T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOSFAT GÜBRESİ ÜRETİMİNDEN KAYNAKLANAN FOSFOJİPS ATIKLARINDAN P_2O_5 (DİFOSFAT PENTA OKSİT) GERİ KAZANIMI

İdris ÖZHAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ŞANLIURFA
2021

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOSFAT GÜBRESİ ÜRETİMİNDEN KAYNAKLANAN FOSFOJİPS ATIKLARINDAN P_2O_5 (DİFOSFAT PENTA OKSİT) GERİ KAZANIMI

İdris ÖZHAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ŞANLIURFA
2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGE DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Fosfojips 2
1.1.1. Fosfojipsin Tanımı 2
1.1.2. Fosfojipsin Özellikleri 2
1.1.3. Fosfojipsin Kullanım Alanları 3
1.1.4. Fosfojipsin Türkiye'de Kullanımı 4
1.2. Fosforik Asit Üretimi ve Fosfojips Oluşumu 5
1.2.1. Fosforik asit Üretimi Yan Ürünü Olan Fosfojipsin Meydana Gelişi ve Önemi 5
1.2.1.1. Fosfat Kayası 6
1.2.1.2. Fosforik Asit Üretimi 7
1.2.1.3. PA Üretimindeki Başlıca İşlemler 9
1.3. Fosfojips Atıklarının Depolanması 12
1.3.1 PG Depolama Alanı Yer Seçim Kriterleri 14
1.4. Fosfojips Atıklarının Çevreye Olan Etkisi 19
1.4.1 PG Radyoaktif Test 22
1.4.2 Denizlere Dökülen Ve Arazide Gelişi Güzel Depolanan PG'nin Çevresel Etkileri 24
1.5. Fosfojips Atıklarının Değerlendirilmesi 27
1.5.1. Yapı Sanayiinde Değerlendirilmesi 27
1.5.2. Gübre Sanayiinde Değerlendirilmesi 28
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 30
2.1. Litaretür 30
3. MATERYAL ve YÖNTEM 36
3.1.Materyal 36
3.1.1. Çalışma Alanı 36
3.2. Araştırma Alanının Toprak Özellikleri 36
3.3. Fosforik Asit Üretiminde Kullanılan Fosfat Kayası ve Maden Yatakları 37
3.4. Deneyde Kullanılacak Araç Gereçler 38
3.5 Araştırmada Kullanılan Fosfojips Atığı Üretim Aşamaları 40
3.6. Araştırmada Kullanılacak Fosfojips 44
3.7. Fosforik Asit Üretimi Sonrası Üretilen Fosfojipsin Atılacağı Atık Alanı Yapım Aşamaları 45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 49
4.1. Fosfojips Numunesine Ait Deney Sonuçlarının Yorumlaması İçin Gerekli Genel Bilgiler 49
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 54
5.1. Sonuçlar 54
5.2. Öneriler 55
KAYNAKLAR 56
ÖZGEÇMİŞ 59

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOSFAT GÜBRESİ ÜRETİMİNDEN KAYNAKLANAN FOSFOJİPS ATIKLARINDAN P_2O_5 (DİFOSFAT PENTA OKSİT) GERİ KAZANIMI

İdris ÖZHAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Fatih DİLEKOĞLU
Yıl:2021 Sayfa:59

Fosforik asit üretiminde çok miktarda ortaya çıkan fosfojips atık maddesi küresel bir sorundur. Hem dünya üzerindeki diğer ülkelerde hem de ülkemizde bu sorunun çözümü için değişik alternatifler bulunmaya çalışılmaktadır. Bu doğrultuda gerçekleştirilen bu çalışmada sıcaklık, yıkama sayısı, yıkama süresi parametreleri göz önünde bulundurarak fosfojips içerisindeki ağır metal ve ekonomi için değerli P_2O_5 geri kazanımı değerlendirilmiştir. Çalışmanın sonucunda sıcaklık, yıkama sayısı, yıkama süresi parametlerinin uygun değerleri belirlenmiştir. Yine yapılan analizlerde kazanılan P_2O_5 miktarının 3000ppm olduğu gözlemlenmiştir. Bu da lt'de 3 gr, 1 tonda 3kg geri kazanımı ifade etmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Fosforik asit, Fosfojips, kimyasal atık, çevresel etki, P_2O_5

ABSTRACT

MSc Thesis

RECOVERY OF P_2O_5 (DIPHOSPHATE PENTA OXIDE) FROM PHOSPHOGYPSUM WASTE FROM PHOSPHATE FERTILIZER PRODUCTION

İdris ÖZHAN

Harran University
Graduate School of Natural And Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Süpervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Fatih DİLEKOĞLU
Year 2021, Page: 59

Phosphogypsum waste material, which occurs in large quantities in the production of phosphoric acid, is a global problem. Different alternatives are tried to be found for the solution of this problem both in other countries around the world and in our country. In this study, which was carried out in this direction, the heavy metal in phosphogypsum and valuable P_2O_5 recovery for economy were evaluated by considering the temperature, washing number, washing time parameters. As a result of the study, the appropriate values of the temperature, number of washings and washing time parameters were determined. Again in the analyzes, it was observed that the amount of P_2O_5 gained was 3000ppm. This means a recovery of 3 g per liter and 3 kg per 1 ton.

KEYWORDS: Phosphoric acid, Phosphogypsum, chemical waste, environmental impact, P_2O_5

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bilgi, öneri, yardım ve desteğini esirgemeyen ayrıca engin fikirleriyle akademik anlamda yetişme ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Fatih DİLEKOĞLU'na, yoğun çalışmalarım sırasında sabır gösteren geniş aileme ve eşim Hatice, oğlum Ali Karan'a Mardin Etibakır Çalışma arkadaşlarıma, Laboratuar birimi ve müdürlerime tüm katkılarından ve pozitif yaklaşımlarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Dünya fosfat cevheri rezervleri 6
Şekil 1.2. PR'den termal proses ve yaş proses yöntemleriyle ile PA üretimi şeması 8
Şekil 1.3. Yaş prosesle PA üretiminin Basit iş akışı şeması 10
Şekil 1.4. Dihidrat prosesi ile PA üretimi işlem akışı şeması 12
Şekil 1.5. Depoları için teklif edilen taban membran sistemi 16
Şekil 1.6. PG depolama tesisi kesit görüntüsü 17
Şekil 1.7. PG atığı depolama ve alanda oluşan suyun proseste kullanılması 18
Şekil 1.8. PG atığı genellikle sulu bulamaç 19
Şekil 1.9. Yol Yapımı için alt-temel/alt-sınıf olarak kullanım için PG spesifikasyonu 27
Şekil 1.10 Marmara denizi sahillerinde toplam fosfor değişimi 28
Şekil 3.1. Araştırma alanına ait harita 37
Şekil 3.2. Fosfat madeni ve üst kısımdaki dekapaj 38
Şekil 3.3. Ham fosfat madeni 39
Şekil 3.4. Deney düzeneği 39
Şekil 3.5. Laboratuvar deney ortamı 1 40
Şekil 3.6. Laboratuvar ortamı 2 40
Şekil 3.7. Fosfat kayası yığını 41
Şekil 3.8. Primer kırıcı üstten görünüm 41
Şekil 3.9. Primer kırıcı 42
Şekil 3.10. Öğütülmüş fosfat yığını 42
Şekil 3.11. Filtrasyon ünitesi 43
Şekil 3.12. Filtrasyon ünitesi döküm aşaması 43
Şekil 3.13. Fosfojips numunesi alım yeri 44
Şekil 3.14. Fosfojips döküm bandı 44
Şekil 3.15. Fosforik asit üretimi sonucu oluşan fosfojips 1 45
Şekil 3.16. Fosforik asit üretimi sonucu oluşan fosfojips 2 45
Şekil 3.17. Fosfojips kil serim ve sıkıştırma aşaması 46
Şekil 3.18. Fosfojips membran serim aşaması 46
Şekil 3.19. Fosfojips membran kaynak aşaması 47
Şekil 3.20. Fosfojips keçe serim aşaması 47
Şekil 3.21. Fosfojips alt drenaj boru sistemi serim işlemi 48
Şekil 3.22. Fosfojips alt drenaj boru sistemi serim aşaması 2 48
Şekil 3.23. Fosfojips çakıl serim işlemi 49
Şekil 3.24. Fosfojips atığı atılmaya hazır atık sahası 49
Şekil 4.1. Sıcaklığın P_2O_5 in Geri kazanımı üzerindeki etkisi 52
Şekil 4.2. Yıkama süresinin P_2O_5 in Geri kazanımı üzerindeki etkisi 54
Şekil 4.3. Yıkama sayısına göre kalan P_2O_5 miktarı 55

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Yol yapımı için alt-temel/alt-sınıf olarak kullanım için pg spesifikasyonu 5
Çizelge 1.2. PG atıklarını depolama ölçütleri (Mg/Kg kuru madde) 14
Çizelge 1.3. Yol yapımı için alt-temel/alt-sınıf olarak kullanım için pg spesifikasyonu..... 22
Çizelge 4.1. Sıcaklığın P_2O_5 geri kazanımı üzerinde etkisi (A numunesi)..... 50
Çizelge 4.2. Sıcaklığın P_2O_5 geri kazanımı üzerinde etkisi (D numunesi)..... 51
Çizelge 4.3. Sıcaklığın P_2O_5 geri kazanımı üzerinde etkisi (E numunesi) 51
Çizelge 4.4. Sıcaklığın P_2O_5 in Geri kazanımı üzerindeki etkisinin mukayesesi 51
Çizelge 4.5. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisi..... 52
Çizelge 4.6. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisi..... 53
Çizelge 4.7. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisinin incelendiği ortalama değerler 53
Çizelge 4.8. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisi çizelgesi..... 54
Çizelge 4.9. P_2O_5'in geri kazanımı için yapılan yıkama sayısına göre konsantrasyon değişimi..... 55
Çizelge 4.10. XRF cihazıyla ölçülen fosfojipsteki toplam P_2O_5 miktarı(%)..... 55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BŞ	Bitümlü Şist
$CaSO_4.2H_2O$	Kalsiyum sülfat dihidrat (Alçı Taşı-Fosfojips)
EPA	Çevre Koruma Ajansı
HCl	Hidroklorik asit
HNO_3	Nitrik asit
IAEA	Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
P	Fosfat
PG	Fosfojips
PR	Fosfat kayası
TP	Toplam Fosfor

1. GİRİŞ

Tarihten günümüze insanoğlu dünya üzerindeki kaynakları kendi ihtiyaçları doğrultusunda kullanmıştır ve kullanmaya devam edecektir. Bu kaynaklar her ne olursa olsun doğrudan işlenmeden ya da dolaylı yoldan ve işlenerek kullanılmaktadır. İşte bu süreç içerisinde de türlü nitelikte atık maddeler ortaya çıkmaktadır.

