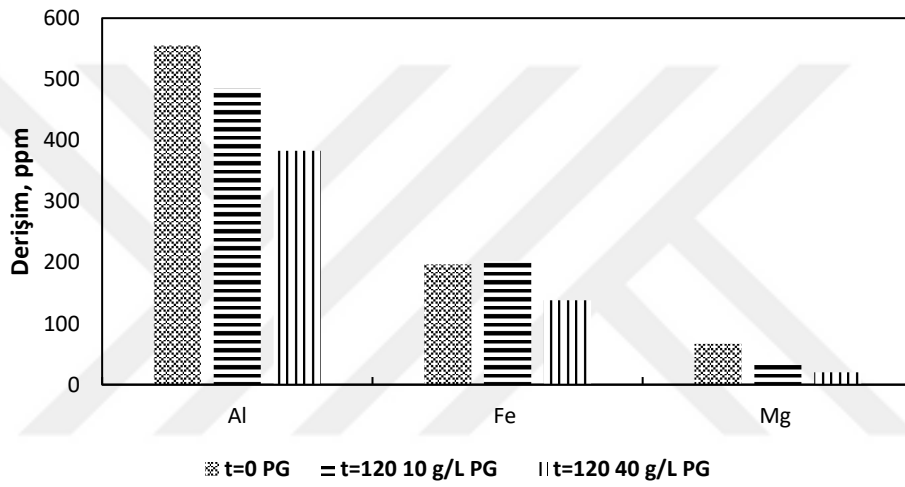


Şekil 4.35 *Pistia stratiotes* içerisindeki başlangıç ve son durumdaki As, Cd, Cu, Mn ve Ni değişimi



Şekil 4.36 *Pistia stratiotes* içerisindeki başlangıç ve son durumdaki Al, Fe ve Zn değişimi

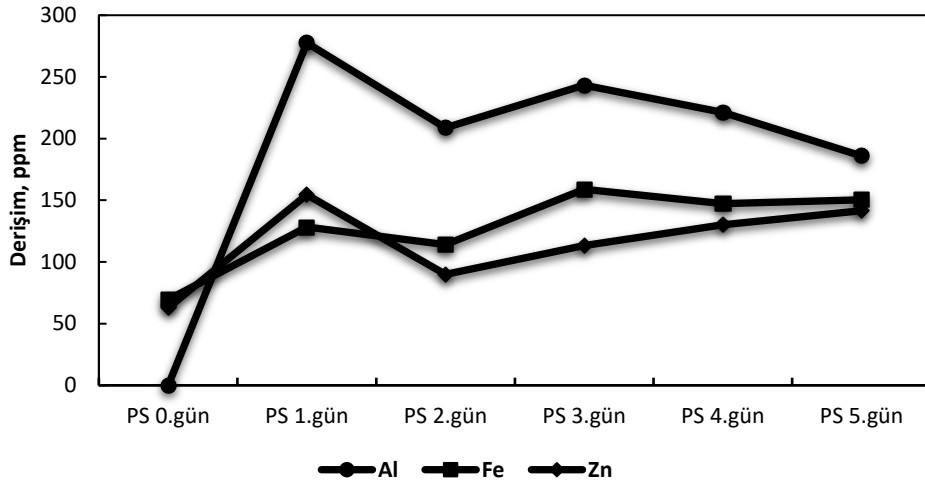
Hem fosfojips hem de su marullarının başlangıç ve son durumdaki ICP-OES analizi sonucundaki ağır metal değişimleri incelendiğinde başlangıç ve kontrol ortamında (Şekil 4.35 ve 4.36) *Pistia stratiotes* içerisinde As ve Cd bulunmaması nedeniyle bu iki elementi direk fosfojips ortamından aldığı net bir şekilde görülmektedir. Al, Fe ve Zn değişimi incelendiğinde (Şekil 4.37) *Pistia stratiotes* numunelerinin Al derişimi kontrol ortamına göre 10 g/L PG ve 40 g/L PG içeren ortamlarda 9 kat ve 10 kat artmıştır. %10 g/L PG ortamı en yüksek Fe birikimi sağlarken Zn gideriminde ise başlangıç durumuna göre 3 ortamda da artış olmuşken en yüksek birikim kontrol ortamında gerçekleşmiştir.



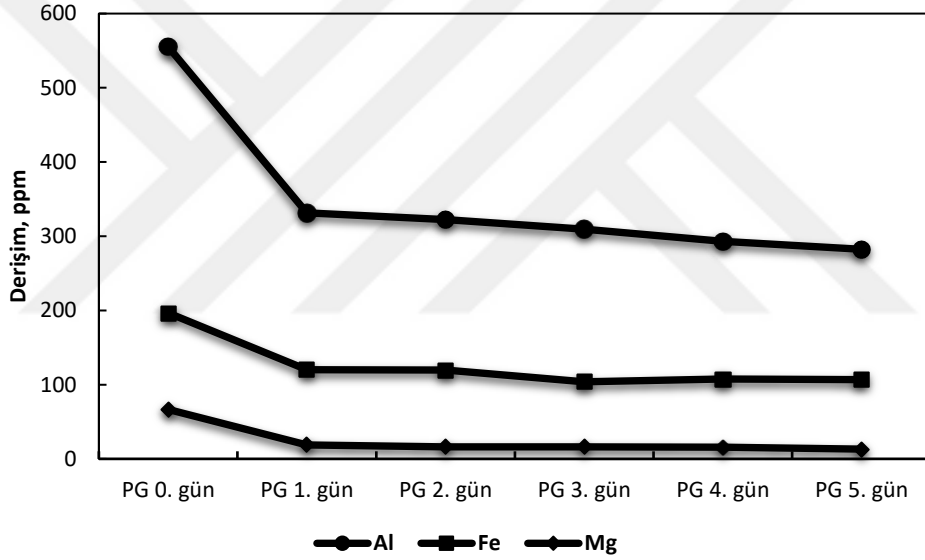
Şekil 4.37 Fosfojips içerisindeki başlangıç ve son durumdaki Al, Fe ve Mg derişimi

Fosfojipsten ağır metal giderimi incelendiğinde (Şekil 4.4), özellikle Al giderimi diğer iki metale göre daha belirgindir. Fosfojipsten Al giderimine karşılık *Pistia stratiotes* bünyesinde birikim gözlemlenmektedir.

Pistia stratiotes'in ağır metalleri alım ve salım mekanizmasını incelemek amacıyla 5 gün süren deney seti başlatılmıştır. Her gün için bir plastik küvet konularak planlanan deney Seti II tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Her gün sonunda alınan su makrofiti ve fosfojips numuneleri ICP cihazında analizlenmiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).



Şekil 4.38 *Pistia stratiotes* içerisindeki Al, Fe ve Zn değerlerinin günlük değişimi



Şekil 4.39 Fosfojips içerisindeki Al, Fe ve Mg değerlerinin günlük değişimi

Su makrofiti bünyesindeki değişim incelendiğinde Al, Fe ve Zn için ilk 24 saatte su makrofiti bünyesinde biriktiği görülmektedir. En yüksek Al birikimi yaptığı görülmektedir. Fosfojips içerisindeki giderim ilk 24 saatte Al, Fe ve Mg için sırasıyla %59, %61 ve %28 oranında gerçekleşmiştir.

4.5 Sodyum Sülfat Üretimi Sonuçları

Sodyum sülfat üretimi için 3 farklı sodyum kaynağı (NaOH, Na₂CO₃ ve NaNO₃) ve 3 farklı kalsiyum sülfat kaynağı (Ticari CaSO₄·2H₂O, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips) kullanılmıştır. Planlanan deneysel çalışmalar istatistiksel olarak anlamlı olması amacıyla 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda olarak elde edilen Na₂SO₄ kütlesi üzerinde % dönüşüm değerleri Çizelge 4.45’de yer almaktadır.

