



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Atık jips kullanılarak amonyum sülfat üretilebilirliği

Tuğba Akkaş Boynueğri^{1*}, Melike Yıldırım Serin², Sevgi Dursun³

¹Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 06010 Keçiören, Ankara, Türkiye, ORCID ID [orcd.org/0000-0003-1047-6267](https://orcid.org/0000-0003-1047-6267)

²Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 06010 Keçiören, Ankara, Türkiye, ORCID ID [orcd.org/0000-0003-4981-8172](https://orcid.org/0000-0003-4981-8172)

³Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 06010 Keçiören, Ankara, Türkiye, ORCID ID [orcd.org/0000-0001-6368-7186](https://orcid.org/0000-0001-6368-7186)

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 26 Ağustos 2019
Revize gönderi 31 Aralık 2019
Kabul 23 Şubat 2020
Online 29 Mart 2020

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.610616

Anahtar kelimeler:

Borik asit,
Jips,
Amonyum sülfat,
Gübre.

ÖZET

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sülfürik asit kullanılarak borik asit sentezi gerçekleştirildiğinde yan ürün olarak jips ($2\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) açığa çıkar. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bağlı Borik Asit Üretim Tesislerinden çıkan yan ürün jips sulandırılarak atık barajına gönderilmektedir. Bu çalışmada, jips ($2\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) kullanılarak pH ve sıcaklık kontrollü olarak amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sentezlenmiştir. Böylece, atıktan fayda sağlanarak atık barajlarının getirdiği maliyet yüklerinin düşürülebileceği öngörülmektedir. Ayrıca, bu çalışma tarım sektöründe yeni ürün geliştirilmesi bakımından ülkemiz için önemlidir. Jips ve amonyum bikarbonat arasındaki reaksiyon sonrasında sentezlenen amonyum sülfatın X-ışını floresans spektrometresi (XRF), indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP), termogravimetrik (TGA) ve titrimetrik yöntemler ile analizleri yapılmış ve karakterize edilmiştir. Dahası, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elde edildiğinin doğrulanması için X-ışını kırınım (XRD) deseni kullanılmıştır. Sonuçta, belirlenen optimum çalışma koşullarında %98,336 saflıkta ve %88,730 verimle $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sentezlenmiştir.

Ammonium sulphate producibility using waste gypsum

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 August 2019
Received in revised form 31 December 2019
Accepted 23 March 2020
Available online 29 March 2010

Research Article

DOI: 10.30728/boron.610616

Keywords:

Boric acid,
Gypsum,
Ammonium sulphate,
Fertilizer.

ABSTRACT

Gypsum ($2\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is released as a byproduct when the synthesis of boric acid is carried out by using sulfuric acid and colemanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$). The byproduct from the Boric Acid Production Facilities of Eti Mine Works General Directorate is diluted and sent to the waste dam. In this study, ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) was synthesized as pH and temperature controlled by using gypsum ($2\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3). Thus, it is foreseen that the cost burden of waste dams can be reduced by benefiting from waste. In addition, this study is important for our country in terms of developing new products in the agricultural sector. After the reaction between gypsum and ammonium bicarbonate, ammonium sulphate synthesized was analyzed and characterized by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma (ICP), thermogravimetric (TGA) and titrimetric methods. Furthermore, X-ray diffraction (XRD) pattern was used to verify obtaining $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. In conclusion, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was synthesized by 98.336% purity and 88.730% yield under determined working conditions.

1. Giriş (Introduction)

Birçok endüstri alanında sürdürülebilir atık yönetimi konusuna artan bir ilgi gösterilmektedir. Yan ürün veya atık, eğer başka bir proseste hammadde olarak değerlendirilmezse uzun vadede problem oluşturabilir. Bir prosesin çevresel olarak negatif etkisini minimize etmek için atıklar faydalı bir proseste kullanılmalıdır. Son yıllarda, atık değerlendirme tesisleri elektrik tüketiminin maliyeti açısından devlet politikaları ile desteklen-

mektedir. Örneğin, tesisin atık kullanımı için işletilmesi durumunda elektrik tarifi ilgili sanayinin standart maliyetinin yarısına kadar düşürülebilmektedir.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü %73'lük rezerv payına sahip olup bilindiği üzere tüm dünyada lider borik asit (H_3BO_3) üreticisidir. Borik asit üretim sürecinde büyük ölçekte yan ürün olarak oluşan jipsin ($2\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) atık yönetimi hayati öneme sahiptir. Literatür ışığında, jipsin bir tür gübre olan amonyum

*Sorumlu yazar: tugbaakkas@etimaden.gov.tr

sülfat ((NH₄)₂SO₄) sentezinde reaktif olarak kullanılabilmesi açıklığa kavuşturulmuştur. Genel olarak, (NH₄)₂SO₄, amonyağın sülfürik asit veya jipsin amonyum karbonat ile birleştirilmesiyle üretilebilir. Topraktaki suya maruz kaldığında bu gübre sağlıklı bitki gelişimi ve aşırı alkaliğe hitap eden asit oluşturucu amonyum iyonları için gerekli azot salgılar. İnorganik toprak takviyesi olarak (NH₄)₂SO₄, alkali topraklara uygulandığında özel yararlar sağlar. Azot canlı ve sağlıklı bitkilerin elde edilmesinde önemli bir bileşen olsa da çok fazlası bitkilere zarar verebilir. Doğru uygulanırsa, aşırı nemli ortamlarda bile güvenlidir ve çok faydalıdır. Azotlu gübrelere göre (NH₄)₂SO₄ hem azot hem de kükürt içerdiği için bitkiler için mükemmel bir gübredir. Normalde (NH₄)₂SO₄ küçük kristal tanecikleri şeklinde üretilir [1]. Ancak, gübre olarak kullanılması için 2-4 mm çapında büyük granüller haline getirilmesi tercih edilmektedir. Böylece diğer gübre yığınları ile kolay karışımı ve daha yavaş salınımı sağlanabilmektedir [2]. Diğer taraftan bileşik gübrelere granül oluşumunda bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Literatürde bağlayıcı olarak kullanımının granül oluşum hızını artırdığı bildirilmiştir [3].