Ortaya çıkan atık maddelerin gerekli şekilde işlenip farklı alanlarda kullanılmak üzere dönüştürülmesi her bakımdan çok önemlidir. Yeryüzünde sürdürülebilir bir yaşam potansiyelinin olması için kaynakların doğru kullanılması ve doğru işlenmesi ortaya çıkacak olan atık madde miktarında da etkili olacaktır.

Atık maddelerin depolanması, dönüştürülmesi ya da imha edilmesi ekonomiye ayrıca bir yük getirmekle birlikte bahsi geçen durumların yeryüzündeki sürdürülebilir yaşam potansiyeline katkısı büyüktür.

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de endüstriyel üretimlerin sonrasında ortaya çıkan pek çok atık maddeden birisi de fosfojipstir. Fosfojips (PG), depolama şartlarından kaynaklı olarak çevreye çok fazla zararı olan bir atık maddedir.

Günümüz şartlarında fosforik asit tarımdan gıdaya, yapıdan metalürjiye kadar birçok endüstri kolunda farklı amaçlarda, farklı kullanım şekillerinde kullanılmakta olan endüstriyel bir kimyasal maddedir (Hö ve Zimpfer 1984: akt. Demirel ve Çağlar, 2015).

1.1. Fosfojips

1.1.1. Fosfojipsin Tanımı

Yaş yöntemle fosforik asit (PA) üretimi, fosfat (P) taşıyla sülfürik asitin tepkimeye sokulması esasıyla gerçekleşir. PA'in yaş yöntemle üretiminde tepkimeye girmesi sonucunda meydana gelen PA ve yan ürün süzülerek biri birinden ayrışır. Elde edilen yan ürün Kalsiyum sülfat dihidrat (Alçı Taşı-Fosfojips) ($CaS0_4.2H_2O$), fosfojips olarak bilinir (Değirmenci, 2001).

Bir ton fosforik asit üretimi başına yaklaşık 9 ton PG oluşur ve global ölçekte fosforik asit üretimi miktarına bağlı olarak PG atığı oluşumu yılda 100-280 metrik ton arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) verilerine göre PG depolama sahalarında toplam PG atık miktarının 2025 yılına kadar 7 ila 8 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Yaş prosesler kullanılarak P_2O_5 şeklinde üretilmiş olan her bir ton PA için fosfat kayasının (PR) kalitesiyle orantılı şekilde 4,5–5,5 ton PG yan ürün şeklinde meydana gelmektedir. PG'in kimyevi yapısı kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) veya fosfat asidi (H_3PO_4) ile kirlenmiş olan jibs ($CaSO_4.2H_2O$- kalsiyum sülfat) olarak tanınmaktadır. Doğada kendiliğinden bulunan jipsse "alçı taşı" olarak bilinir. Ortaya çıkmış olan PG'nin %14'ü kadarının yeniden işlenmiş olduğu %58'inse depolandığı ve %28'inin de su ortamlarına boşaltıldığı tespit edilmiştir. Çoğu ülkelerde içerdiği asidik maddelerin yanında tehlikeli (ağır metaller) ve radyonüklid bileşiklerde dolayı tarım, inşaat sektörü, yol yapım malzemesi ve gürültü bariyeri olarak kullanımı yasaklanmıştır.

PG, gri renkli, nemli, ince taneli bir toz, silt veya 0,5 mm arasında maksimum boyut aralığına sahip siltli kumlu atık malzemesidir (Öztürk, 2021)

1.1.2. Fosfojipsin Özellikleri

Kimyasal bileşimi tabii alçı taşı ile aynı olmasına rağmen içerdiği bazı safsızlıklar nedeni ile doğal alçı yerine kullanılmasını kısıtlamaktadır. Fosfojips P, P_2O_5 ve organik madde gibi safsızlıklar ihtiva etmektedir. PG'deki bu safsızlıkların

oranı üretim yöntemine ve hammadde olarak kullanılmış olan PR'ye bağlıdır. Suda ayrışan safsızlıkları su ve kireç sütüyle birkaç defa yıkama, safsızlıkları giderme için ise 140°C-150°C aralığında kalsine etme etkili olabilmektedir. Fosfojipsin yapısında bulanan safsızlıkların endüstride değerlendirilebilmesi ciddi şekilde sınırlandırıldığından dolayı fosfojipsin kullanılmadan önce bir ön işlemden geçirilip safsızlıkların uzaklaştırılması ve etkilerinin en aza indirilmesi gerekmektedir (Nanni ve Chang, 1985; Yılmaz, 1987).

Kimyasal analizler atık malzemelerin %93 kadarının jips, %7'sinin de safsızlıklar olarak isimlendirilen "fosfat, florit ve organik maddeler" olduğunu göstermektedir. PG'nin kimyasal bileşimi üretim şekline ve depolanma şartlarına bağlıdır. Türkiye'de "Samsun, Bandırma, Mersin ve İskenderun'da PA üretim tesisleri bulunmaktadır. Bu tesislerde üretilen fosforik asitten yıllık 3 milyon ton kadar PG atığı ortaya çıkmaktadır. Bu fosfojips atıkları çoğunlukla açık arazilerde depolanmakta ve çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir (Zimpfer, 1984: akt. Demirel ve Çağlar, 2015).

1.1.3. Fosfojipsin Kullanım Alanları

Global ölçekte üretilen PG atığının sadece yüzde 15 kadarı;

- Portland çimentosu üretiminde,
- Toprak stabilizasyonunda (düzenleyici olarak),
- Tarımsal gübre olarak,
- Gürültü kontrolü yapı malzemesi (bariyeri) üretiminde, kullanılmaktadır. Kalan yüzde 85'i ise herhangi bir ön işlem yapılmadan depolanmaktadır (Öztürk, 2021; Dartan, 2013).

1.1.4. Fosfojipsin Türkiye'de Kullanımı

Fosfojips Türkiye'de ağırlıklı olarak gübre ve inşaat sektöründe kullanılması konusunda oldukça kapsamlı araştırmalar yapılmakta olan bir materyaldir. Gübre üretimde kullanılması amacı ile Devlet Kalkınma Planlarında Gübre Sanayii Özel İhtisas komisyonları marifetiyle çalışmalar yapılmaktadır. İnşaat sektöründe kullanımı için ise Türk Çimento Birliği'nin Fosfojips projesi kapsamında alçı taşı, yapı sektöründe kullanılmakta olan, kalsiyum (Ca) ve sülfat (SO_4) içeren bir mineraldir. PG, PA üretiminde açığa çıkmakta olan bir yan ürün olup kimyasal yapısı doğal alçı taşıyla aynıdır. PA üreticileri, açığa çıkan PG'leri atık olarak değerlendirip depolamaktadır. Doğal şekilde oluşmuş bir mineral olan alçı taşının, madencilik çalışmaları bakımından gerekli tedbirler alınırsa, doğaya herhangi bir olumsuz etkisi bulunmamaktadır fakat PA üretim şamasında açığa çıkan fosfojips saf değildir (Türkçimento, 2021).

PA ara girdisi üretmekte olan süper fosfat gübre ürerim tesislerinin atık maddesi olan PG, ciddi ölçüde çevre kirliliği yaratmaktadır. Tüm dünyada PG'nin yeniden kullanımı için yöntemler aranmaktadır. PG atığının yalnızca 2000'de milyar ton kadar olması, bu atığın doğaya duyarlı proseslerle tüketimi yüksek düzeyde olan kimyasallara dönüştürülmesini gerektirmektedir. PG, bir enerji kaynağı seçeneği olan Bitümlü Şist (BŞ)'le beraber, çimento sektöründe "düşey fırın şeklinde isimlendirilen "akışkan yatak reaktör"de (AYR) pişirilmesi ile doğrudan çimento klinkeri üretiminde kullanılmaktadır (Oğuz ve ark., 2001). Ayrıca PG'nin yol altyapı malzemesi olarak kullanılması da mümkündür. Literatüre dayalı olarak, stabilize edilmemiş PG'den stabilize PG'ye tipik geçirgenlik $1{,}3x10^{-4}$ cm/sn'den $2{,}1x10^{-5}$ cm/sn'ye kadar değişir.

Nötralize edildikten sonra stabilize edilmiş veya uygun şekilde işlenmiş PG atığı (yani, uygun stabilize edici malzeme, bağlayıcı malzemelerle ve bentonit ile harmanlanmış) ve florür, kadmiyum, kurşun, arsenik ve cıva içeriği gibi kirleticin suya sızması önlenmiş atık, (Çizelge 1.1'de önerilen sınır değeri sağlamak koşuluyla) Karayolları Genel Müdürlüğünün onayı ile yerleşim alanları dışında otoyolların ve

bağlantı yollarının yapımında 10^{-7} cm/sn'den fazla olmayan geçirgenliğe izin verilebilir (Öztürk, 2021).