Çizelge 4.45 Na₂SO₄ üretim çalışmalarında kütlece % dönüşüm değerleri

CaSO ₄ Kaynağı	Na Kaynağı		
	NaOH	Na ₂ CO ₃	NaNO ₃
Ticari CaSO ₄ · 2H ₂ O	99.25±0.24	81.45±0.15	92.19±0.07
PG	94.04±0.61	84.3±0.15	89.4±0.57
Saflaştırılmış PG	87.13±0.81	81.76±0.42	87.34±0.55

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek kütlece dönüşüm değerlerinin NaOH deney setinde fosfojip saflaştırılmadan kullanıldığında ulaşıldığı belirlenmiştir.

Major elementler ve ağır metal analizleri için numunelerin ICP analizi gerçekleştirilmiştir ve EK 4’de sunulmuştur.

Farklı sodyum kaynağı kullanılan üç sette de ticari CaSO₄·2H₂O kullanıldığında girdilerin ikisinin de analitik saflıkta olması nedeniyle elde edilen ürünler içerisinde ağır metal derişimleri çok düşüktür. Fosfojips ve saflaştırılarak kullanılan fosfojips sonuçları karşılaştırıldığında ise Na₂SO₄ içerisindeki en büyük safsızlığı oluşturan Al’un saflaştırılmış PG ile üretimde neredeyse kalmadığı, safsızlıkların çoğunlukla Ca tarafına taşınarak Ca(OH)₂ ve CaCO₃ içerisinde yer aldığı görülmektedir. Ca(OH)₂ ve CaCO₃ içerisindeki Fe değerinin saflaştırılmış PG ile üretimde %50 oranında azaldığı görülmektedir.

NaNO₃ ile gerçekleştirilen Na₂SO₄ üretimi deney setinde, sentezlenen Na₂SO₄ için hem ICP-OES hem de IC analizinde sülfat değerinin beklenin çok altında olması nedeniyle reaksiyonun gerçekleşmediği görülmektedir.

Çizelge 4.46 Farklı Na ve CaSO₄ kaynakları kullanılarak üretilen Na₂SO₄ numunlerinin IC analiz sonuçları

Deney No:	Na Kaynağı	CaSO ₄ Kaynağı	Na ⁺ , ppm	SO ₄ ²⁻ , ppm	Cl ⁻ , ppm	NO ₃ ⁻ , ppm	Ca ⁺² , ppm	% verim
1	NaOH	Ticari CaSO ₄	31.9	57.9	1.62	4.22	2.86	85.65
2	NaOH	PG	33.2	60.5	1.48	4.22	4.68	89.50
3	NaOH	S.PG	33.1	60.9	1.27	2.91	4.41	90.09
4	Na ₂ CO ₃	Ticari CaSO ₄	32.8	65.3	1.2	2.79	0.74	96.60
5	Na ₂ CO ₃	PG	33.5	62.4	1.19	2.79	6.4	92.3
6	Na ₂ CO ₃	S.PG	12.1	65.4	1.15	2.69	4.94	96.75
7	NaNO ₃	Ticari CaSO ₄	24.5	5.6	1.16	5.61	2.34	8.28
8	NaNO ₃	PG	24.7	5.8	1.17	5.78	3.08	8.58
9	NaNO ₃	S.PG	24.6	8.8	1.16	8.79	2.89	13.02

Na₂SO₄ üretiminde 1, 4 ve 7 numaralı numuneler ticari CaSO₄.2H₂O, Na₂SO₄ 2, 5 ve 8 numaralı numuneler fosfojips ve Na₂SO₄ 3, 6 ve 9 numuneler ise saflaştırılmış fosfojips kullanılarak üretilen numunelerdir. Her bir sodyum ve kalsiyum sülfat kaynağı kullanılarak 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sodyum sülfat numunelerinden hazırlanan paçal numunenin IC analizi sonuçları Çizelge 4.46’de sunulmuştur. Reaksiyon verimi dönüşen SO₄ üzerinden hesaplanmıştır (Zemni vd. 2014).

En yüksek dönüşüm değerleri Na₂CO₃ kullanılan deney setinde elde edilmiştir. NaNO₃ kullanılan deney setinde ise neredeyse SO₄²⁻ dönüşümü olmadığı görülmektedir.

Üretilen sodyum sülfat numunelerinin saflık ve içerikleri XRD analizleri ile dış laboratuvarda gerçekleştirilmiştir. Üretilen sodyum sülfat numunelerinin XRD sonuçları Çizelge 4.47’de yer almaktadır.

Çizelge 4.47 Fosfojipsten üretilen sodyum sülfat numunelerinin XRD analizi sonuçları

NaOH Deney Seti	Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%98.6 Na_2SO_4
	PG	%85 Na_2SO_4
	Saflaştırılmış PG	%90.9 Na_2SO_4
Na_2CO_3 Deney Seti	Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%98.6 Na_2SO_4
	PG	%91.5 Na_2SO_4
	Saflaştırılmış PG	%81.7 Na_2SO_4
NaNO_3 Deney Seti	Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%86.3 NaNO_3
	PG	%82.6 NaNO_3
	Saflaştırılmış PG	%88.3 NaNO_3

Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında girdilerin ikisinin de analitik saflıkta olması nedeniyle elde edilen ürünler NaOH ve Na_2CO_3 deney setlerinde yaklaşık %99 saflıkta elde edilmiştir. NaOH deney setinde saflaştırılmış fosfojips kullanıldığında elde edilen ürün saflığı fosfojipsin direk kullanıldığı sete göre daha yüksektir. Fosfojipsin direk kullanıldığı Na_2CO_3 deney setinde %91.5 saflıkta ürün elde edilirken saflaştırılmış fosfojips kullanıldığında %81.7 oranında gerçekleşmiştir. Bunun nedeninin elde edilen CaCO_3 içerisinde CaSO_4 yer alması nedeniyle reaksiyonun stokiometrik olarak 1:1 değil sodyum kaynağının fazlasının beslenmesi gerektiği düşünülmektedir. NaNO_3 deney setinde ise reaksiyon gerçekleştirmemiş olduğu ve reaksiyon girdisinin direk ürün olarak çıktığı yapılan analizler sonucunda görülmektedir.

Üç farklı sodyum (NaOH , Na_2CO_3 , NaNO_3) ve iki farklı kalsiyum sülfat kaynağı (PG ve saflaştırılmış PG) kullanılarak sodyum sülfat üretimi çalışmalarında elde edilen reaksiyon verimi ve ürün saflığı sonuçlarına göre ekonomik açıdan değerlendirme yapabilmek ve sonraki çalışmalarda sodyum sülfat üretiminin gerçekleştirileceği sodyum kaynağını belirleyebilmek amacıyla Çizelge 4.48 oluşturulmuştur. Sodyum sülfatın 1 kg üretimi için kullanılan girdi birim fiyatı, deney setlerinde elde edilen ürünlerin ICP analizlerinden Eşitlik 3.3'e göre hesaplanan reaksiyon verimi, reaksiyon süresi ve elde edilen ürünlerin XRD analizlerine belirlenen saflıkları göz önüne alınarak ilerleyen çalışmalarda kullanılacak sodyum kaynağı Na_2CO_3 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.48 Üç farklı sodyum kaynağı kullanılarak PG ve saflaştırılmış PG'den sodyum sülfat üretiminin ekonomik analizi

Girdi	Birim Fiyat (USD)	1 kg Na ₂ SO ₄ üretimi için gerekli miktar (kg)	Toplam (USD)	Reaksiyon süresi (dk)	Reaksiyon verimi %SO ₄ üzerinden	PG'den üretilen Na ₂ SO ₄ Saflığı (%)	Saflaştırılmış PG'den üretilen Na ₂ SO ₄ Saflığı (%)
NaOH	35	112	3920	180	89.5	85	90.9
Na ₂ CO ₃	25	74.2	1855	30	96.7	81.7	91.3
NaNO ₃	48	119	5712	30	8.5	-	-

4.6 Sodyum Sülfat Üretimi Süreci İyileştirme Sonuçları

Sodyum sülfat üretiminde seçilen yöntem olan Na₂CO₃ ile gerçekleştirilen çalışmalarda stokiometrik oran takip edilerek 7 set olarak olarak hem kesikli hem de ara beslemeli olarak çalışılmıştır. Üretilen sodyum sülfat numunelerinin XRD analiz sonuçları ile belirlenen ürün saflığı, IC analizi ile belirlenen reaksiyon verimleri ve hesaplanan ürün verimi Çizelge 4.49'da yer almaktadır.