Önceki yıllarda, birçok araştırmacı kalsiyum sülfatın (CaSO₄) amonyum karbonat ((NH₄)₂CO₃) veya CO₂ ve NH₃ ile reaksiyonu ile (NH₄)₂SO₄ üretimi üzerinde çalışmalar yürütmüştür. Bu atık jipsin kimyasal işleme tabi tutulmasında yaygın olarak kullanılmış yöntemdir [4]. Bu reaksiyonlar Eşitlik-1 veya Eşitlik-2'de verildiği üzere gerçekleşmektedir.

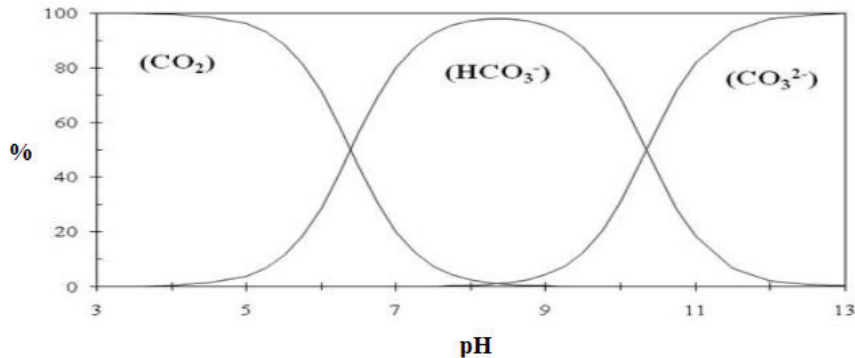
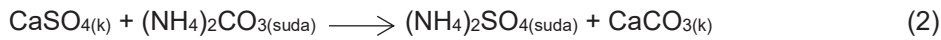
Bu reaksiyon sonucunda amonyum sülfat ve kalsiyum karbonatın elde edilmesi aslında endüstriyel ölçekte ilk defa Merseburg Almanya'da 1909 yılında gerçekleştirilmiştir [5]. Çok karmaşık olmayan bir reaksiyon ünitesinde nispeten pahalı olan amonyak, ucuz CO₂ ve fiyatı uzun bir süre düşük olan ve düşük kalan jips kay-

nağı kullanılarak Merseburg prosesi ile üretim gerçekleştirilmiştir. Bu proseste, reaksiyon reaktantlarından CO₂'in enerji seviyesi, mineral yapısındaki karbonatın enerji seviyesinden yüksek olduğu için CO₂ sızıntısı olması kaçınılmazdır. Dolayısıyla, hem atmosfere CO₂ salınımı ve küresel ısınma açısından hem de prosesin ekonomik olarak verimli olabilmesi için son yıllarda prosesin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [6]. Literatürde verilen yeni bir proses, (NH₄)₂SO₄ gübre üretiminde amonyak ve enerji tüketimi düşürmeyi ve yüksek karbon dönüşümü ile reaksiyon süresinin kısaltılmasını önermektedir [7].

Diğer taraftan, amonyum bikarbonat (NH₄HCO₃) ile kalsiyum sülfat (CaSO₄) reaksiyonuna dayanan çalışmalar nispeten azdır. Bu şekilde (NH₄)₂SO₄ ve CaCO₃ elde edilmesi kompleks bir reaksiyon olmakla beraber reaksiyon parametrelerinden hassas bir şekilde etkilenmektedir [8]. CaCO₃ oluşumunun sağlanması için pH anahtar parametre olarak belirlenmiştir. CaCO₃ oluşumu hidronyum iyonu salınımı ile birlikte gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, Eşitlik-3 ve Eşitlik-4'de çözeltinin pH değerinde ani düşüş görülmektedir.

pH<5 iken çözelti esas olarak çözünmüş CO₂ içermekte ve bu gaz çözülden uzaklaşma eğilimindedir. pH≈8,3 bölgesinde çözelti esas olarak HCO₃⁻ iyonları içermektedir. Bu pH değerinden itibaren CO₃⁻² iyonları oluşumu başlamaktadır. pH≈10,3 olduğunda %50 HCO₃⁻, %50 CO₃⁻² iyonu çözeltide bulunmaktadır [6]. Şekil-1'de CO₂, HCO₃⁻ ve CO₃⁻² yüzdelerinin pH ile değişimi (30°C) grafiksel olarak görülmektedir.

CaSO₄ ile NH₄HCO₃ reaksiyonu sonucunda CaCO₃ elde edilmesi için HCO₃⁻ iyonlarına ihtiyaç olmakla beraber HCO₃⁻ ve CO₃⁻² oranının diğer bir ifadeyle pH değerinin belirlenmesi önemli olup bu konu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.



Şekil 1. CO₂, HCO₃⁻ ve CO₃⁻² yüzdelerinin pH ile değişimi (30°C) [9] (Variation of CO₂, HCO₃⁻ and CO₃⁻² percentages with pH).