Çizelge 1.1. Yol yapımı için alt-temel/alt-sınıf olarak kullanım için PG spesifikasyonu (Öztürk, 2021)

Parametrelerin Adı	Önerilmiş Su Sızıntısı Sınır Değerleri (su liç testine göre aşmamak)
Flüorür	<50 mg/L
Kadmiyum	<2 mg/L
Kurşun	<2 mg/L
Arsenik	<1 mg/L
Cıva	<0,1 mg/L
Nem	<%15

1.2. Fosforik Asit Üretimi ve Fosfojips Oluşumu

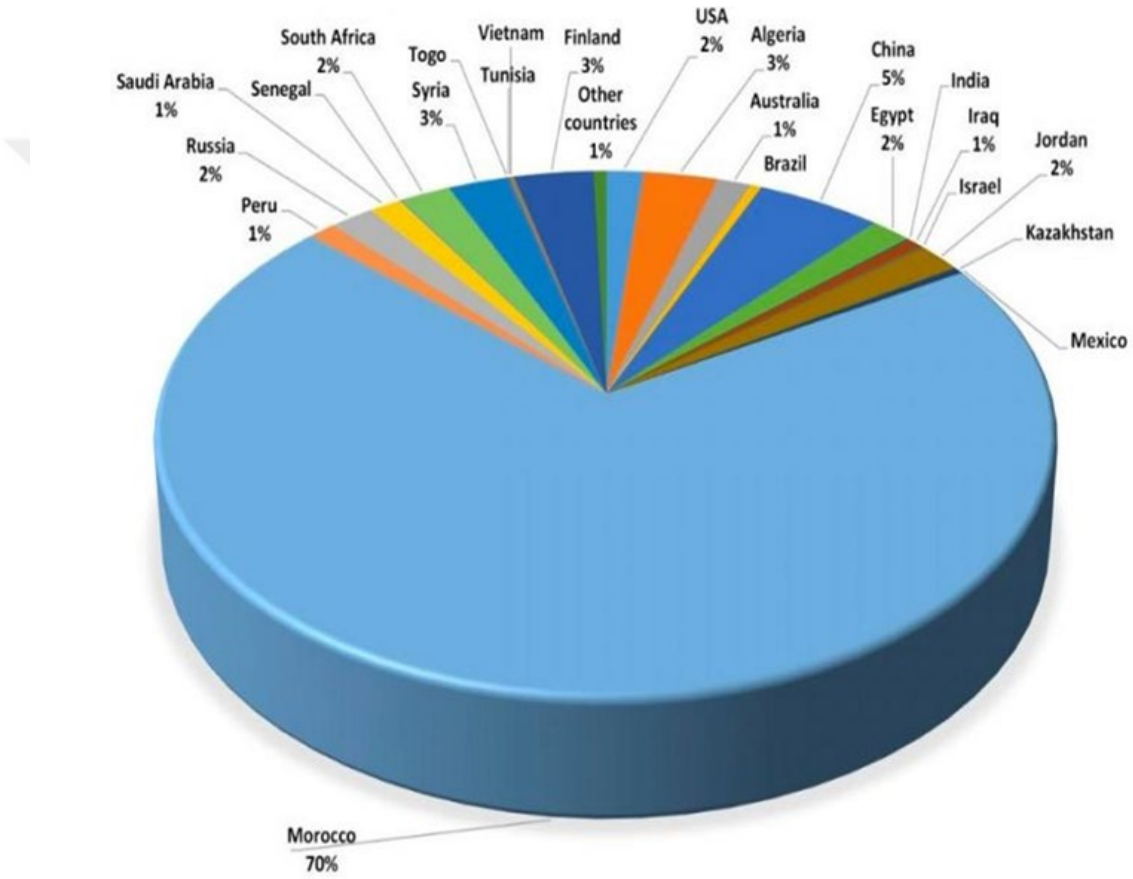
1.2.1. Fosforik Asit Üretimi Yan Ürünü Olan Fosfojipsin ve Önemi

PG, fosfat kayasıyla sülfürik asit reaksiyonunda yaş proses ile fosforik asit üretimi esnasında meydana gelen bir yan üründür. Yaş prosesle P_2O_5 şeklinde üretilmiş olan her bir ton fosforik asitten kullanılan fosfat kayası kalitesi ile orantılı olarak 4,5–5,5 ton PG yan ürün şeklinde oluşur (Rutherford ve ark., 1995).

Dünyada seksen civarında ülkede fazlaca PG ortaya çıkar (FIPR, 1992). 1988 yılı itibariyle yıllık üretim PG miktarı 120 milyon ton olarak belirlenmiştir. 2000'lere gelindiğinde üretim miktarının bu sayının iki katına çıkacağı tahminleri bu tarihte yürütülmüştür (ECE/CHEM/65, 1988). Bu doğrultuda yapılmış olan tahminlerin doğru olduğu ve gerçekten de dünyada yıllık yan ürün şeklinde ortaya çıkan PG miktarının 100 ila 280 milyon tona yakın olduğu belirtilir (Reijnders, 2007; Tayibi ve ark., 2009a).

PG'nin kimyasal yapısı; *"kalsiyum sülfat veya fosfat asidi"* ile kirlenen jibs ($CaSO_4.2H_2O$ - kalsiyum sülfat) olduğu bilinir. Doğadaki jips de *"alçı taşı"* olarak adlandırılmaktadır. Ortaya çıkan PG'nin %14'üne yakın miktarı yeniden işlenmekte, %58'i depolanmakta ve %28'i de su ortamına boşaltılmaktadır (Rutherford ve ark., 1995)

1.2.1.1. Fosfat Kayası



Şekil 1.1. Dünya fosfat cevheri rezervleri (Rosemarin, 2016; Tayibi ve ark., 2009a)

Kimya endüstrisinin önemli ekonomik kaynaklarından birisi fosfat kayası (PR)'dır. Fosfat (P) ziraatta gübre yapımında, gıda sektöründe, hayvan yemlerinde ve daha pek çok alanda kullanılmaktadır. Fosfatın bu çok boyutlu kullanımı onu ülke ekonomisi için önemli bir kaynak durumuna sokmaktadır (Maden Tetkik ve Arama, 2006).

Dünya üzerinde var olan fosfat yataklarının en çok bilinenleri tortullaşma kaynaklıdır. Bu yataklar, tortul içinde fosfat olmayan diğer materyaller ile birlikte bulunmaktadırlar. Fosfat kayacının oluşumu ile ilgili olarak kalsitleşmiş kayaç erozyonu, fosfatlaşma aşamasında tekrar çökelme ve benzeri nedenler sıralanabilir. Tortul fosfat cevheri bileşiminde değişik *"gang mineralleri"*ni ihtiva eder. Çoğunlukla 1. silisli, 2. killi ve 3. kalkerli olarak gruplandırılır (Aydin ve ark., 2009; Jasinski, 2005).

Tortul kalkerli fosfat cevheri ehemmiyetli oranda karbonat içerir ve bu bileşikler *"karbonat apatit"* ve ya *"frankolit*" şeklinde adlandırılır. Karbonat apatit yapısında olan fosfat kayasının içerdiği karbonat minerallerini *"flotasyon"* veya fiziksel ayırım yöntemleri tam olarak uzaklaştıramaz. Çünkü fosfat ve karbonatın hem fizik ve hem de yüzey nitelikleri birbirlerine çok benzer ve yine karbonat minerali fosfat taneciklerinin arasında dağılmış olarak bulunur. Bu nedenle *"kalsinasyon işlemi"*, yapısı böyle olan madenlerin zenginleştirilmesinde en uygun yöntemdir (Abouzeid, 2008; Özer, 2003).

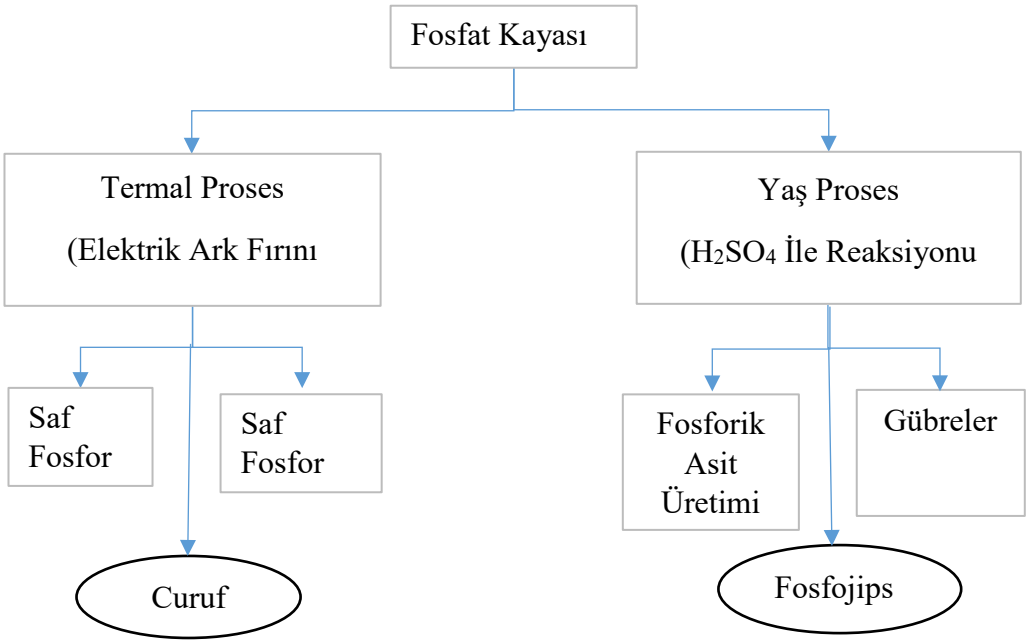
Ön pişirme (kalsinasyonla) PA'daki suyun ve diğer organik maddelerin uzaklaştırılması ve PA içinde var olan $CaCO_3$'ın CaO ve CO_2'e dönüşmesi sağlanır. Isıl bozulmanın gerçekleşme derecesi 100°C ila 1000 °C arasındadır (Abouzeid ve ark., 1980).

1.2.1.2. Fosforik Asit Üretimi

Fosforik asit (PA) "H_3PO_4", suyun içinde kolaylıkla çözünebilen rengi olmayan ve kristal yapısında olan bir bileşiktir (Rıza, 2000). PA *"yaş proses"* ve *"kuru (termal) proses"* olmak üzere ayrı yöntemle üretilmektedir. Kuru (termal) proses yönteminde, hammadde saf fosfor elementidir. Saf fosfor, elektrikli fırınlarda fosfat kayasının (PR), kok kömürünün ve silikanın birlikte kullanılmasıyla üretilmektedir. Aşırı yüksek enerji gereksinimi sebebiyle üretim maliyeti arttığı için dünyada genel olarak toplam PA üretiminin %95'e yakını yaş prosesle elde edilir (ECE/CHEM/65, 1988). Fosfat kayasını asitleştirme işleminde büyük bir yüzdeyle

(yaklaşık %90) "sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3) ve hidroklorik asit (HCl)" kullanılır. Yaş prosesin kullanılması üretim maliyetini düşürür. Ancak yüksek miktar PG, bu yöntem sonucunda ortaya çıkar (USEPA, 2005). Dünya üzerinde toplam PA üretimi 38 milyon tona yakındır ve toplam üretimin %80'i gübre sanayiinde, %12'si sentetik deterjan sanayiinde kullanılır. Yine üretimin %4'ü hayvan yemi katkı maddesi olarak, %4'ü de farklı sahalarda kullanılır.

Aşağıda Şekil 1.2'de PR'den termal proses ve yaş proses yöntemleriyle ile PA üretimi gösterilmiştir.