Çizelge 4.49 Sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirme deneyleri numunelerinin XRD, IC analiz sonuçları ve hesaplanan ürün verimi

SET	CaSO ₄ Kaynağı	Reaksiyon verimi, %	Na ₂ SO ₄ Saflığı, %	Ürün verimi, %
1.SET	PG	95.86	72.8	69.79
	S.PG	93.77	85.9	80.55
2.SET	PG	95.98	85.2	81.77
	S.PG	97.03	86.5	83.93
3.SET	PG	97.44	83.2	81.07
	S.PG	95.84	85.5	81.94
4.SET	PG	89.02	77.2	68.72
	S.PG	90.89	91.3	82.98
5.SET	PG	95.15	70.5	67.08
	S.PG	93.00	89.3	83.05
6.SET	PG	94.49	79.3	74.93
	S.PG	97.11	88.3	85.75
7.SET	PG	92.66	79.6	73.76
	S.PG	94.09	84.3	79.32

Deneysel çalışmalarda hem fosfojips hem de kimyasal olarak saflaştırılmış fosfojips numuneleri kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde SO_4^{2-} iyonu üzerinden hesaplana reaksiyon verimi (Eşitlik 3.3) ortalama olarak hem PG hem S.PG için %94 oranındadır. Buna karşılık Na_2SO_4 saflığı üzerinden baktığımızda PG numuneleri kullanılan örnekler ortalama %78 değerinde kalırken S.PG'den üretilende ortalama %87 olarak bulunmaktadır. Bu değerleri ayrı ayrı değerlendirmektense birlikte kullandığımız (Eşitlik 3.4) ürün verimi üzerinden baktığımızda S.PG kullanılan deney setlerinde ortalama olarak daha yüksek değerler bulunmuştur. Ancak her setin işletme koşulu birbirinden farklı olduğu için sonuçları ayrı ayrı değerlendirdiğimizde en yüksek ürün verimini PG kullanılan için %81 değeriyle 2 ve 3. setlerde elde edilmiştir. S.PG için ise %85.7 değeriyle 6. sette elde edilmiştir. Set çalışma koşulları göz önüne alındığında (Şekil 3.8) PG ve S.PG için yüksek değerler elde edilen 3 ve 6. Set 5 dk fasılsa ile sıvı Na_2CO_3 çözeltisinin eklendiği çalışmalardır. Literatüde fosfojipsten sodyum sülfat üretim çalışmaları (cardenas,) vardır ancak bu çalışmalar hem üretilen sodyum sülfat saflığı hem de ulaşılan reaksiyon verimleri hakkında bilgi vermedikleri için bu çalışma diğer araştırmacılara ışık tutucak özellik taşımaktadır.

Üretilen sodyum sülfat numunelerine ait ICP analiz sonuçları EK 6'da yer almaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde saflaştırılmış PG kullanılan numunelerden üretilen sodyum sülfat numunelerinde H_2SO_4 ile giderim değeri düşük olan Mg^{+2} saflıkları yer alırken, fosfojipsten üretilen numunelerde Al^{+3} değeri daha yüksek yer almaktadır. Fe^{+2} değerleri ise kesikli sistemde üretilen numunelerde daha yüksektir.



Şekil 4.40 Fosfojipsten ve saflaştırılmış fosfojipsten üretilen sodyum sülfat numuneleri

Şekil 4.40 fosfojips ve saflaştırılmış fosfojipsten üretilmiş sodyum sülfat numunelerinin fotoğrafları yer almaktadır. Gözle görünür bir şekilde saflaştırma etkisi farkedilebilmektedir.

Stokiyometrik oranın (1:1) dışında çalışılan sodyum kaynağı Na_2CO_3 'n %10 ve %20 fazlasının beslendiği deney seti sonuçları Çizelge 4.50'de yer almaktadır.

Çizelge 4.50 Na_2CO_3 'n %10 ve %20 fazlasının beslendiği deney setinden elde edilen sonuçlar ve hesaplanan verim değerleri

SET	CaSO_4 Kaynağı	Reaksiyon verimi,%	Na_2SO_4 Saflığı, %	Ürün verimi,%
%10 Fazla Na_2CO_3	PG	90.44	65.5	59.24
	S.PG	95.01	86.7	82.38
%20 Fazla Na_2CO_3	PG	84,.3	39.6	33.31
	S.PG	85.12	74.1	63.07

Yapılan analiz sonuçları incelendiğinde hem reaksiyon verimine hem de ürün verimine stokiyometrik olarak fazla koymanın pozitif bir etkisi görülmemiştir. Ekonomik açıdan değerlendirildiğinde ham maddenin fazla kullanılmadığı reaksiyon tercih edilecektir.

Kullanılan CaSO_4 kaynağı olarak fosfojips, kimyasal saflaştırılmış fosfojips ve biyolojik olarak saflaştırılmış fosfojips kullanılarak gerçekleştirilen deney setinde Na_2CO_3 1:1 oranında kullanılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.51’de yer almaktadır.

Çizelge 4.51 Farklı CaSO_4 kaynağı kullanılarak üretilen Na_2SO_4 numuneleri analiz sonuçları ve hesaplanan verim değerleri

CaSO_4 Kaynağı	Reaksiyon verimi,%	Na_2SO_4 saflığı, %	Ürün verimi,%
PG	95.86	72.8	69.79
S.PG	93.77	85.9	80.55
B.PG	87.6	81.7	71.57

Fosfojipsten sodyum sülfat üretiminde farklı sodyum kaynakları kullanılabildiği gibi farklı CaSO_4 kaynağı olarak fosfojips, kimyasal saflaştırılmış fosfojips ve biyolojik olarak saflaştırılmış fosfojips kullanılabilmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde sürdürülebilirlik açısından kullanıldığında ikincil bir atık çıkaran asitli metodlara kıyasla biyolojik olarak saflaştırılmış PG kullanılabilir.

5. SONUÇ

Fosfojips, halihazırda birikmiş halde 4 milyar tonun üzerinde olan ve her yıl büyük miktarlarda artan bir atıktır. Bu yüzden değerlendirmesi esnasında büyük boyutlarda kullanılabileceği prosesler tercih edilmelidir.

Yapılan araştırmalar fosfojipsin çok geniş kullanım alanı olduğunu göstermektedir; yapı malzemeleri, tarım, içeriğindeki metallere dolayısı ile hammadde, kirlilik giderme ve toprak iyileştirme gibi çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir. Ancak bu alanlarda kullanımı da içerdiği safsızlıkların izin verilen limit değerlerine düşürülmesiyle mümkündür. Dünya çapında açığa çıkan fosfojipsin sadece %15'i değerlendirilebilirken %85'i stoklanmakta ve stoklanarak depolandığında içindeki safsızlıklar nedeniyle çevreye zarar veren ve geniş alanlar kaplayan bir atıktır.