Bu çalışmanın amacı, borik asit sentezi sırasında oluşan yan ürün jips ve NH_4HCO_3 hammaddelerinden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Reaksiyon parametreleri olan pH, sıcaklık ve kullanılan NH_4HCO_3 reaktant miktarının sentez çalışmalarına etkisi incelenmiş ve optimum sentez şartlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, bu çalışma atık yönetimi ve kullanımı için bir çözüm önerisi niteliği taşımakta olup tarım sektörü için yeni ürün geliştirilmesi bakımından önemlidir.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

2.1. Jipsin karakterizasyonu (Characterization of gypsum)

Bu çalışmada kullanılan jips ($2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Emet Bor İşletme Müdürlüğü Borik Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Söz konusu numunenin kimyasal analizi X-ışını floresans spektrometresi (Bruker S8 TIGER marka XRF), indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (Agilent 5110 marka ICP-OES) cihazları ve titrimetrik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca partikül boyut dağılımının belirlenmesi için lazerli partikül boyut analizi (MALVERN Mastersizer 2000) yapılmıştır.

2.2. Reaksiyon ve numune Hazırlama (Reaction and sample preparation)

Reaksiyon hammaddelerinden NH_4HCO_3 %99 üzeri saflıkta Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Amonyum sülfat sentezi Eşitlik-5' de verilen kimyasal reaksiyonda görüldüğü üzere gerçekleştirilmiştir.

Belirli miktarda tartılan ve behere alınan jips üzerine sırasıyla su ve yavaş yavaş NH_4HCO_3 eklenmiştir. Literatürde verilen reaksiyon süresi ve karıştırma hızı ile ilgili bilgiler doğrultusunda reaksiyon süresi 4 saat ve karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir [10].

Öncelikle, reaksiyon hammaddelerinden NH_4HCO_3 reaktant miktarının belirlenmesine yönelik çalışmalar ile pH etkisinin araştırılması yapılmıştır. Bu amaçla, teorik olarak kullanılması gerekenden 1,1, 1,4 ve 1,7 kat fazla

NH_4HCO_3 kullanılmış ve pH 7-8, 11 için $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ürün saflığı ve söz konusu reaksiyon verimi incelenmiştir. Daha sonra, reaksiyon parametrelerinden sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla 20-25°C, 55°C ve 70°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta diğer parametreler sabit tutularak sentez çalışmaları yapılmıştır.

Deney düzeneği Şekil 2'de görüldüğü üzere ısıtıcı-ly manyetik karıştırıcı, beher ve sıcaklık kontrolörden oluşmaktadır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı süzölmüştür. Katı kısım etüvde 40°C' de kurutulmuştur. Süzme işlemi sonrasında kalan çözeltiden amonyum sülfatın katı halde elde edilmesi için buharlaştırma yapılmıştır. Amonyum sülfat numunesi kimyasal analiz yapılmadan önce 40°C' de kurutulmuş ve sabit tartıma getirilmiştir.

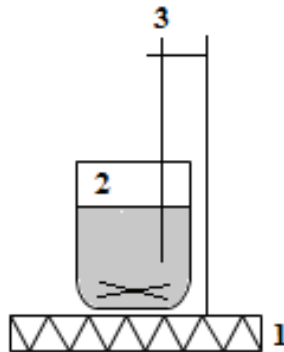
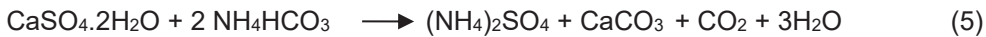
2.3. Karakterizasyon çalışmaları (Characterization studies)

Etüvde kurutulmuş sabit tartıma getirilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve yan ürün CaCO_3 kimyasal analizlerinin yapılması için X-ışını floresans spektrometresi (Bruker S8 TIGER marka XRF), indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (Agilent 5110 ICP-OES), X-ışını kırınımı (XRD, RIGAKU marka), termogravimetri (Netzsch STA 449F3 Jupiter marka TGA) cihazları ve titrimetrik yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca, LEICA M205C ışık mikroskobu ile üretilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ numunesinin belirli ölçeklendirmelerde görüntüleri alınmıştır.

2.4. Granülasyon çalışması (Granulation study)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın tarım sektöründe kullanılması için 2-4 mm granül gübre oluşumunda bağlayıcı olarak kullanımına yönelik bir çalışma yapılmıştır. Bu deneysel çalışmada, oda sıcaklığında hazırlanan doygun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltisi kolemanitin granülasyonunda bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Kolemanit minerali bitkiler için mikro besleyici olan bor elementi içermektedir.

Hazırlanan çözelti belirli bir miktarda düz bir yüzeye serilen kolemanit üzerine belirli oranlarda damlatılmış ve ıslak elemeye tabi tutulmuştur. ıslak eleme sonrası



Şekil 2. Reaksiyon düzeneği (1. Isıtıcıly manyetik karıştırıcı, 2. Beher, 3. Sıcaklık kontrolör) (Reaction setup (1. Magnetic stirrer with heater, 2. Beaker, 3. Temperature controller)).

alınan granüller 90°C'de yaklaşık 3 saat etüvde kurutulmuş ve böylece granüler gübre hazırlanmıştır. LEICA M205C ışık mikroskobu ile hazırlanan granüler gübre mikroskop görüntüleri belirli ölçeklendirmelerde alınmıştır.