Şekil 1.2. PR'den termal proses ve yaş proses yöntemleriyle İle PA üretimi Şeması (Tayibi ve ark., 2009a)

Öğütülmüş olan PR (florapatit türü), mineralin içerdiği kalsiyum oksit oranına karşılık olan stokiyometrik oranla (veya yüzde 2-3 oranla fazla serbest asit olacak biçimde eklenir) H_2SO_4 ile tepkimeye konur Tepkime sonucunda ortaya çıkan ürünler ve parçalanamamış katı maddelerde bulunan P_2O_5 ve katı madde kapsamına bakılıp filtrelemeden geri kazanılmış olan asitle veya taze asit ilavesiyle işlem sürdürülür. *"Proseste kullanılan hammaddeler; volkanik bir kayaç olan Florapatit*

$Ca_{10}(PO_4)_6(FOH)_2$ veya sedimanter bir mineral olan Frankolit [$Ca_{10}(PO_4)_6$-$x(CO_3)x(FOH)_2$+x] olabilmektedir." (Öztürk, 2021).

PA üretiminde ıslak proses: PR ile H_2SO_4 arasındaki tepkime, H_2SO_4 ($CaSO_4$+$2H_3PO_4$) ile $CaSO_4$ın tamamına yakınının çökmesine izin verme amacıyla geri kazanılmış güçsüz PA eklenip arttırılır. Sonrasında dihidrat filtresiyle, PA (%26-32 P_2O_5) (sıvı), kalsiyum sülfat dihidrattan ($CaSO_4.2H_2O$) (katı) filtrasyon düzeni ayrılır. Islak yöntemle PA elde etmede H_2SO_4 ile çözündürme tankında bir Florapatit [örnek olarak, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2CaCO_3$] ile gerçekleşen tepkime:

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2CaCO_3$+11 H_2SO_4 → 6 H_3PO_4+11 $CaSO_4.nH_2O$+2 HF+CO_2+H_2O biçiminde gerçekleşir (Özdemir, 2021). Filtrasyon aşamasında yoğunlaşmış olan bulamacın en büyük bölümü $CaSO_4$ biçimindedir. Bu kısım sulu/bulamaç halde depolama tankına gönderilebilmektedir. Su kısmı ayrılarak soğutulup PA prosesine iade edilir. Bu işlemler tek/çift basamaklı olabilir. İşlemlerin tek/çift basamak oluşuna göre PA üretim tesisleri farklılaşabilmektedir. *"Ayrıca elde edilen $CaSO_4$'ın kristal durumuna göre de dihidrat ($CaSO_4.2H_2O$) veya hemihidrat ($CaSO_4.1/2\ H_2O$) olması da önemlidir"* (Öztürk, 2021).

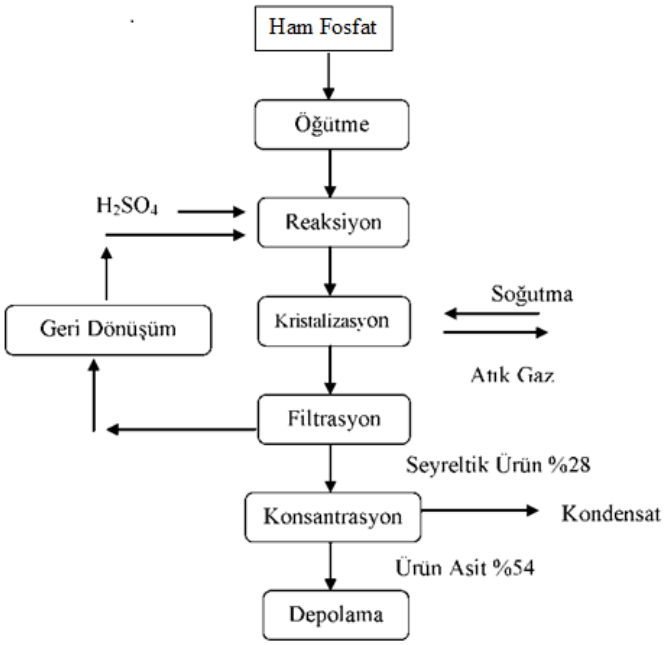
1.2.1.3. PA üretimindeki Başlıca İşlemler

PA üretiminde gerçekleşen başlıca işlemler ayrıntılı olarak aşağıdadır:

Öğütme: Bazı fosfat minerallerini yalnızca parçalara ayırma yeterli görülür. Fakat bununla birlikte PR'nin öğütülüp toz şekline (<150 μm) getirilmesinde daha yüksek verimli bir tepkime gerçekleşir. Parçalara ayırmak ve öğütmek işlemleri hem nemli hem de kuru olan PR'ye uygulanabilmektedir (Dartan, 2013).

Tepkime (Reaksiyon): Öğütülen kaya H_2SO_4 ile çözündürürken karıştırılır. Karıştırmalı çözündürme, tek veya seri bağlı olan birden çok reaktör tankında yapılabilmektedir. $CaSO_4.2H_2O$'ın çökelmesi 70-80 °C'de olur. Bu sebeple reaktörden çıkmış olan karışım soğutulmalıdır. Karışımı soğutmak için bir *"flash soğutucu"* kullanılmaktadır. İşlem sırasında kimi gazlar da serbest hale geçmektedir

(serbest hale geçen gazlar, bu konuya dair mevzuat uyarınca sınır değerlerin üstünde kirletici faktör ihtiva ediyorsa kesinlikle arıtılması gerekir). Bazı işletmelerde de soğutma, hava dolaşımı ile çalışmakta olan soğutucular ile yapılabilmektedir. PA üretiminde PG atık maddesi ortaya çıkar. Üretilen PA %26-32 P_2O_5 ihtiva eder (Öztürk, 2021).



Şekil 1.3. Yaş prosesle PA üretiminin basit iş akışı şeması (Dartan, 2013).

Filtrasyon: PA eriyiği, dehidrate $CaSO_4$ veya PG bulamacından filtrasyonla ayrıştırılır. Üretilmiş bir ton PA'ya ortalama beş ton PG atık maddesi oluşmaktadır. Üretilmiş PA-PG atık maddesi oranının çok büyük olması (bire beş oranında) sebebiyle PA filtrasyonu çok basamaklı olarak yapılabilmektedir. Öncesinde yapılan su ile yıkama işlemi de en az iki basamaklıdır. Filtrasyona yardım etmesi amacıyla yapılan filtre işlemi vakum altında tutulur. PG bulamaç (kek) atığı, alınıp atık deposuna taşınarak uzaklaştırılır. PG deposunun yüzeyinde biriken su faz tekrar sisteme verilebilir (Öztürk, 2021).

Asit deriştirimi: Seyreltilmiş halde üretilen PA'yı konsantre etme amacıyla brülörden yanmayla çıkan sıcak atık gazlar kullanılmaktadır. Bunun için *"cebri sirkülasyon tipi evaporatörler"* kullanılır (Öztürk, 2021).

PG atık maddesi: *"Dihidrat ve hemihidrat"* proseslerinin ikisinde de tek basamaklı PG bulamacı yapılınca, işletme P denkliği uyarınca, giren "P" miktarının sırasıyla %94-%96 ve %90-%94'ünün PA'ya dönüşümü sağlanır. Kalan P ihtiva eden PG bulamacı alınarak depolanmalıdır.

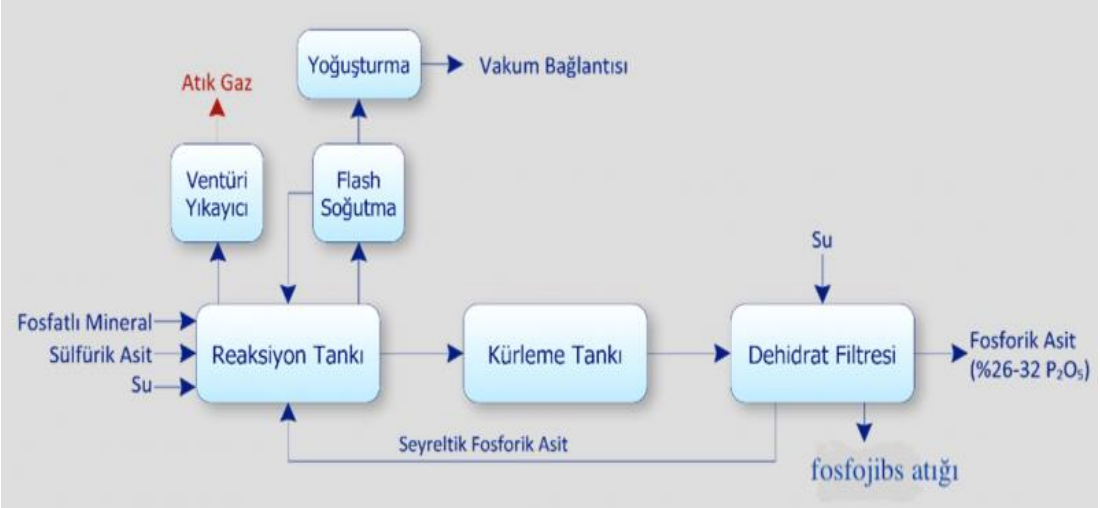
Bu aşamada tekrar çözeltiye almak suretiyle yeniden kristalizasyon yaparak verim arttırılabilir. İşte bu iki basamaklı üretimdir. Bu doğrultuda aşağıda verilen işlem akışı uygulanabilmektedir:

- HRC prosesi: İlk önce hem hidratları ayırmaksızın ilk olarak açığa çıkan PG'nin asitlendirilme işlemi ve tekrar dihidrat haline kristallendirilme işlemi,

- HDH prosesi: İlk önce hemihidratı ayırarak, sonrasında tekrardan hemihidrat ayrılma işlemi,

- DH/HH prosesi: İlk önce dihidratı ayırarak, sonrasında hemihidrat yapılma işlemi.

Bu işlemlerden HRC prosesinde PG'nin asitle yeniden çözeltiye dahil edilmesinin ardından yıkamayla ayırarak *"Repulping"* yapılabilmektedir. Böylelikle ilk işlem akışında tam ayrılamamış PA bulamaçta kaldıysa kalan PA'yı da kazanma mümkündür. Dihidrat prosesinin işlem akışı şeması Şekil 1.4'te görülmektedir. Öbür alt gruplarda Di-Hemi hidrat prosesinde çift basamaklı ayrıştırma ve Hemi-Di hidrat prosesi tek/çift basamaklı ayrıştırmadır. Bütün alt gruplandırmalar kullanıldığı mineralin ana özelliklerine ve PG atık maddesi giderme yöntemine bakılarak farklılık gösterir (ECE/CHEM/65, 1988).