Fiziksel ön işlemler sonucunda, farklı boyutlardaki elekler kullanılarak içerisindeki ağır metal değişimini partikül boyutuyla değişimi incelenmiş ve partikül boyutu küçüldükçe içerisindeki ağır metal derişiminin azaldığı, sonraki çalışmalarda 125 µm elek altı boyutuna elenmiş fosfojips ile devam edilmesinin uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Uygulanan kimyasal ön işlem kapsamında; sülfürik asit derişimi ile safsızlıkların giderimi sonuçları incelendiğinde, en yüksek giderim Flor (%98) ve Al_2O_3 (%70) için gerçekleşmiştir. Fe_2O_3 giderimi ise asit derişimindeki değişimden etkilenmiştir. MgO giderimi ise düşük asit derişimlerinde yüksek (0.5 M, %65) gerçekleşmiştir.

Deneyset Tasarım Seti I ile en yüksek flor giderimi HCl deney setinde, en yüksek Al giderimi %62 ve Fe giderimi %48 oranında H_2SO_4 deney setinde ve en yüksek Mg giderimi %47 oranında HNO_3 deney setinde gerçekleşmiştir. Gerçekleştirilen 3 asitli (sülfürik, hidroklorik ve nitrik asit) çalışma sonucunda hedeflenen giderimlerin yeteri kadar yüksek olmaması ve oluşturulan model uyumlarının düşük olması sebebiyle yeni bir deney seti planlanmıştır.

Deneysel Tasarım Seti II ile en yüksek Al giderimi %93, Fe giderimi %70 oranında ve F giderimi %85 oranında H₂SO₄ deney setinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek Mg giderimi %93 oranında HNO₃ deney setinde gerçekleştirilmiştir. 4 asit ile çalışılmış ve incelenen parametrelerin çalışma aralığı genişletilmiştir.

Minitab programı kullanılarak elde edilen optimum koşul deneyleri her asit için 3 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda en yüksek giderim değerleri, sülfürik asit deney setinde 8 M asit derişimi, 1/10 katı/sıvı oranı ve 75°C’de Al, Fe, Mg ve F için sırasıyla %94, %68, %91 ve %60 olarak elde edilmiştir. İleriki çalışmalarda kimyasal saflaştırma işleminde sülfürik asitle devam edilmesinin uygun olacağı değerlendirilmiştir.

PG’nin biyolojik yöntemle saflaştırılması deneylerinde 2 tür (*Pistia stratiotes* ve *Salvinia natans*) kullanılmıştır. PG derişiminin (3 g/L, 10 g/L ve 40 g/L) etkisi 2 tür için de incelenmiştir. İki tür de bünyelerine yaklaşık 7 katı kadar Al ve Cd alımı gerçekleştirmiştir.

Sodyum sülfat üretimi için 3 farklı sodyum kaynağı (NaOH, Na₂CO₃ ve NaNO₃) ve 3 farklı CaSO₄ kaynağı (Ticari CaSO₄. 2H₂O, fosfojips ve saflaştırılmış fosfojips) kullanılmıştır. Planlanan deneysel çalışmaların istatistiksel olarak anlamlı olması amacıyla 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen Na₂SO₄ numunelerine IC, ICP-OES ve XRD analizleri yapılmıştır.

Fosfojips ve saflaştırılarak kullanılan fosfojips sonuçları karşılaştırıldığında ise Na₂SO₄ içerisindeki en büyük safsızlığı oluşturan Al’un saflaştırılmış PG ile Na₂SO₄ üretildiğinde neredeyse kalmadığı, safsızlıkların çoğunlukla Ca tarafına taşınarak Ca(OH)₂ ve CaCO₃ içerisinde yer aldığı görülmektedir. Ca(OH)₂ ve CaCO₃ içerisindeki Fe değerinin saflaştırılmış PG ile çalışıldığında %50 oranında azaldığı görülmektedir.

IC analizi sonucunda dönüşen SO₄⁻² değeri üzerinden reaksiyon verimi hesaplanmıştır. En yüksek dönüşüm değerleri Na₂CO₃ kullanılan deney setinde elde edilmiştir. Üretilen

ürünlerin saflıklarını belirlemek için yapılan XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında girdilerin ikisinin de analitik saflıkta olması nedeniyle elde edilen ürünler NaOH ve Na_2CO_3 deney setlerinde yaklaşık %99 saflıkta elde edilmiştir. Fosfojips kullanıldığında NaOH deney setinde %85 saflık elde edilirken Na_2CO_3 deney setinde %91.5 elde edilmiştir. Saflaştırılmış fosfojips kullanıldığında ise NaOH deney setinde %90.9 elde edilirken Na_2CO_3 deney setinde saflık %81.7 elde edilmiştir.

Yapılan IC ve XRD analizleri sonucunda NaNO_3 deney setinde reaksiyonun gerçekleşmemiş olduğu belirlenmiştir.

Nihai ürün olan sodyum sülfatın 1 kg üretimi için kullanılan girdi birim fiyatı, reaksiyon verimi, süresi ve elde edilen ürün saflıkları göz önüne alınarak ilerleyen çalışmalarda sodyum kaynağı seçimi Na_2CO_3 olarak belirlenmiştir.

Fosfojipsten sodyum sülfat üretimindeki sürecin incelendiği bu deney setinde kesikli ve ara beslemeli işletim koşulları çalışılmıştır. 0.05 mol PG başlangıç hacminde stokiometrik oranda farklı besleme zamanları ve hacimleri incelenmiştir. Sodyum sülfat üretimi süreç iyileştirme çalışmaları sonucuna göre kimyasal olarak saflaştırılmış fosfojipsle 10dk arayla 15 ml Na_2CO_3 deney setinde %91, biyolojik olarak saflaştırılmış fosfojips ile üretilen sodyum sülfat deneylerinde ise %81.7 saflıkta elde edilmiştir.

Üretilen sodyum sülfat numunelerinin endüstriyel uygulamaları kapsamında Ankara’da bulunan bir alçı fabrikası ve OYKA kağıt fabrikası ile çalışılmıştır. Numuneler iki fabrikaya da gönderilerek alçı ve selülozdan kağıt üretim proseslerinde kullanılabilirliği için analizleri gerçekleştirilmiştir. Alçı sektöründeki denemelerde üretilen sodyum sülfat kristal yapısının anhidrit yapıda olduğu, kullanılan numunelerde donma süresi ve dayanımı saf sodyum sülfata göre %15 düşürdüğü belirtilmiştir. Alçı sektöründe kullanımı için mikroyapı ve mikromorfoloji gibi diğer faktörleri de hesaba katılarak ayrıntılı olarak çalışılması gerekmektedir. Kağıt fabrikası için gönderilen numunelere ise üretilen sodyum sülfat numunelerinin saflık değerlerinin gayet yüksek olduğu ancak pilot ölçek denemeleri için sodyum sülfat yapısına indirgenerek büyük hacimlerde kullanımına ihtiyaç duyulmuştur, bu yüzden deneme gerçekleştirilememiştir.