3. Sonuçlar ve tartışma (Result and discussion)

3.1. Jipsin karakterizasyonu sonuçları (Results of gypsum characterization)

Borik asit sentezi proses atığı olarak oluşan jips çamuru kurutulup öğütücüden geçirilmiş ve ardından lazerli partikül boyut analizi yapılmıştır. Jips numunesi içeriğinin %50'sinin 16 µm %90'ının 40 µm altında olduğu görülmüştür. Şekil 3'te jipsin partikül boyut dağılımı verilmiştir.

Partikül boyut aralığı tanımlanan jipsin kimyasal analizleri önceki kısımlarda ifade edilen teknikler kullanılarak yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Emet Bor İşletme Müdürlüğü Borik Asit Fabrikasından temin edilen jips atığında %3 civarında bor oksit bulunduğu görülmüş ve tespit edilen 1,67 ppm Arsenik (As) bölgenin jeolojik yapısından kaynaklanmaktadır.

3.2 Reaksiyon ve numune hazırlama sonuçları (Reaction and sample preparation results)

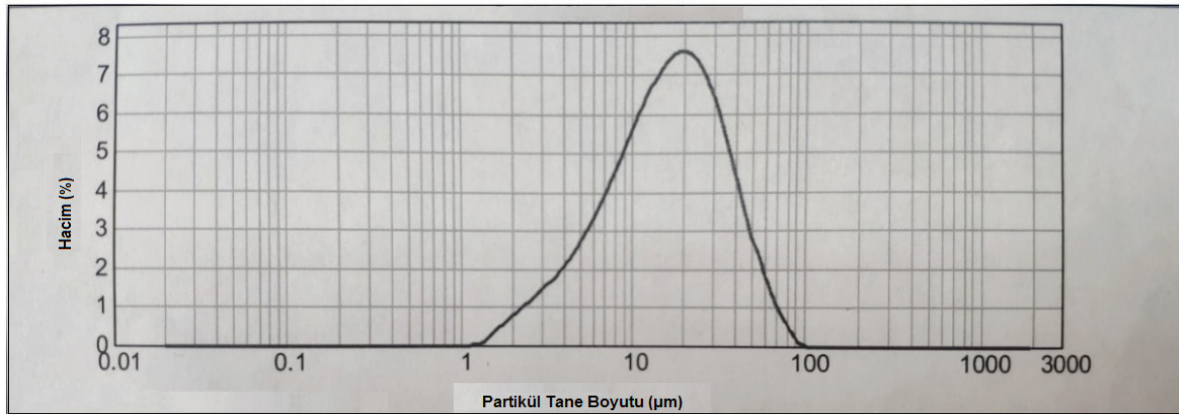
DeneySEL çalışmalarda jips ve NH_4HCO_3 reaksiyonu tamamlandıktan sonra uygulanan süzme işlemi sonrasında alınan süzüntü ve katı numune analizlerine göre, kurutulmuş süzüntünün yan ürün kalsiyum karbonat (CaCO_3) olduğu ve buharlaşmadan sonra elde edilen katının (NH_4) $_2$ SO $_4$ olduğu görülmüştür. Belirlenen

parametrelere göre yukarıda verilen reaksiyon (Eşitlik 5) sonucunda (NH_4) $_2$ SO $_4$ ve yan ürün olarak CaCO_3 üretilmiş ve bu üretimin temel dayanağı XRD desenlerinden elde edilen veriler olmuştur. XRD çalışmalarında kullanılan RIGAKU marka cihazın X-ışını tüpü Cu olup 3 - 90 derece aralığında 40kV, 20mA çalışma koşullarında ve 0,6 sn sürede 0,02 basamak açısı kaydedecek şekilde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'de gerçekleştirilen reaksiyon sonunda elde edilen ürün ile ticari (NH_4) $_2$ SO $_4$ XRD desenlerinin karşılaştırılması görülmektedir.

Üretilen ve ticari (NH_4) $_2$ SO $_4$ XRD desenlerindeki piklerin uyumlu olduğu Şekil 4'de açıkça görülmektedir. Piklerin şiddetleri analizi yapılan numunelerin saflıklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, yan ürün olarak CaCO_3 elde edildiği Şekil 5'te verilen XRD deseni ile doğrulanmıştır.

(NH_4) $_2$ SO $_4$ üretim parametrelerinden NH_4HCO_3 reaktant miktarı, pH ve sıcaklık etkisinin elde edilen numune saflığı ve reaksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmış ve elde edilen veriler Çizelge 2'de verilmiştir.