Şekil 1.4. Dihidrat prosesi ile PA üretimi işlem akışı şeması (Öztürk, 2021).

1.3. Fosfojips Atıklarının Depolanması

Endüstriyel olsun endüstriyel olmasın, atık malzemeler ile atıl malzemelerin depolanması ve bertarafı Türkiye ve dünya için ileriki yılların en büyük sorunlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sorunun en mantıklı çözümlerinden biri atıl malzemelerin tekrardan kullanılabilir hale getirilebilmesidir (Gönen ve ark., 2016).

Sanayileşme ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliği problemlerini de beraberinde getirmekte, bu durum insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Katı atıkların depolanması çevreye verecekleri zararlı etkileri oldukça azaltmaktadır. Katı atık depo alanlarında jeolojik, coğrafik, hidrolojik, hidrojeolojik, iklim ve ulaşım kriterleri araştırılmalıdır. Hidrojeolojik çalışmalar katı atıkların yüzey ve yeraltı sularını kirletmesini önlemek açısından önem sunmaktadır. Uygun katı atık depo yerinin seçiminde toplam 100% etkinliğe sahip 7 kriter içinde 33% ile en yüksek etkinlik oranına sahip kriter hidrojeolojik özellikleri içermektedir (Keskin Çıtıroğlu, 2010).

Fosforik asit üretimi sırasında oluşan PG atıklarının yüzde 85'i yığın adı verilen büyük alanlarda depolanır. Bazı depolama alanları yüzlerce dönümlük bir alanı kaplar ve yüzlerce fit yüksekliğindedir.

PG bulamacı atıklarının çoğu, herhangi bir işleme tabi tutulmadan, genellikle büyük depolama alanlarına boşaltılarak depolanmaktadır. PG atığı depolama alanı özelliği "AB 1999/31/EC direktifinin ek II,16." maddesi uyarınca PG atıklarının depolama sahalarına kabul edilmesi için ölçütlerin ve yöntemlerin ihdas edilmesi hususndaki "2003/33/EC kararının 2.3.1 kararı", kabul edilebilir sızıntıları göz önüne alarak kural dışı direktif olarak tehlikeli, tehlikesiz ve inert atıklarıdepolama alanına kabulü için uç değerleri tanımlamıştır.

Bu sınır değerleri, 1999/31/EC direktifin dışında özelliklerin ilave edilmesiyle, H13 tehlikeli ana özelliğini kanıtlamak için kullanılabilir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012 a)

PG atıklarının içerdiği ağır metal, florür, klorür ve sülfat içeriğine (mg/kg) bağlı olarak;

- İnert atıklar için düzenli depolama,
- Tehlikesiz atıklar için düzenli depolama,
- Tehlikeli atıklar için düzenli depolama,

alanı oluşturulur.

Çizelge 1.2. PG atıklarını depolama ölçütleri (Mg/Kg kuru madde) (Öztürk, 2021)

Depolama	As	Ba	Cd	Hg	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	Cl	F	SO_4
İnert Atık Depolama	0,5	20	0,04	0,01	0,5	2	0,5	0,4	0,5	0,06	0,1	4	800	10	6000
Tehlikesiz Atık Depolama	2	100	1	0,2	10	50	10	10	10	0,7	0,5	50	15000	150	20000
Tehlikeli Atık Depolama	25	300	5	2	70	100	30	40	50	5	7	200	50000	500	50000

Not: Eluat testi, 10 litre su içine 1 kg orijinal PG atık konur, karıştırılır ve bazı kirleticiler çözünür su fazına geçer. Su içinde çözünür faza geçen kirleticiler Çizelge 1.2'de verilen sınır değerlerini geçemez. (Eluat testi değerleri, sıvı/katı oranı (L/S) 10 lt/kg alınarak hesaplanır) (Öztürk, 2021).

Depolama alanlarının ölçütleri birbirinden çokça farklılık gösterdiğinden Çizelge 2.2'de verilen ölçütlere göre PG atıkları analiz edilir, atıkların niteliğine göre depolanacak alan seçilip, projesi hazırlanarak uygulaması gerçekleştirilir.

PG atıkları, belirlenen depolama alanı ölçütlerine uygun şekilde işletilir. PG'nin zararlarının en aza indirgenmesi için kurulmuş olan filtrasyon ve işleme tesislerinin tipine ve derecesine bağlı olarak PG nem oranı yüzde 18-35 arasında değişir.

Çoğunlukla yıkanan "filtre keki" hazneye alınarak PG depolama alanına pompalama amaçlı olarak bulamaç yapmak için proses veya dönüş veya tamamlama suyu ile karıştırılır.

Bazı durumdaysa PG, kuru kek halinde filtreden çıkarılarak konveyör bant veya başka herhangi bir katı atık taşıma sistemi ile depolanacak alana nakledilir. Bu yöntem, bulamaç işlemine göre daha kolay ve daha ekonomik olduğundan yaygın biçimde uygulanmaktadır.

PG depolama tesisi, en az 5 yıllık atığı depolayacak kapasitede olmalıdır. PG atığının kimyasal ve fiziksel nitelikleri göz önüne alınarak depolama ölçütleri belirlenir. Ayrıca su kullanımı sistemi ve oluşan suyun yönetimi sistemi de belirlenmelidir.

1.3.1 PG depolama Alanı Yer Seçim Kriterleri

- PG depolama tesisi mümkünse mevcut endüstri tesislerin içinde yer almalı. Yığının sanayi tesislerinin dışında yer alması gerekiyorsa, uygun bir yerde, tercihen herhangi bir belirlenmiş habitat alanından 1 km uzakta kurulmalıdır.

- PG, 100 yıllık taşkın vakasının yaşanmadığı alanda yapılmalıdır.

- PG depolama tesisleri, denizler, nehirler, göletler veya göller gibi doğal veya yapay su kütlelerinden en az 500 metre uzağa yapılmalıdır.

- PG tesislerinde oluşan atık sular, hassas alan sınır değerlerini sağlayacak şekilde ileri kademe arıtılmadan çevredeki deniz, göl, gölet ve akarsuya verilmemelidir.

PG'nin depolandığı alanlardaki su erozyonu, inşa edilen bentlerde ve setlerde çözelti boşlukları ve kararsızlıklar yaratarak PG yüzey akışına, boru sistemleri etrafında erozyona ve oyuntu erozyonuna yol açabilmektedir.

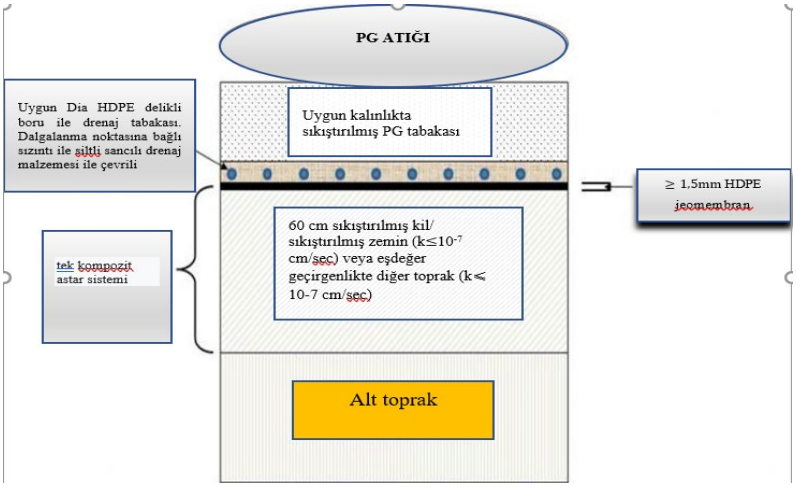
PG depolarının eğimleri, yoğun yağışlarla beraber arıza ve erozyona karşı daha duyarlı hale gelebilmektedir. PG'den akıntı, su ve havuzlar gibi alıcı su havuzlarını asitleştirebilir ve balık ölümlerine neden olabilmektedir.

PG depolama alanları, üst sınır tasarımına ve kapasitesine ulaştığında kapatılır.

PG depolama alanı zemininin sıkıştırılmış 60 cm kil ile kaplanacak biçimde düzenlenmesi gerekir. Üzerinde sızıntı suyunun sızmasını önleme amaçlı 1,5 mm kalınlığında bir HDPE geomembrandan oluşmuş tek bir kompozit astar bulunmalıdır.

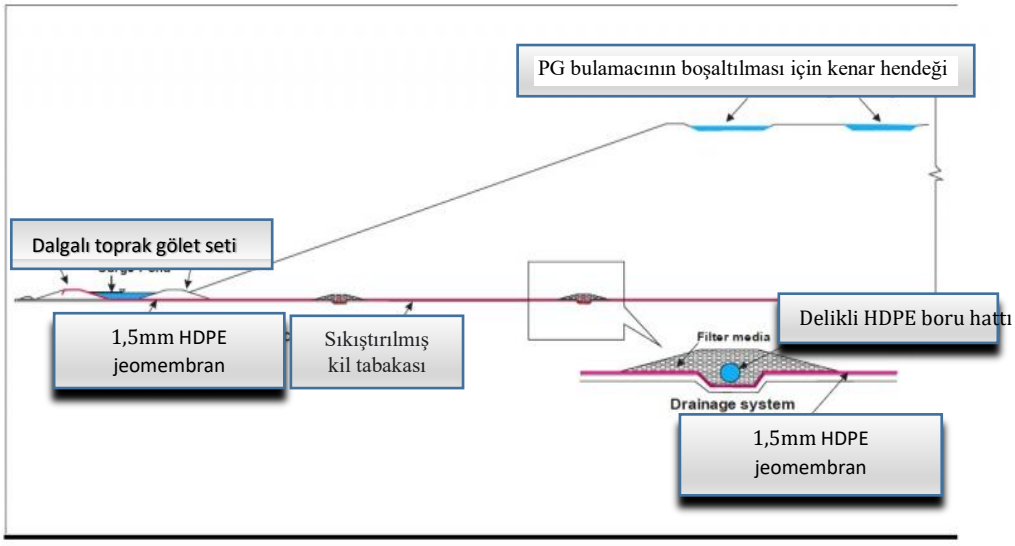
Ortam 10^{-7} cm/sn (10^{-9} m/sn) veya daha az geçirgenlik katsayısına sahip kompozit astar olmalıdır.