KAYNAKLAR

- Aliedeh, M. A., ve Jarrah, N. A. (2012). Application of full factorial design to optimize phosphogypsum beneficiation process (P_2O_5 Reduction) by using sulfuric and nitric acid solutions. *Sixth Jordanian International Chemical Engineering Conference*.
- Anonymous. 2016. A Report for International Fertilizer Industry Association (IFA) members. *PHOSPHOGYPSUM: Sustainable Management and Use*, Paris.
- Aurangzeb, N., Nisa, S., Bibi, Y., Javed, F., ve Hussain, F. (2014). Phytoremediation potential of aquatic herbs from steel foundry effluent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(4), 881–886. doi:10.1590/0104-6632.20140314S00002734
- Balkaya, N., ve Cesur, H. (2008). Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal*, 140(1–3), 247–254. doi:10.1016/J.CEJ.2007.10.002
- Battistoni, P., Carniani, E., Fratesi, V., Balboni, P., ve Tornabuoni, P. (2006). Chemical-physical pretreatment of phosphogypsum leachate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(9), 3237–3242. doi:10.1021/ie051252h
- Bekcan, S., Atar, H. H., ve Beyaz, A. (2009). Measurement of the effects of liquid fertilizers at the different levels on duckweed (*lemna minor* L.) growth using image analysis technique. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*. doi:10.1080/13102818.2009.10817639
- Binnemans, K., Pontikes, Y., Jones, P. T., Van, T., ve Blanpain, B. (2013). Recovery of Rare Earths From Industrial Waste Residues : a Concise Review. *3rd International Slag Valorisation Symposium*, 191–205.
- Cadogan, D. F., ve Howick, C. J. (2000). Plasticizers Cadogan, D. F., ve Howick, C. J. (2000). Plasticizers. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH ve Co. aKGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a20_439. İçinde *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a20_439
- 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
- Cárdenas-Escudero, C., Morales-Flórez, V., Pérez-López, R., Santos, A., ve Esquivias, L. (2011). Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 431–435. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.039
- Chernysh, Y., Yakhnenko, O., Chubur, V., ve Roubík, H. (2021). Phosphogypsum Recycling: A Review of Environmental Issues, Current Trends, and Prospects. *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 1575, 11(4), 1575. doi:10.3390/APP11041575

- Das, S., Goswami, S., ve Talukdar, A. Das. (2014). A study on cadmium phytoremediation potential of water lettuce, *Pistia stratiotes* L. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 92(2), 169–174. doi:10.1007/S00128-013-1152-Y
- Demirel, Y., ve Çağlar, Y. (2015). Recovery of Phosphogypsum in Economy in Building Material waste. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(4), 743–750.
- Dhir, B., ve Srivastava, S. (2011). Heavy metal removal from a multi-metal solution and wastewater by *Salvinia natans*. *Ecological Engineering*, 37(6), 893–896. doi:10.1016/J.ECOLENG.2011.01.007
- Douahem, H., Hammi, H., ... A. H.-J. of the T., 2016, undefined. (2016). Modeling and optimization of phosphogypsum transformation into calcium fluoride using experimental design methodology. *researchgate.net*, 18, 106–113. methodology.pdf. Erişim 09 Eylül 2022
- Ennaciri, Y., Bettach, M., Cherrat, A., ve Zegzouti, A. (2016). Conversion of phosphogypsum to sodium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(6), 1925–1933.
- Ennaciri, Yassine, Alaoui-Belghiti, H. El, ve Bettach, M. (2019). Comparative study of K₂SO₄ production by wet conversion from phosphogypsum and synthetic gypsum. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3), 2586–2596. doi:10.1016/j.jmrt.2019.02.013
- Ennaciri, Yassine, Zdah, I., El Alaoui-Belghiti, H., ve Bettach, M. (2020). Characterization and purification of waste phosphogypsum to make it suitable for use in the plaster and the cement industry. *Chemical Engineering Communications*. doi:10.1080/00986445.2019.1599865
- Garrett, D. E. (2001). The Origin of Sodium Sulfate and Its Deposits. *Sodium Sulfate*, 1–18. doi:10.1016/B978-012276151-5/50002-4
- Gennari, R. F., Garcia, I., Medina, N. H., ve Silveira, M. A. G. (2011). Phosphogypsum analysis: total content and extractable element concentrations. *2011 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011*.
- Guerrero, J. L., Pérez-Moreno, S. M., Gutiérrez-Álvarez, I., Gázquez, M. J., ve Bolívar, J. P. (2021). Behaviour of heavy metals and natural radionuclides in the mixing of phosphogypsum leachates with seawater. *Environmental Pollution*, 268. doi:10.1016/j.envpol.2020.115843
- Gupta, P., Roy, S., ve Mahindrakar, A. B. (2012). Treatment of Water Using Water Hyacinth, Water Lettuce and Vetiver Grass - A Review. *Resources and Environment*, 2(5), 202–215. doi:10.5923/J.RE.20120205.04
- Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., ve Barca, D. (2016). Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. *International Journal of Mineral Processing*, 149, 78–83. doi:10.1016/j.minpro.2016.02.011
- Hammas-Nasri, I., Horchani-Naifer, K., Férid, M., ve Barca, D. (2019). Production of a rare earths concentrate after phosphogypsum treatment with dietary NaCl and

- Na₂CO₃ solutions. *Minerals Engineering*, 132, 169–174. doi:10.1016/j.mineng.2018.12.013
- Hurd, N. A., ve Sternberg, S. P. K. (2008). Bioremoval of aqueous lead using Lemna minor. *International Journal of Phytoremediation*, 10(4), 278–288. doi:10.1080/15226510802096036
- International Atomic Energy Agency (IAEA) (2013). Management of NORM Resources. IAE- TECDOC 1712. IAEA, Vienna.
- James, J., ve Kasinatha Pandian, P. (2014). Effect of phosphogypsum on strength of lime stabilized expansive soil. *Gradevinar*, 12, 1109–1116. doi:10.14256/JCE.1097.2014
- 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
- Kaziliunas, A., Leskeviciene, V., Vektaris, B., ve Valancius, Z. (2006). The study of neutralization of the dihydrate phosphogypsum impurities. *Ceramics - Silikaty*, 50(3), 178–184. https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2006/Kaziliunas_CS_2006_0000.pdf. Erişim 07 Eylül 2022
- Khellaf, N. ;Zerdaoui, M. (2009). Growth Response of the Duckweed Lemna minor to Heavy Metal Pollution. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 6 (3), 161–166.
- Lamzougui, G., Es-Said, A., Nafai, H., Chafik, D., Bouhaouss, A., ve Bchitou, R. (2021). Optimization and modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution onto phosphogypsum by application of response surface methodology. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 196(6), 521–529. doi:10.1080/10426507.2020.1860985
- Liang, H., Zhang, P., Jin, Z., ve Depaoli, D. W. (2018). Rare earth and phosphorus leaching from a flotation tailings of florida phosphate rock. *Minerals*, 8(9). doi:10.3390/MIN8090416
- Liu, S., Ouyang, J., ve Ren, J. (2020). Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. *Construction and Building Materials*, 243, 118226. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.118226
- Liu, Y., Zhang, Q., Chen, Q., Qi, C., Su, Z., ve Huang, Z. (2019). Utilisation of water-washing pre-treated phosphogypsum for cemented paste backfill. *Minerals*, 9(3). doi:10.3390/MIN9030175
- Lottermoser, B. G. (2010). Mine Water. İçinde *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts* (ss. 119–203). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-12419-8_3
- Mishra, V. K., ve Tripathi, B. D. (2008). Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology*, 99(15), 7091–7097. doi:10.1016/J.BIORTECH.2008.01.002
- Mishra, V. K., Tripathi, B. D., ve Kim, K. H. (2009). Removal and accumulation of mercury by aquatic macrophytes from an open cast coal mine effluent. *Journal of*