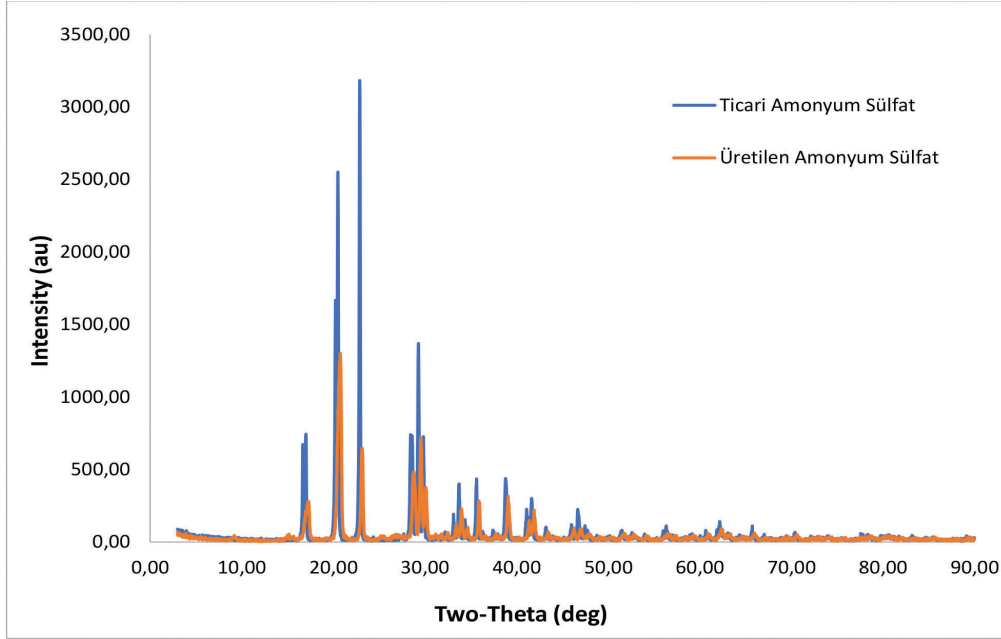
Teorik olarak kullanılması gereken NH_4HCO_3 reaktant miktarından 1,1 kat fazlasıyla çalışmalara başlanılmış ve bu değer sabitlenerek reaksiyon sıcaklığı değiştirilmiş ve sıcaklığın artırılmasıyla (NH_4) $_2$ SO $_4$ saflığı değişmezken en yüksek reaksiyon verimi 55°C'de elde edilmiştir. NH_4HCO_3 reaktant miktarı biraz daha artırılmış teorik olarak kullanılması gerekenden 1,4 kat fazlasıyla çalışmalar yapılmış ürün saflığının ve reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Ayrıca, belirlenen bu reaktant miktarı sabitlenerek pH artırılmış ve ürün saflığının pH etkisiyle arttığı görülmüştür. Diğer taraftan, pH artınca reaksiyon verimi bir miktar düşmüştür.



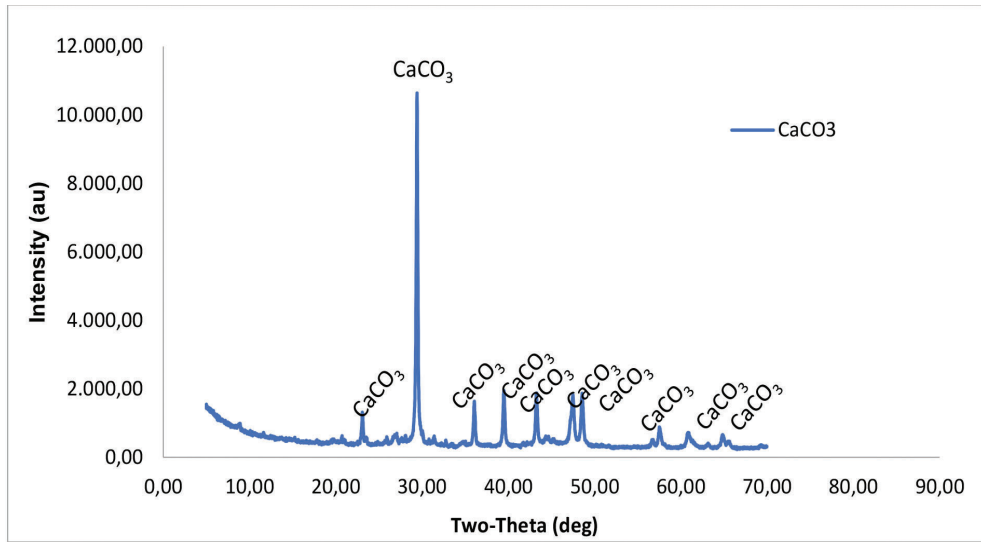
Şekil 3. Jips lazerli partikül boyut analizi (Particle size analysis of gypsum with laser).

Çizelge 1. Jips analizi sonuçları (%) (Analysis results of gypsum).

B $_2$ O $_3$	Na	Ca	SO $_4$	Fe	Si	As
3,26	340(ppm)	17,9	42,38	0,43	2,92	1,67(ppm)
Al	Mg	Sr	K	Li	Kızdırma Kaybı	Nem
0,78	0,88	1,09	0,58	0,5 ppm	24,17	32,32



Şekil 4. Üretilen ve ticari amonyum sülfat (Merck $\geq 99,5$) XRD desenleri (XRD patterns of produced and commercial ammonium sulfate).



Şekil 5: Üretilen CaCO_3 XRD deseni (XRD pattern of produced CaCO_3).

Çizelge 2. Çalışma koşulları ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ saflığı (Working conditions and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ purity).

No	pH	Sıcaklık (°C)	Kullanılan:Teorik NH_4HCO_3 Oranı	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Saflık (%)	Reaksiyon Verimi(%)
1	7-8	20-25	1,1:1	85,037	40,361
2	7-8	55	1,1:1	84,336	49,391
3	7-8	70	1,1:1	84,143	36,781
4	7-8	20-25	1,4:1	91,554	60,099
5	11	20-25	1,4:1	92,589	56,698
6	7-8	20-25	1,7:1	95,505	59,166
7	7-8	55	1,4:1	98,336	88,730

NH_4HCO_3 reaktant miktarından 1,7 kat fazlasıyla çalışmalar pH 7-8 ve 20-25°C'de yapılmış ürün saflığının belirgin şekilde artarak %95,505 olduğu görülmüştür. Ancak, reaksiyon verimi %59,166'da kalmış ve verimin artırılması için reaksiyon sıcaklığı artırılarak 55°C'de deneysel çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, NH_4HCO_3

reaktant miktarı teoriden 1,4 kat fazlasıyla ve pH 7-8'de çalışılmış hem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ saflığı hem de reaksiyon verimi artmış sırasıyla %98,336 ve 88,730 olarak hesaplanmıştır. Yürütülen çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda pH 7-8'de teoriden 1,4 kat fazla reaktant ile 55°C'de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sentez reaksiyonu

gerçekleştirmenin en iyi koşulları sağladığı görülmüştür. Şekil 6'da $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ saflığının belirlenen 7 farklı deney koşulunda değişimi görülmektedir.