PG depolama alanı taban kesiti Şekil 1.5'te verilmiştir. Flüorür bileşiklerine karşı tabanı dayanıklı ve sızdırmazlık için mutlaka geomembran ve sızıntı suyu drenajı için gözenekli HDPE borular olacaktır.



Şekil 1.5. PG depoları için teklif edilen taban membran sistemi (Öztürk, 2021)

PG atığı, depolama alanı kesit görüntüsü Şekil 1.6' da verilmiştir.



Şekil 1.6. PG depolama tesisi kesit görüntüsü

"PG atığı depolama yığın sistemi", tüm pompa, boru, hendek, drenaj konveyörü, su kontrol yapısı, biriktirme havuzu, soğutma havuzu, dalgalanma havuzu ve PA tesisinden PG'nin nakliyle ilgili diğer herhangi bir toplama veya nakil sistemi ile beraber PG yığını (veya kazık veya depolama alanı) anlamına gelir.

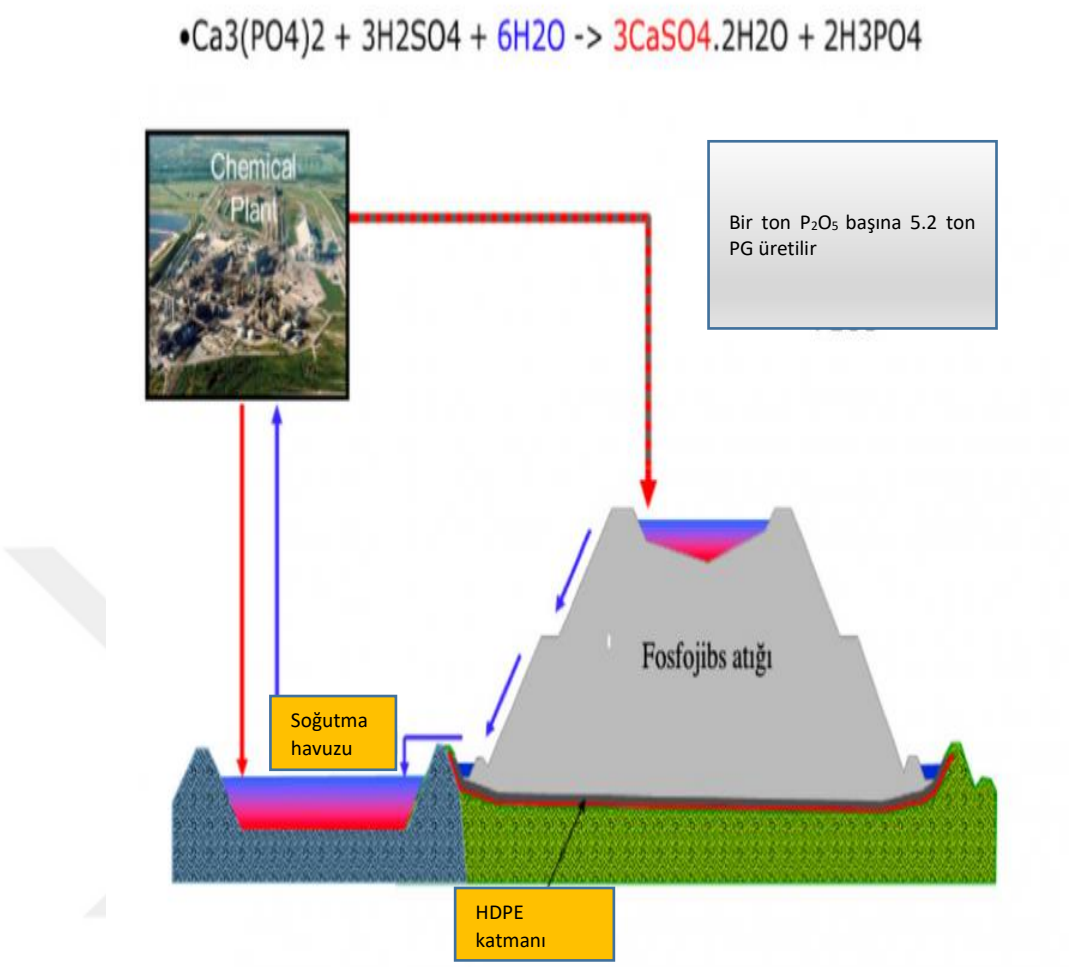
Bu tanım özellikle burun drenaj sistemlerini, hendekleri ve diğer sızıntı suyu toplama sistemlerini içerir, ancak gübre üretim tesisinin sınırları içindeki taşıtları

veya yüksek hacimli veya süreli yağış olaylarının neden olduğu acil durumlarda kullanılan var olan alanların prosesin geçici olarak depolanması için kullanılmaz.

Atık suların yüzey sularına boşalmasını önleme amacıyla atık sular, proses atık suları çevre kirliliğine neden olmadan geçici depolama alanından mümkün olduğu kadar hızlı bir biçimde uzaklaştırılmalıdır.

PG bulamacının boşaltılması için kenar hendeği PA üretim tesislerinde ortaya çıkan PG'nin depolanmış olduğu alanların etrafında ve yeraltı su kaynaklarında ağır metaller, flüorür, pH, radyoaktif bileşikler ve benzeri kirleticiler düzenli aralıklarla ölçülüp, izlenerek raporlanmalıdır. Bu bilgilerin kamuoyu ile paylaşılması gerekir. Yine PA üretimi yapan tesisler çevrelerinde PG kaynaklı olumsuz etki görmeleri durumunda PG atıklarını kullanım ve değerlendirme planının da beraberinde yapıldığı bir iyileştirme planı yapmalıdır. PG atık depolarında sızdırmamanın olmaması çok önemlidir.

Depolama alanı yüzeyinde biriken bulamaç suları ve yağmur suları mümkünse tesiste işletme suyu olarak kullanılır. Her türlü kirleticileri içeren bu suların çevreyi kirletmesine izin verilmez ve ileri kademe arıtılmadan arıtılmış atıksu alıcı ortama deşarj edilmez.



Şekil 1.7. PG atığı depolama ve alanda oluşan suyun proseste kullanılması (Öztürk, 2021).

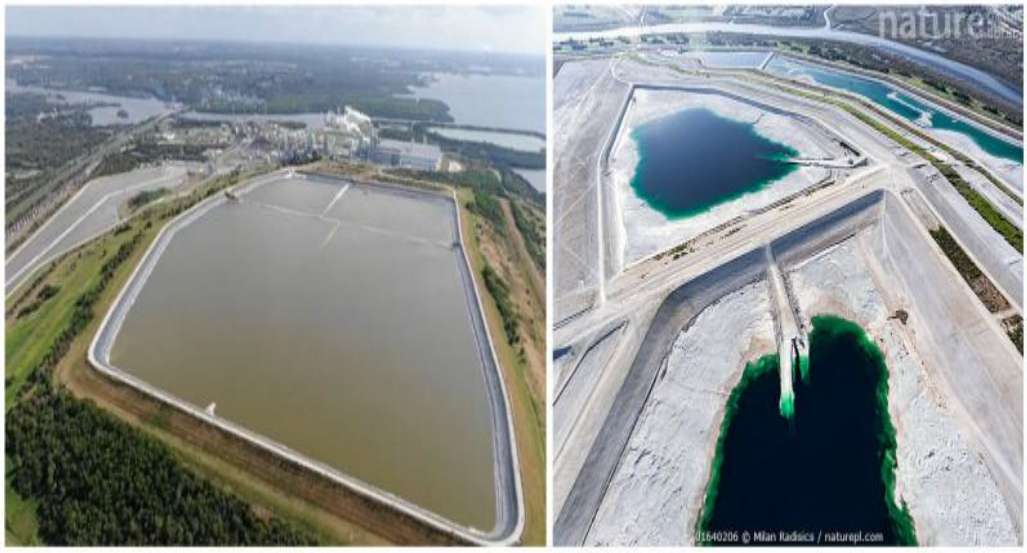
İşletme sırasında ortaya çıkan proses suyu ve depolama alanı üzerine düşen yağmur suyu proseste kullanılır.

Fazla proses suyu hassas alanlar yönetmeliği sınır değerlerini sağlayacak şekilde önce kireç ile nötralize edilir ve ardından fosfatlar, flüorür, sülfat için deşarj normlarını karşılayacak şekilde atık su ileri kademe arıtılır.

Arıtılmış atık suda fosfor 1 mg/L'nin altında olmalıdır. PG'deki tehlikeli kirleticilerin depolama tesislerinden yeraltına sızması ve yeraltı suyunu kirletme riskine karşı gerekli özellikle fosforun, flüorürün ve ağır metallerin periyodik ölçümleri (yılda 2 defa) yapılmalıdır.

PG atığı genellikle sulu bir bulamaç olarak taşındığından ve atıldığından, PG yığınları gelgit değişimlerinden etkilenebilir ve PG'de doğal olarak bulunan elementlerin çözünmesi/sızması meydana gelebilir.

Çözünmüş elementler yakındaki topraklarda birikebilir veya sulara ve sonunda canlılara aktarılabilir.



Şekil 1.8. PG atığı genellikle sulu bulamaç (Öztürk, 2021).

1.4. Fosfojips Atıklarının Çevreye Olan Etkisi

Depolanma aşamasında ekolojik dengeyi bozan PG'nin, içermiş olduğu safsızlıklar sebebiyle kullanımı sınırlı olmakta, yıkamak ve kalsine etmek yoluyla bu safsızlıkların yok edilmesi olasıdır. PG atıkları, depolama alanları için yukarıda sıralanan önlemler alınmadan depolanmaz. Atılırsa ciddi çevresel kontaminasyona yol açmaktadır (Hö ve Zimpfer 1984: akt. Demirel ve Çağlar, 2015).

ABD'de 70'in üzerinde PG atığı depolama tesisi vardır. Depolama tesisleri Arkansas, Florida, Idaho, Iowa, Illinois, Louisiana, Minnesota, Mississippi, Missouri, Kuzey Karolina, Teksas, Utah ve Wyoming'de bulunmaktadır. Florida, bu eyaletler arasında en fazla PG atığı depolama tesisine sahiptir. Depolama tesisleri yüzey

alanları 2-324 hektar (800 akre) ve 3-60 metre yükseklik arasında değişen önemli büyüklüktedir. ABD'de PG atığının gelişi güzel depolanması yasaklanmıştır.

- PG atığı depolama alanlarında önemli bir tehlike ve insan sağlığı ve çevre için makul olmayan bir yaralanma riski oluşturmasıdır. Bunlar genellikle fosforik asit tesislerine yakın kıyı bölgelerinde yer almakta, geniş arazileri işgal etmekte ve ciddi çevresel hasara neden olmaktadır.