- hazardous materials*, 172(2–3), 749–754. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2009.07.059
- Moalla, R., Gargouri, M., Khmiri, F., Kamoun, L., ve Zairi, M. (2018). Phosphogypsum purification for plaster production: A process optimization using full factorial design. *Environmental Engineering Research*. doi:10.4491/eer.2017.055
- Nassouhi, D., Ergönül, M. B., Fikirdeşici, Ş., Karakaya, P., ve Atasağun, S. (2018). Ağır metal kirliliğinin biyoremediasyonunda sucul makrofitlerin kullanımı. *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 14(2), 148–165. doi:10.22392/egirdir.371340
- Odjegba, V. J., ve Fasidi, I. O. (2004). Accumulation of Trace Elements by Pistia stratiotes: Implications for phytoremediation. *Ecotoxicology* 2004 13:7, 13(7), 637–646. doi:10.1007/S10646-003-4424-1
- Olejarczyk, M., Rykowska, I., ve Urbaniak, W. (2022). Management of Solid Waste Containing Fluoride—A Review. *Materials*, 15(10). doi:10.3390/MA15103461
- Oumnih, S., Bekkouch, N., Gharibi, E. K., Fagel, N., Elhamouti, K., ve El Ouahabi, M. (2019). Phosphogypsum waste as additives to lime stabilization of bentonite. *Sustainable Environment Research*, 1(1). doi:10.1186/s42834-019-0038-z
- Parmaksız, A. (2004). *Gama spektrometrik yöntemi ile fosfojipsteki 226Ra, 232Th, 40K aktivitelerinin ölçülmesi*. Gazi Üniversitesi.
- Prasad, M. N. V. (2016). Resource Potential of Natural and Synthetic Gypsum Waste. İçinde *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention* (ss. 307–337). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-803837-6.00014-7
- Rutherford, P. M., Dudas, M. J., ve Samek, R. A. (1994). Environmental impacts of phosphogypsum. *Science of the Total Environment, The*. doi:10.1016/0048-9697(94)90002-7
- Rychkov, V. N., Kirillov, E. V., Kirillov, S. V., Semenishchev, V. S., Bunkov, G. M., Botalov, M. S., vd. (2018). Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. *Journal of Cleaner Production*. doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.114
- Sasmaz, M., Arslan Topal, E. I., Obek, E., ve Sasmaz, A. (2015). The potential of Lemna gibba L. and Lemna minor L. to remove Cu, Pb, Zn, and As in gallery water in a mining area in Keban, Turkey. *Journal of Environmental Management*. doi:10.1016/j.jenvman.2015.08.029
- Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E. S., ve Yucel, N. (2005). Effect of physicochemical environment. *Journal of Hazardous Materials*.
- Scopus - Analyze search results | Signed in. (2022). <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sort=plf-fvesrc=svesid=0f60cd1af8d22999541a6abc7ece1dc4vesot=avesdt=avesl=28ves=TITLE-ABS-KEY%28phosphogypsum%29veorigin=resultslistvecount=10veanalyzeResults=Analyze+results>. Erişim 29 Eylül 2022
- Sree, K. S., Keresztes, Á., Mueller-Roeber, B., Brandt, R., Eberius, M., Fischer, W., vd. (2009). The use of two species of crayfish as environmental quality sentinels: The relationship between heavy metal content, cell and tissue biomarkers and physico-

- chemical characteristics of the environment. *Bioresource Technology*, 32(1), 149–156. doi:10.1080/13102818.2009.10817639
- Srivastav, R. K., Gupta, S. K., Nigam, K. D. P., ve Vasudevan, P. (1994). Treatment of chromium and nickel in wastewater by using aquatic plants. *Water Research*, 28(7), 1631–1638. doi:10.1016/0043-1354(94)90231-3
- Tayibi, H., Choura, M., López, F. A., Alguacil, F. J., ve López-Delgado, A. (2009, Haziran). Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*. doi:10.1016/j.jenvman.2009.03.007
- Üçüncü, E. (2011). *Su Mercimeği (Lemna minor linnaeus 1753) Kullanarak Farklı Konsantrasyonlardaki Ağır Metal (Cu, Cr, Pb) Karışımlarının Laboratuvar Ortamında Biyoremediasyonu*. Ankara Üniversitesi.
- Vesely, T., Tlustoš, P., ve Száková, J. (2011). The Use of Water Lettuce (Pistia Stratiotes L.) for Rhizofiltration of a Highly Polluted Solution by Cadmium and Lead. <http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2011.560214>, 13(9), 859–872. doi:10.1080/15226514.2011.560214
- Walawalkar, M., Nichol, C. K., ve Azimi, G. (2016a). Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. *Hydrometallurgy*, 166, 195–204. doi:10.1016/J.HYDROMET.2016.06.008
- Walawalkar, M., Nichol, C. K., ve Azimi, G. (2016b). Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. *Hydrometallurgy*. doi:10.1016/j.hydromet.2016.06.008
- Wang, J., Dong, F., Wang, Z., Yang, F., Du, M., Fu, K., ve Wang, Z. (2020). A novel method for purification of phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56(5), 975–983. doi:10.37190/PPMP/127854
- 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, 138594. doi:10.1016/J.CEJ.2022.138594
- Yang, M. (2011). Solubility of phosphogypsum in pure water and lime solution. İçinde *Advanced Materials Research*. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.250-253.131
- Zemni, S., Hajji, M., Triki, M., M'nif, A., ve Hamzaoui, A. H. (2018). Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization. *Journal of Cleaner Production*, 198, 874–881. doi:10.1016/j.jclepro.2018.07.099

EKLER

EK 1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

EK 2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

EK 3 *Pistia stratiotes*'lerin günlük değişimleri

EK 4 Sodyum sülfat numuneleri ICP analiz sonuçları

EK 5 Süreç iyileştirme deney sonucu üretilen sodyum sülfat numuneleri ICP analiz sonuçları

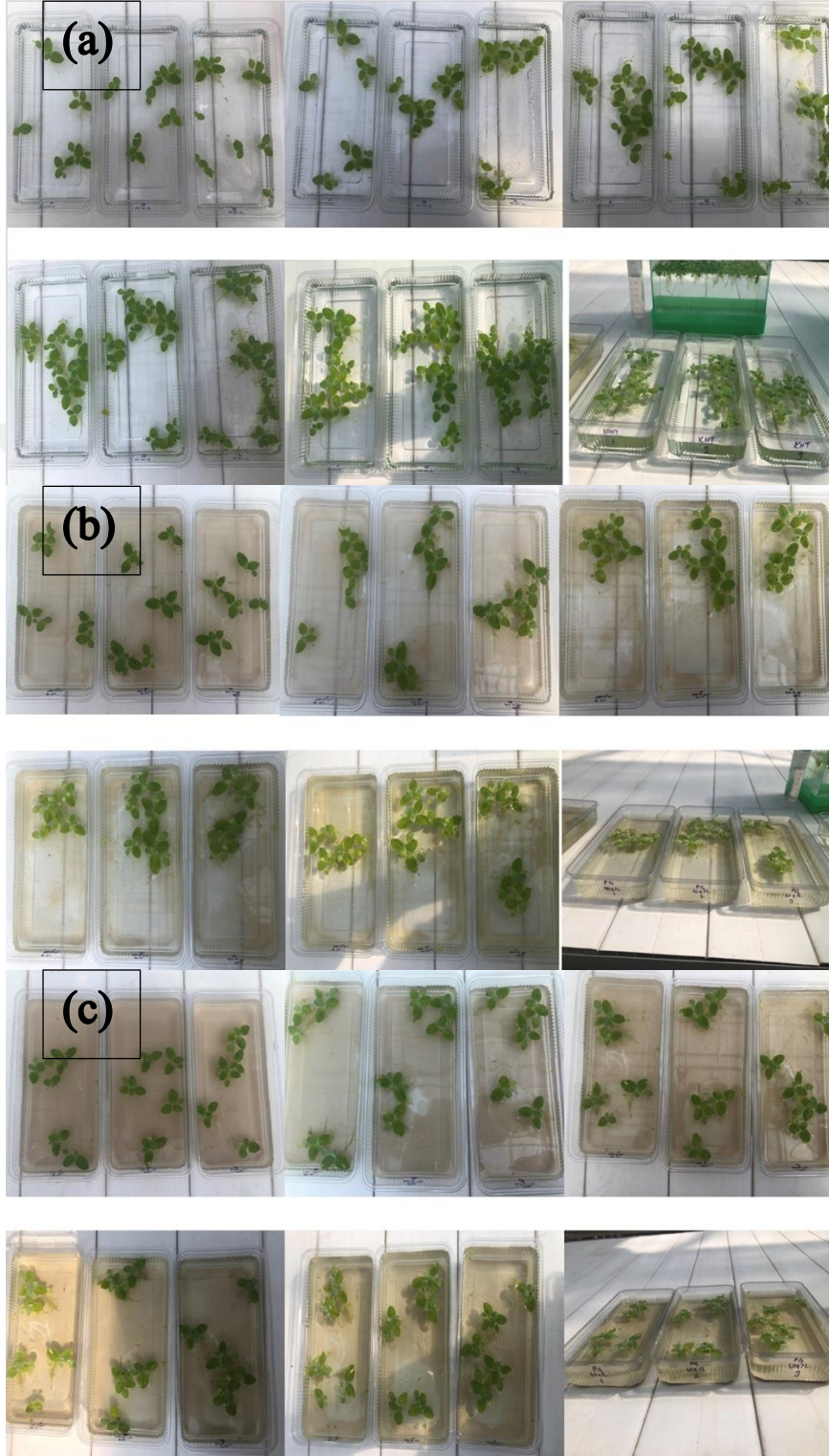
EK 1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal	Firma	Katalog No
Buffer (pH=4)	Merck	109435
Buffer (pH=9)	Merck	109408
Buffer (pH=10)	Merck	109409
Etanol	Merck	100974
Hidroklorik asit (%37)	Merck	07102
Nitrik asit (%65)	Merck	100456
Sülfirik asit (%95-%98)	Merck	100713
ICP-OES Standart Çözeltisi Mix IX	Supelco	109494
ICP-OES Standart Çözeltisi Mix IV	Supelco	111355
SPADNS Reagent	Hach	44449
Argon gazı	Linde	