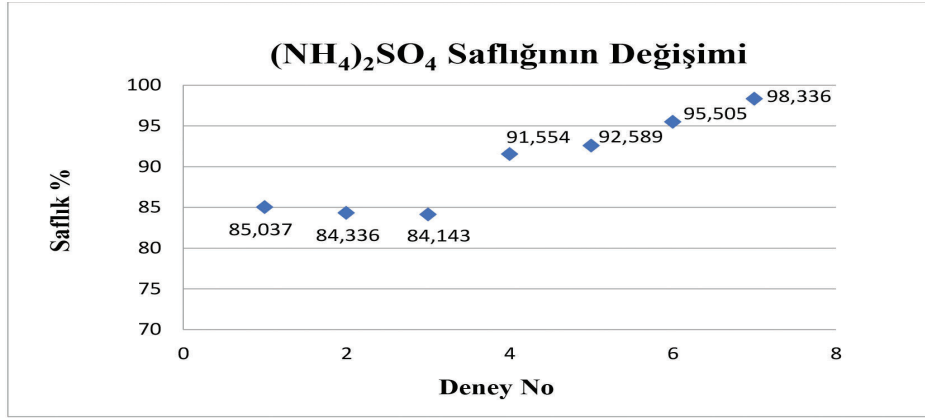
Görüldüğü üzere elde edilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ saflığı reaksiyon parametrelerine göre %84 – 99 arasında değişim göstermektedir. 7 numaralı deney koşulları optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ürünü ve ticari amonyum sülfatın termogravimetric analizleri azot (N_2) atmosferinde, $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ hızda yapılmış ve elde edilen analiz sonucu Şekil 7'de verilmiştir.

Şekil 7'de görüldüğü üzere 7. Deney sonucunda elde edilen ürün 426°C 'de neredeyse tamamen bozunurken ticari ürünün 448°C 'de tamamı bozunmuştur. Ticari ürün ile elde edilen ürün arasında gözlenen termal bozunma sıcaklık farkının elde edilen ürün içerisinde bulunan bor içeriğinden olduğu düşünülmektedir. Elde edilen ürünün termal olarak bozunma sıcaklığı ve grafiği literatürde verilen ($422,5^\circ\text{C}$) ile de uyumludur [10]. Elde edilen ürün %97,98 ağırlık kaybı göstermiş daha

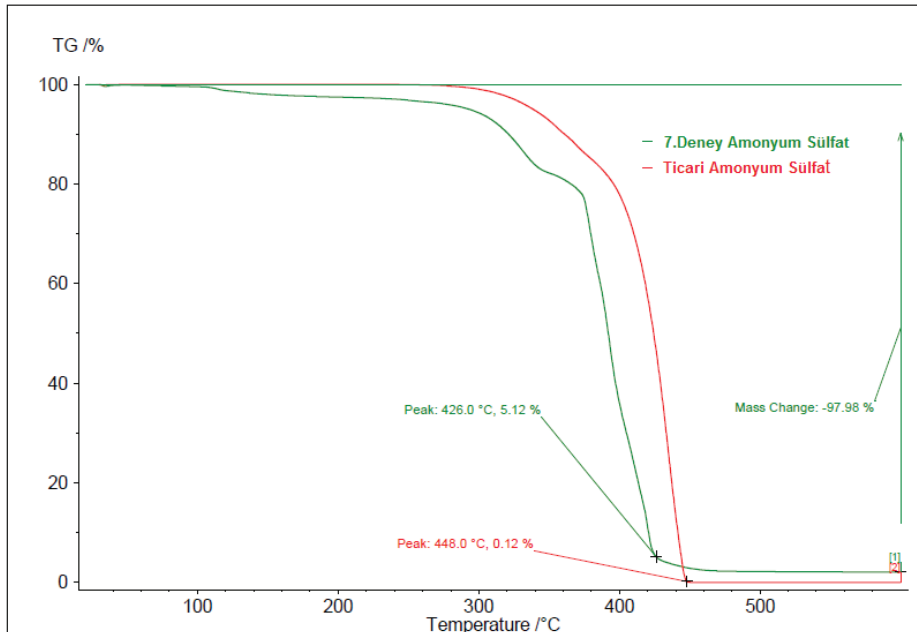
önce belirlenen saflık değeri %98,336 ile bu değer örtüşmektedir. TGA analizi ve ürünün sülfat içeriği sonucundan hesaplanan saflık değeri %98 saflıkta ürün sentezlendiğini doğrulamaktadır.