- PG, yığına ilk döküldüğünde çok suludur. PG kurudukça yığın üzerinde bir kabuk oluşur. Kabuk zamanla kalınlaşır, kaçabilecek radon miktarını azaltır ve atıkların rüzgârda uçmasını önlemeye yardımcı olur. Suyun bir kısmı tabandan sızabilir ve yerel yeraltı suyunu kirletebilir.

- PG yığınları, genellikle ve şaşırtıcı olmayan bir şekilde, dev bir endüstrinin suiistimallerine karşı kendilerini savunmak için çok az kaynağa sahip olan yoksul toplulukların yakınında bulunmaktadır. Global ölçekte bu radyoaktif, zehirli PG yığınlarının yakınında yaşayan insanlar üzerindeki sağlık etkilerinin boyutunu belirlemek için hiçbir çalışma yapılmadığı bilinmektedir.

- Otuz yıl önce, ABD Çevre Koruma Ajansı, bu radyoaktif, kontamine maddenin tehlikeli atık niteliklerine sahip olmasına rağmen, onu bu şekilde düzenlemeyeceğine karar vermiştir.

- Bunun yerine EPA, gübre endüstrisinin PG atıklarını dağlarda yığabileceğine karar vermiştir. PG yığınlarının tepesinde, yüksek oranda asidik ve ağır metal kirleticiler ile radyoaktif olan yüz milyonlarca metreküp atıksu içeren devasa lagünler bulunmaktadır.
- PG'nin gelişi güzel yerlere dökülmesi halinde, depolama alanı zemini uygun şekilde sızdırmaz yapılmadığı ve kontrol altına alınmadığı

takdirde depoların veya proses suyu tutma havuzlarının altından sızan sızıntı suyu sorunlarına neden olabilir.

- PG içinde bulunan flüorür kirleticileri, silikat minerallerine saldırabilir ve aşağıdaki denklemde görülebileceği gibi silikatları çözünebilir faza geçirebilir.

$H_2O + HF + MAlSiO_2 \rightarrow M + AlF_3 + SiF_4 + nH_2O$

Burada;

$MAlSiO_2$ bir alüminosilikat mineralini,

M;

Ca, Mg, Na, K ve Fe'i

temsil eder.

- SiF_4'ün bir kısmı, PG sızıntı suyu içinde H_2SiF_6 (florosilisik asit) oluşturmak üzere hidrolize olabilir.

- H_2SiF_6'nın varlığı, PG depolarının dibindeki killi toprakların çözünmesine neden olabilir.

- Bu da PG atıkları, uygun şekilde depolanmazsa, zamanla kirleticilerin yeraltı suyuna daha hızlı şekilde nüfus edebilir ve yeraltı sularını kirletebilir.

Çizelge 1.3 Yol yapımı için alt-temel/alt-sınıf olarak kullanım için pg spesifikasyonu (Öztürk, 2021)

Parametrelerin Adı	Önerilmiş Su Sızıntısı Sınır Değerleri
Flüorür	<50 mg/L
Kadmiyum	<2 mg/L
Kurşun	<2 mg/L
Arsenik	<1 mg/L
Cıva	<0,1 mg/L
Nem	<%15

PG atığının geçirgenliği, stabilizasyon derecesine bağlıdır.

1.4.1 PG Radyoaktif Test

Atıkların radyoaktif atık olarak katakorize edilmesi radyasyonun derecesi belirleyici rol oynamaktadır (Register, 1989).

2013 yılında, Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA), radyonüklid aktivite konsantrasyonu 1 Bq/g veya daha az olduğunda PG'nin radyolojik bir perspektiften kullanımının güvenli olduğu sonucuna varan bir rapor yayımlamıştır. Raporda küresel ölçekte ticari olarak üretilen hemen hemen tüm PG'lerin 1 Bq/g'den daha düşük aktiviteye sahip olması nedeniyle, IAEA, PG atığının fosfatlı gübre üretiminin bir yan ürünü olarak sınıflandırılması tavsiye edildi ve yeniden kullanılmasının, bertaraf etmekten çevresel olarak tercih edilmesi gerektiği belirtildi.

PG atığında bulunan radyumun harici maruziyetini ele alan mevcut EPA standart limiti 10 pCi/g (picocuries per gram)'dir.

Bu nedenle, PG atığı depolama tesisleri yığınlarının sahipleri ve operatörleri, EPA düzenlemelerinde belirtilen çok özel operasyonel gereksinimleri takip etmektedirler.

Hindistan'da, fosforik asidin çoğu Fas fosfat kayasından üretilir; sonuç olarak, PG atığında radyoaktivite seviyesi Euratom tarafından belirtilen 13,5 pCi/g'ı geçmez.

PG atığı için izin verilen bertaraf yöntemi genel olarak depolamadır (Register, 1989).

PG yalnızca sınırlı ölçüde tarımsal kullanım ve araştırma için kullanılabilir veya aksi takdirde madenlere iade edilmeli veya depolama alanlarında saklanmalıdır. Türkiye'deki tüm PG atığı depolayan tesislerde radyonüklid aktive konsantrasyonu ölçümü yapılmalıdır.

PG atığı, yüksek radyum içeriğine sahip olabilir. Yetişkinler için bu atığa maruz kalmaktan kaynaklanan yaşam boyu kanser riski, 10.000 kişi başına bir aşırı ölümcül kanserdir. Çocuklar için risk önemli ölçüde daha yüksektir.

Fosforik asit üretimi esnasında oluşan atıklar konsantre olduğu için, EPA'ya göre PG orijinal fosfat kayasından daha radyoaktiftir.

USEPA, radyum-226 içeriği ve üretilen büyük hacimler nedeniyle PG'u potansiyel bir tehlikeli atık olarak tanımlamıştır.

USEPA, PG'yi "Teknolojik Olarak Geliştirilmiş Doğal Olarak Oluşan Radyoaktif Malzeme" olarak sınıflandırmıştır (Öztürk, 2021)

Fosfat kayalarında bulunan doğal olarak oluşan uranyum, toryum ve radyumun çoğu bu atıkta son bulur.

Islak işleme esnasında fosfor cevherinde doğal olarak bulunan radyum (Ra), uranyum (U) ve toryumun (Th) seçici olarak ayrılmasına ve konsantrasyonunun artmasına neden olur:

226 Ra'ın, yaklaşık yüzde 80, U'un, yaklaşık yüzde 86 ve Th'un yaklaşık yüzde 70 oranında katı faz olan PG atığında yoğunlaşır.

Uranyum ve toryum bozunarak radyuma, radyum bozunarak radyoaktif bir gaz olan radon'a dönüşür.

EPA, PG'nin radon emisyonlarından dolayı kanser riski oluşturduğunu belirlemiştir. PG yığınlarındaki (depolama alanlarındaki) büyük çukurlar, Florida akiferine milyonlarca galon proses atıksuyu ve belirsiz miktarda PG salmıştır.

EPA'ya göre PG atıkları, konsantre olduğu için, orijinal fosfat kayasından daha fazla radyoaktif madde içerebilir.

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) yaydığı radon gazının halk sağlığı için kabul edilemez bir risk oluşturduğunu belirlediğinden PG atıkları çöp depolama sahasına dökülemez ve geri dönüştürülmek yerine yığınlar halinde özel olarak depolanır.

Türkiye'deki PG atıkları içindeki radyoaktif kirleticisiler var mı, konsantrasyonu tehlikeli seviyede mi, mutlaka tespit edilmelidir.

1.4.2 Denizlere Dökülen ve Arazide Gelişi Güzel Depolanan PG'nin Çevresel Etkileri

- İçerdiği ağır metaller, florür bileşikleri, P_2O_5 ve radyonüklidlerden dolayı PG atığı, denize, göle, akarsuya ve dereye dökülemez.

- PG içeren atıklar denizlere, göllere dökülürse fosfor bileşiği sucul ortam yaşamının felaketi olur ve özellikle kıyılarda alg patlaması gerçekleşir (Marmara denizinde müsilaj (deniz salyası) oluşumu gibi).

- PG atıkları, Florida'nın kıyı şeridinde hasara yol açarak balıkları, kabuklu deniz hayvanlarını, kaplumbağaları, yunusları ve denizayılarını öldüren türden zehirli bir alg patlamasına neden olur.

- PG atığının döküldüğü yerde denizler ve göller fosfor komasına girer. Sucul ortamlardaki canlılar ölür.

- PG atığının depolandığı alanları çevresinde yaşayan insanlarda kanser taraması yapılmalı. PG ile kanser arasında ilişki olup olmadığı tespit edilmelidir.

- Ölmekte olan her şey oksijeni daha da tüketmek ister. Bu gerçekten kötü döngüye girecektir (Öztürk, 2021) PG, atık kodu 06 09 80 olan, ekstraktif fosforik asit üretimi sırasında oluşan inorganik bir endüstriyel atıktır.

Tehlikeli Atıkların Sınıflandırılması Kılavuzu;

"Primer kalsiyum esaslı tepkime atıkları element halde fosfor ve eser konsantrasyonlarda uranyum, toryum ve diğer tehlikeli ağır metalleri ihtiva edebilirler.

Sekonder atıklar öteki fosfor türevlerinden mütevellid safsızlıklar ihtiva edebilirler ve ayrıyeten çok geniş bir aralıkta fosfor ihtiva eden ürünler ve ara ürünlerde (mesela pestisitler) ihtiva edebilirler.

Fosforik asit imalatı sırasında meydana gelen PG, kadmiyum bileşikleri barındırabilir fakat bulunma konsantrasyonları belirlenen sınırların altında" olabilir ifade edilmektedir. Gerekli ölçümler yapılmadan bu karara varmak çok yanlıştır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012 b).

150 bin ton fosforik asit üreten bir tesiste yılda yaklaşık 750 bin ton PG oluşur. Bu atık 3 bin 750 kg ile 11 bin 250 kg fosfor içerir.

PG atığının döküldüğü denizlerde ve göllerde ötröfikasyon aktivitesi hızla artar ve takiben deniz salyası oluşmasını tetikler.

Fosforik asit üretim tesislerinin kurulduğu günden bugüne kadar ürettikleri fosforik asit miktarına bağlı olarak oluşan PG atık miktarı ve nerelerde bertaraf edildiği akredite bilimsel raporlar halinde kamuoyu ile paylaşılmalıdır.