EK 2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Cihaz	Model
MASA TİPİ ÖLÇÜM CİHAZI	Isolab I.616.12.001
ICP-OES	Agilent SVDV 5110
SAF SU CİHAZI	Merck Millipore Direct Q8
UV SPEKTROFOTOMETRE	Hach DR3900
ANALİTİK TERAZİ	Mettler Toledo
KABA TERAZİ	Jadever
ETÜV	Memmert
MANYETİK KARIŞTIRICI	IKA Color Squid
ULTRASONİK BANYO	Isolab I.621.05.003

EK 3 *Pistia stratiotes* 'lerin günlük değişimleri



Pistia stratiotes numunelerinin farklı ortamlarda (a) kontrol, (b) 10 g/L PG ve (c) 40 g/L PG günlük değişimleri

EK 4 Sodyum sülfat numuneleri ICP analiz sonuçları

Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile NaOH kullanılarak Na_2SO_4 üretimi

	Ticari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NaOH	Na_2SO_4	Ca(OH)_2
Major elementler (%)				
K₂O	0.46±0.05	< 0.01	0.407±0.1	0.43±0.01
SO₄	34.82±0.91	< 0.01	36.89 ± 9.9	11.79±0.44
CaO	26.94±1.09	< 0.01	0.83±0.3	47.31±0.66
İz elementler (ppm)				
Cr	0.06 ±0.01	< 0.01	0.52±0.1	0.37± 0.01
Fe	3.52±0.8	3.22±1.04	7.34±2.7	5.93±0.9
Al	< 0.01	2.14 ± 0.07	< 0.01	< 0.01
Mn	0.09±0.01	0.14±0.05	0.11±0.1	0.14±0.004
Mo	3.97±0.6	18.22±2.06	1.63±0.2	1.76±0.12
V	0.38±0.02	1.33±0.9	0.31±0.05	0.29±0.3
Zn	41.01±3.25	161.06±5.8	16.17±0.4	17.72±0.4

Fosfojips ile NaOH kullanılarak Na_2SO_4 üretimi

	Fosfojips	NaOH	Na_2SO_4	Ca(OH)_2
Major elementler (%)				
K₂O %	0.38 ± 0.01	< 0.01	0.49±0.03	0.41±0.005
SO₄ %	33.84±0.78	< 0.01	37.94± 0.67	8.54±0.91
CaO %	26.81±0.04	< 0.01	0.87±0.02	48.88±0.4
İz elementler (ppm)				
Cr	3.43±0.08	< 0.01	< 0.01	6.25±0.2
Fe	96.59±0.8	3.22±1.04	4.31±0.40	163.59±0.3
Al	412.23±2.74	2.14 ± 0.07	238.43±2.03	501.77±5.31
Mn	0.57±0.04	0.14±0.05	0.14±0.02	1.03±0.04
Mo	3.56±0.1	18.22±2.06	0.58±0.05	2.43±0.2
V	1.99±0.08	1.33±0.9	0.225±0.09	3.39±0.06
Zn	31.70±1.3	161.06±5.8	6.1±0.48	19.43±0.6

Saflaştırılmış fosfojips ile NaOH kullanılarak Na_2SO_4 üretimi

	Saflaştırılmış Fosfojips	NaOH	Na_2SO_4	Ca(OH)_2
Major elementler (%)				
K₂O %	0.41 ± 0.02	< 0.01	0.49±0.03	0.41±0.005
SO₄ %	43.46 ± 1.23	< 0.01	37.74 ± 0.43	19.25±0.69
CaO %	31.75 ± 0.25	< 0.01	0.93±0.02	47.44±1.05
İz elementler (ppm)				
Cr	2.32 ± 0.16	< 0.01	< 0.01	3.32±0.2
Fe	51.66 ± 2.91	3.22±1.04	4.31±0.40	80.14 ± 0.3
Al	30.12 ± 0.7	2.14 ± 0.07	< 0.01	20.69±0.53
Mn	0.48 ± 0.04	0.14±0.05	0.14±0.02	0.99±0.04
Mo	6.05 ± 0.27	18.22±2.06	0.58±0.05	1.43±0.2
V	2.05 ± 0.02	1.33±0.9	0.225±0.09	0.39±0.06
Zn	56.83 ± 0.33	161.06±5.8	6.1±0.48	9.78±0.6

Ticari CaSO₄.2H₂O ile Na₂CO₃ kullanılarak Na₂SO₄ üretimi

	Ticari CaSO ₄ .2H ₂ O	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	CaCO ₃
Major elementler (%)				
K ₂ O %	0.46±0.05	< 0.01	0.48 ± 0.01	0.38 ± 0.01
SO ₄ %	34.82±0.91	< 0.01	40.15 ± 1.9	2.67 ± 0.09
CaO %	26.94±1.09	< 0.01	0.16 ± 0.01	45.71 ± 1.07
İz elementler (ppm)				
Cr	0.06 ±0.01	< 0.01	< 0.01	0.37 ± 0.01
Fe	3.52±0.8	1.81± 0.01	1.73 ± 0.3	2.83 ± 0.37
Al	< 0.01	6.63 ± 0.07	1.49 ± 0.03	< 0.01
Mn	0.09±0.01	0.11±0.07	0.08 ± 0.02	0.16 ± 0.01
Mo	3.97±0.6	3.47±1.05	0.38 ± 0.03	0.56 ± 0.04
V	0.38±0.02	0.62±0.14	0.52 ± 0.3	0.24 ± 0.01
Zn	41.01±3.25	37.04±2.54	6.34 ± 0.4	5.37 ± 0.23