Tarım sektöründe gübre olarak kullanılan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ azot içeriğinin %21 olması beklenmekte olup üretilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ içeriğinde %20,6 amonyak azotu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, azot içeriği bakımından elde edilen ürün gübre kullanımına uygundur. Jips yapısında bulunan bor içeriğinden kaynaklı nihai üründe bor içeriği bulunmaktadır. Jipse reaksiyon öncesi yıkama vb. işlemler uygulanarak yapıdaki bor alınabilir. Ancak bor elementini tarım sektöründe hali hazırda gübre olarak kullanılmakta ve faydası kanıtlanmıştır [11].

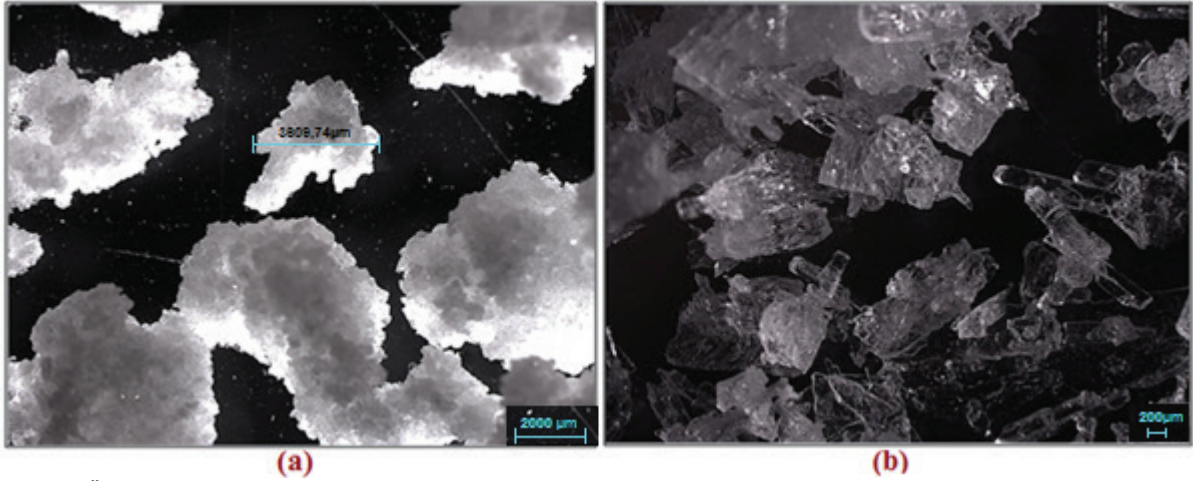
Reaksiyon sonunda elde edilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün LEICA M205C ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. Buharlaştırma işlemi sonrasında alınan ürün (a) ve tekrar kristallendirme (b) ile alınan ürün görüntüleri sırasıyla görülmektedir.



Şekil 6. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ saflığının değişimi (Variation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ purity).



Şekil 7. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ürünü ve ticari amonyum sülfatın TGA verileri (N_2 atmosferinde, $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ hızda) (TGA data of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ product and commercial ammonium sulfate (N_2 atmosphere, $5^\circ\text{C}/\text{min}$)).



Şekil 8. Üretilen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mikroskopik inceleme görüntüleri (Microscopic examination images of produced $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Tekrar kristallendirme işleminin kristal yapısı üzerinde olumlu etkisi Şekil 8'de görülmektedir. Söz konusu üretim prosesinde son aşama olarak tekrar kristallendirme basamağının ilave edilmesi kristal oluşum ve dayanım özelliklerinin geliştirilmesi için önemli görülmektedir. Ayrıca, bu yöntem ürün saflığının da artmasına katkıda bulunacaktır.

3.3. Granülasyon çalışması sonuçları (Results of granulation studies)

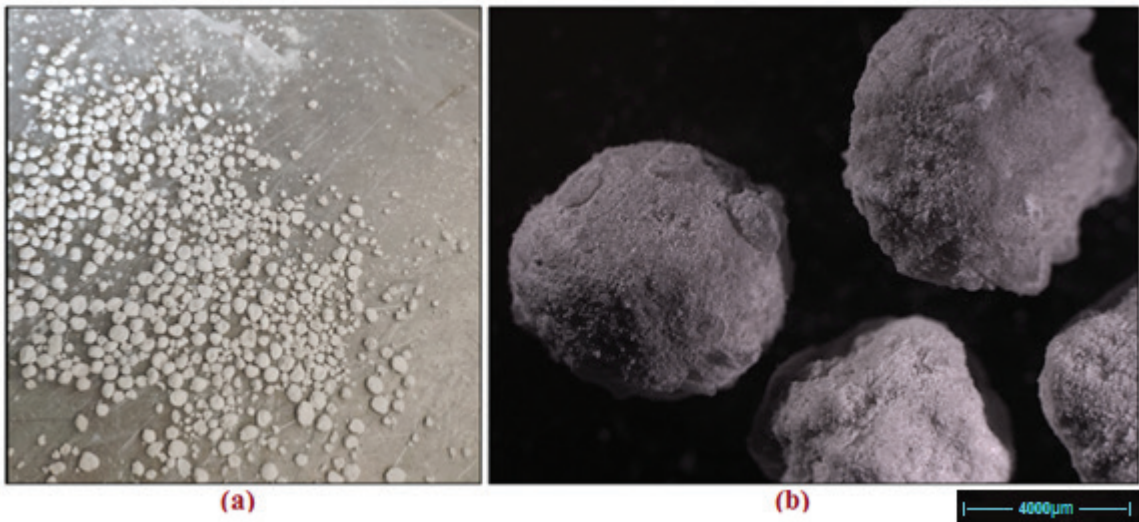
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün bağlayıcı olarak kullanımı ile elde edilen gübre olarak kullanılacak 2-4 mm kolemanit granüller Şekil 9'da verilmiştir.