Fosfojips ile Na₂CO₃ kullanılarak Na₂SO₄ üretimi

	Fosfojips	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	CaCO ₃
Major elementler (%)				
K ₂ O %	0.38 ± 0.01	< 0.01	0.49 ± 0.02	0.35 ± 0.02
SO ₄ %	33.84±0.78	< 0.01	38.37± 0.43	2.66 ± 0.16
CaO %	26.81±0.04	< 0.01	0.21 ± 0.02	45.57± 0.51
İz elementler (ppm)				
Cr	3.43±0.08	< 0.01	0.17 ± 0.01	5.18 ± 0.03
Fe	132.76±0.8	1.81± 0.01	4.55 ± 1.9	152.24 ± 4.39
Al	412.23±2.74	6.63 ± 0.07	53.48 ± 4.62	358.26±9.94
Mn	0.57±0.04	0.11±0.07	0.07 ± 0.04	0.84 ± 0.08
Mo	3.56±0.1	3.47±1.05	0.5 ± 0.08	1.09 ± 0.21
V	1.99±0.08	0.62±0.14	0.35 ± 0.05	2.57 ± 0.13
Zn	31.70±1.3	37.04±2.54	6.28 ± 1.15	7.56 ± 0.59

Saflaştırılmış fosfojips ile Na₂CO₃ kullanılarak Na₂SO₄ üretimi

	Saflaştırılmış Fosfojips	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	CaCO ₃
Major elementler (%)				
K ₂ O %	0.41 ± 0.02	< 0.01	0.47 ± 0.01	0.36 ± 0.02
SO ₄ %	43.46 ± 1.23	< 0.01	37.74 ± 0.43	13.49 ± 0.09
CaO %	31.75 ± 0.25	< 0.01	0.71 ± 0.04	43.38 ± 0.17
İz elementler (ppm)				
Cr	2.32 ± 0.16	< 0.01	< 0.01	3.20 ± 0.14
Fe	51.66 ± 2.91	1.81± 0.01	2.04 ± 0.46	73.41 ± 0.21
Al	30.12 ± 0.7	6.63 ± 0.07	< 0.01	16.75 ±2.04
Mn	0.48 ± 0.04	0.11±0.07	0.14 ± 0.04	0.66 ± 0.05
Mo	6.05 ± 0.27	3.47±1.05	0.86 ± 0.13	0.59 ± 0.16
V	2.05 ± 0.02	0.62±0.14	1.28 ± 0.17	0.81 ± 0.14
Zn	56.83 ± 0.33	37.04±2.54	6.33 ± 1.88	6.52 ± 0.30

Ticari CaSO₄.2H₂O ile NaNO₃ kullanılarak Na₂SO₄ üretimi

	Ticari CaSO₄.2H₂O	NaNO₃	Na₂SO₄	Ca(NO₃)₂
	Major elementler (%)			
K₂O %	0.46±0.05	< 0.01	0.4 ± 0.01	0.37 ± 0.02
SO₄ %	34.82±0.91	< 0.01	4.13 ± 0.02	41.99 ± 1.2
CaO %	26.94±1.09	< 0.01	2.84 ± 0.05	30.23 ± 0.7
	İz elementler (ppm)			
Cr	0.06 ±0.01	< 0.01	0.21 ± 0.12	< 0.01
Fe	3.52±0.8	2.77 ±0.58	1.96 ± 0.2	2.34 ± 0.05
Al	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Mn	0.09±0.01	0.13 ±0.04	0.12 ± 0.02	0.16 ± 0.01
Mo	3.97±0.6	7.23 ±2.54	0.73 ± 0.1	0.59 ± 0.05
V	0.38±0.02	0.64 ±0.08	0.5 ± 0.3	< 0.01
Zn	41.01±3.25	62.26 ±4.57	6.94 ± 0.6	7.65 ± 0.8

Fosfojips ile NaNO₃ kullanılarak Na₂SO₄ üretimi

	Fosfojips	NaNO₃	Na₂SO₄	Ca(NO₃)₂
	Major elementler (%)			
K₂O %	0.38 ± 0.01	< 0.01	0.41 ± 0.01	0.34 ± 0.02
SO₄ %	33.84±0.78	< 0.01	4.04 ± 3.3	42.31 ± 1.2
CaO %	26.81±0.04	< 0.01	2.77 ±0.09	31.94 ± 2.02
	İz elementler (ppm)			
Cr	3.43±0.08	< 0.01	0.15 ± 0.09	3.97 ± 0.4
Fe	132.76±0.8	2.77 ±0.58	1.96 ± 0.3	112.39 ± 1.7
Al	412.23±2.74	< 0.01	< 0.01	314.66 ± 3.98
Mn	0.57±0.04	0.13 ±0.04	0.17 ± 0.05	0.65 ± 0.01
Mo	3.56±0.1	7.23 ±2.54	0.53 ± 0.01	0.91 ± 0.01
V	1.99±0.08	0.64 ±0.08	0.42 ± 0.2	2.1 ± 0.5
Zn	31.70±1.3	62.26 ±4.57	5.39 ± 0.9	7.29 ± 1.3

Saflaştırılmış fosfojips ile NaNO₃ kullanılarak Na₂SO₄ üretimi

	Saflaştırılmış Fosfojips	NaNO₃	Na₂SO₄	Ca(NO₃)₂
	Major elementler (%)			
K₂O %	0.41 ± 0.02	< 0.01	0.42 ± 0.01	0.35 ± 0.02
SO₄ %	43.46 ± 1.23	< 0.01	7.03 ± 2.0	42.31 ± 2.04
CaO %	31.75 ± 0.25	< 0.01	3.52 ± 0.02	31.94 ± 1.9
	İz elementler (ppm)			
Cr	2.32 ± 0.16	< 0.01	1.05 ± 0.05	1.28 ± 0.7
Fe	51.66 ± 2.91	2.77 ±0.58	31.63 ± 1.2	30.46 ± 0.9
Al	30.12 ± 0.7	< 0.01	17.29 ± 1.05	< 0.01
Mn	0.48 ± 0.04	0.13 ±0.04	0.25 ± 0.01	0.43 ± 0.2
Mo	6.05 ± 0.27	7.23 ±2.54	0.51 ± 0.04	0.53 ± 0.2
V	2.05 ± 0.02	0.64 ±0.08	1.25 ± 0.1	0.62 ± 0.1
Zn	56.83 ± 0.33	62.26 ±4.57	6.67 ± 0.6	6.48 ± 1.01

EK 5 Süreç iyileştirme deney sonucu üretilen sodyum sülfat numuneleri ICP analiz sonuçları

SET	CaSO ₄ Kaynağı	Al, ppm	Cr, ppm	Fe,ppm	Mg,ppm	Zn,ppm
1.SET	PG	99,44	1,96	10,79	2,94	1,96
	S.PG	50,10	0,94	9,54	8,58	2,87
2.SET	PG	96,27	0,97	9,66	5,78	2,89
	S.PG	17,10	1,90	11,54	5,70	3,80
3.SET	PG	53,25	1,94	3,75	3,73	2,81
	S.PG	10,40	1,89	3,78	3,78	8,51
4.SET	PG	60,57	0,97	3,91	2,92	4,88
	S.PG	66,97	1,00	6,84	5,72	2,92
5.SET	PG	59,72	1,87	4,68	2,82	4,65
	S.PG	48,68	0,93	5,82	4,35	4,20
6.SET	PG	63,19	0,93	3,83	3,83	6,68
	S.PG	11,09	1,85	4,64	3,71	8,35
7.SET	PG	65,80	1,88	1,80	4,59	2,73
	S.PG	11,78	0,90	2,95	3,93	3,93