Yapılan çalışmada $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün doymuş çözeltisinin bağlayıcı olarak kullanıldığı çalışma granül eldesi sağlanmış ancak bu granüllerin dayanımının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, literatürde bildirildiği üzere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün tek başına değil farklı bileşiklerle kombinasyon halinde granülasyonda kullanılması konusunda çalışmalar detaylandırılmalıdır [3].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, esas olarak atık gips ve NH_4HCO_3 reaktantlarından $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün sentezi yapılmıştır. Sentezde kullanılan reaktantlardan NH_4HCO_3 'ün stokiometrik orandan fazla kullanılmasının elde edilen ürünün saflığına belirgin etkisi olduğu belirlenmiştir. Optimum pH aralığı 7-8 olarak gözlemlenmiştir. Ürün saflığının yanında reaksiyon veriminin de artırılması için sıcaklık parametresi üzerinde çalışmalar yapılmış ve 55°C 'de reaksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Stokiometrik değerden 1,4 kat fazla NH_4HCO_3 reaktant ile pH 7-8 ve 55°C 'de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sentez reaksiyonu gerçekleştirilenin en iyi koşulları sağladığı görülmüştür. Diğer taraftan, yapılan deneysel çalışmalarda yan ürün olarak gelen CaCO_3 'ün ise CaO kaynağı olarak çimento sanayisinde kullanılabilme potansiyeli vardır.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün temelde tarım sektöründe gübre olarak kullanımı düşünülmektedir. Son yıllarda bileşik gübre yapımı konusunda ve granülasyonda kullanılan bağlayıcılar üzerinde çalışmalar yoğun olarak yürütülmektedir.



Şekil 9. (a) 2-4 mm kolemanit granüller (b) LEICA M205C ışık mikroskopunda granül görüntüsü ((a)2-4 mm colemanite granules(b)Images of granules under LEICAM205C light microscope).

Eti Maden İşletmeleri tarafından güncel olarak devam eden bor içerikli gübre üretim çalışmalarından hareketle $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün 2-4 mm kolemanit ve diğer borlu bileşiklerin granülasyon çalışmalarında bağlayıcı olarak kullanılarak yapıya dahil edilmesinin tarım sektörüne farklı bir ürün sağlayacağı öngörülmektedir. Bu çalışmadan hareketle fiziksel dayanımı geliştirilirse umut vadeden kompleks gübre granülleri elde edilmesinin mümkün olduğu öngörülmektedir. Böylece, amonyum sülfatın saf olarak doğrudan gübre olarak kullanılmasının yanısıra bağlayıcı olarak kullanılabileceği de görülmüştür. Bu ürün yapısında gelecek safsızlıkların limit değerler içinde kalmasını da sağlayacaktır.

Sonuçta, atık yönetimi tüm dünyada ilgi uyandıran bir konudur. Bu kapsamda, bu çalışma atık veya yan ürün olarak tanımlanan jipsten kurtulmak için bir çözüm önerisi olarak ele alınabilir. Diğer bir ifadeyle, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak tarım sektörüne $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ün kazandırılması sayesinde atıkların faydalı bir alanda değerlendirilmesinin sağlanabileceği görülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgment)

Tüm katkılarından dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- [1] Wang G., Yang L., Lan R., Wang T., Jin Y., Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed, *Particuology*, 11 (5) 483–489, 2013.
- [2] Hemati M., Cherif R., Saleh K., Pont V., Fluidized bed coating and granulation: Influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics, *Powder Technol.*, 130 18-34, 2003.
- [3] Xue B. Huang H. Mao M., Liu E., An investigation of the effect of ammonium sulfate addition on compound fertilizer granulation, *Particuology*, 31 54–58, 2017.
- [4] Cordell G. B., Reaction kinetics of the production of ammonium sulfate from anhydrite, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 7 (2) 78–84, 1968.
- [5] Gopinath N. D., Disposal or use of gypsum in production of ammonium sulfate, In: Slack AV (ed.) *Phosphoric acid*, Vol 1. Part 11. Marcel Dekker, New York, 541–566, 1968.
- [6] Azdarpour A., Asadullah M., Junin R., Manan M., Hamidi H. Mohammadian E., Direct carbonation of red gypsum to produce solid carbonates, *Fuel Process. Technol.*, 126 429-434, 2014.
- [7] Bao W., Zhao H., Li H., Li S., Lin W., Process simulation of mineral carbonation of phosphogypsum with ammonia under increased CO_2 pressure, *J. CO2 Util.*, 17 125-136, 2017.
- [8] Zhao J., Song X., Sun Z., Xu Y., Yu J. Design and optimization of the preparation of calcium carbonate from calcium sulfate and ammonium bicarbonate, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 12 (1) 611–621, 2014.
- [9] Zarga Y., Elfil H., Boubaker H. B., Calcium sulfate and calcium carbonate simple and mixed precipitations, *J. of New Sci.*, 8 (2) 7-16, 2014.
- [10] Kandil A. H. T., Cheira M. F., Gado H. S. Soliman M. H., Akl H. M., Ammonium sulfate preparation from phosphogypsum waste, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 10 24-33, 2017.
- [11] Kurşun İ., Gürbüz M. A., Günay E., Kaya Y., Evcı G., Süzer S., Pekcan V., Effect of boron fertilizing on sunflower yield in Thrace region, *BORON*, 1(2) 74-85, 2016.