Türkiye'de fosforik asit üretimi esnasında oluşan PG atığının fosfor, ağır metaller, radyoaktif maddeler ve flüorür içerikleri tespit edilmelidir. Numuneler uzmanlar tarafından alınmalı ve analizler akredite laboratuvarlarda yapılmalıdır.

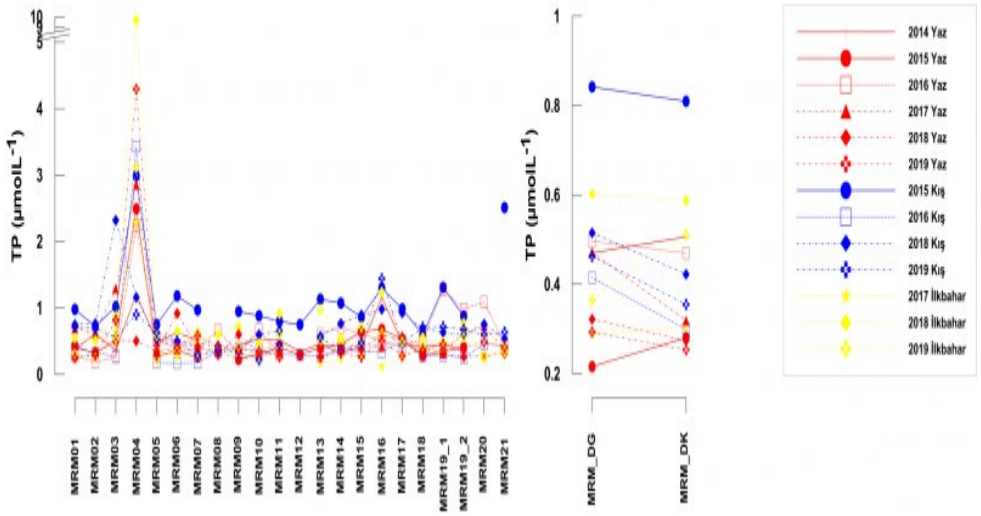
Böylece PG'nin radyoaktif maddeler, flüorür ve ağır metaller sınır değerlerinin üzerinde olup olmadığı tespit edilmeli ve bu bilgiler kamuoyu ile paylaşılmalıdır.

Türkiye'de kirletme riski yüksek olan fosforik ait üretim tesisleri geçici faaliyet belgesi veya çevre izin lisansı olmadan çalışamaz.

GFB veya çevre lisansı olmayan tesislere verilen faaliyetler, gerekli iyileştirmeleri yapıp izinleri alıncaya durdurması gerekir.

PG atıklarını Marmara Denizi'ne deşarj edenlere hem parasal yaptırım uygulanır hem de müsilaj sürecinden bugüne kadar oluşan hasarların bedeli tazmin edilmelidir.

Marmara Denizi'nin bir bölgesinde (MRM04) denizden alınan su numunesinde toplam fosfor (TP) konsantrasyonu, diğer bölgelere göre, 3 ila 10 kat yüksektir.



Şekil 1.9. Marmara denizi sahillerinde toplam fosfor değişimi (Öztürk, 2021)

Not: 1 µmol/L TP, 31 µg/L TP'e eşittir.

MRM04 bölgesinde anormal yüksek Toplam Fosfor (TP) değerleri, tüm yönleri değerlendirilmediği ve kirletici kaynak ortaya konmadığı sürece Marmara Denizi'nde kirlenme sonucu oluşan müsilaj veya deniz salyası sorunu çözülmez ve kirlenme devam eder.



Şekil 1.10. PG atığı dağı (Öztürk, 2021)

1.5. Fosfojips Atıklarının Değerlendirilmesi

Fosfojips atıkları dünya ülkelerinde ve Türkiye'de; inşaat sektöründe, yol yapımında, inşaat sıvalarının geçirgenliğinin arttırılması için bu sektörde, Portland çimentosu üretiminde, Toprak stabilizasyonunda (düzenleyici olarak), tarımsal gübre olarak, gürültü kontrolü yapı malzemesi (bariyeri) üretiminde değerlendirilmektedir.

1.5.1. Yapı Sanayiinde Değerlendirilmesi

Fosfat sanayii PA üretim esnasında büyük miktarlarda meydana çıkan PG atığı yığınlarını miktar olarak azaltma ve yine bu atıkların doğaya vereceği zararları önleme amaçlı PG'nin yararlı olarak kullanılabileceği farklı kullanım sahaları aramaktadır. PG atığının miktarının üretilen PA'ya oranla çok büyük olması gübre sanayii için büyük problem teşkil etmektedir. PG atığı yığınlarının yüksek miktarda doğal uranyum radyonüklidlere ve farklı kirleticilerden kaynaklı doğaya zararlı

etkisinin bulunması, bu atığın ticari kullanımına engel olmaktadır (Burnet ve ark., 2001).

Dünya üzerinde PA üretiminin zorunlu ve problemli yan ürünü olan PG'nin yalnızca %15'i geri döndürülebilmektedir. %85'i ise PA üretim tesislerinin yakınlarında depolanmaktadır. Açığa çıkmış olan PG'nin %15'i yapı sektörü tarafından kullanılmaktadır. Yapı sektörü PG'yi Portlant çimentosu yapımı esnasında donmayı geciktirme, kontrol etme ve klinker hammaddesi şeklinde, çimentoyla ve kireçle beraber ikincil bağlayıcı olarak ve suni agrega üretimi sırasında kullanmaktadır (Rutherford ve ark., 1994).

PG'nin içerdiği fosfat ve florürün mekanik dirence ve donma zamanına olan olumsuz etkileri, PG'nin sıva ve çimento üretiminde kullanımına sınırlandırma getirmektedir (Reijnders, 2007).

Dünya üzerinde bulunan doğal alçı rezervlerinin azalması sebebiyle PG'nin içerdiği safsızlığa rağmen yapı malzemelerinin üretiminde dirence ve kaliteye katkı sağlaması maksadıyla kullanma doğrultusunda bir eğilim bulunmaktadır. PG Brezilya'da, yapı sektörü tarafından benzer niteliklerinden kaynaklı olarak doğal jips yerine kullanılır (Cavalcanti Canut ve ark., 2008).

1.5.2. Gübre Sanayiinde Değerlendirilmesi

PG atıklarının tarım alanında gübre üretiminde doğrudan kullanılmasının tarımsal ürünlere ve tarım alanında yaşam alanı bulunan canlılara geri dönülmez zararlar oluşturması kaçınılmazdır. Bu bağlamda Tarım ve Orman Bakanlığı'nın yapmış olduğu çalışmalarda alınan sonuçlara bakıldığında tarım alanlarını yaşam alanı olarak seçen canlıların azalmasında tarımsal gübreleme ve kimyasalların %30 oranında etkili olduğu belirtilmiştir. PG'ler P, P_2O_5 ve organik madde gibi safsızlıklar barındırmaktadır. PG'deki bu safsızlıkların oranı üretim yöntemine ve hammadde olarak kullanılmakta olan PR'ye bağlıdır. Suda ayrışan safsızlıkları su ve kireç sütü ile birkaç defa yıkama, kristal örgüde yerleşik safsızlıkları giderme içinse

140°C – 150 °C aralığında kalsine etme etkili olabilmektedir. PG'nin yapısında bulunan safsızlıkların endüstride değerlendirilebilmesi ciddi şekilde sınırlandırıldığından dolayı fosfojipsin kullanılmadan önce bir ön işlemden geçirilip safsızlıkların uzaklaştırılması ve etkilerinin en aza indirilmesi gerekmektedir (Nanni ve Chang, 1985; Yılmaz, 1987). Ancak bahsi geçen bu safsızlıklar tamamen giderildikten sonra kimyasal gübre imalatında kullanılması mümkündür. Aksi takdirde çevresel sorunlara yol açması durumu söz konusudur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Literatür

Yılmaz (1987), yüksek lisans tezi olarak yaptığı çalışmasında PA üretiminden ortaya çıkan atık madde olan PG'nin tanımını ve değerlendirme imkanlarını araştırmıştır. Yılmaz, çalışmasında *"TOGSAŞ Samsun Gübre Fabrikası"nda* günlük açığa çıkan yaklaşık 3150 ton kadar fosfojipsin depolanmasının doğurduğu güçlüklerden kaynaklı olarak endüstriyel amaçlı kullanımını sağlamak için bir *"saflaştırma (rafinasyon)"* yönteminin geliştirilmesinin gerekliliği üzerine araştırmasını düzenlemiştir. Çeşitli değişkenler bir arada dikkate alınarak gerçekleştirilen çalışmada araştırmacı en uygun koşulları belirlemiştir. Çeşitli materyaller kullanarak ortaya çıkarılan rafine fosfojipsin saflık derecesi sonuçlarına bakıldığında "saf jips"in niteliklerine yakın ürün ortaya çıktığı görülür.

İçbudak (1992), termik analiz yöntemi ile PG'den amonyum sülfat gübresi üretimini araştırmıştır. Araştırmacı, yaş prosesle PA üretmekte olan Samsun TÜGSAŞ Gübre Fabrikası'nın yan ürünü olan PG'nin amonyum karbonat ile işleme konulup, amonyum sülfata dönüşümünü araştırır. Dönüşme oranlarını termik analiz yöntemi ile belirlemiştir. Fabrikadan çok fazla miktarla (günlük 3500 ton kadar) çıkan PG'nin çevre kirliliği yaratması ve depolanmasında sıkıntılar yaşanmasını temel problem olarak ele alan araştırmacı, laboratuvar ölçeğinde pilot uygulama olarak gerçekleştirdiği çalışmasının sonucunda bir soğurma kolonunda, NH_3 çözeltisinde CO_2 gazını çözdürerek hazırladığı $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisini kullanıp en uygun koşullarda dönüşüm oranını, orijinal PG ile 7.70,0, rafine PG ile 7.91,0 olarak bulmuştur.

Chiffoleau ve ark. (2001), tarafından yapılan bir araştırmada, Paris'in ev ve sanayi atıklarının arıtılıp sonrasında Seine nehrine boşaltılmasından kaynaklı nehirdeki Cd yoğunluğunda ortaya çıkan artışın bölgede bulunan 2 fosfat gübre fabrikasından kaynaklandığını, PG'nin denize boşaltılmasıyla ortamdaki Cd

yoğunluğunun kaçınılmaz olarak arttığını, 1980'lerde aynı bölgede bulunan Le Havre PA
fabrikasından yıllık 200 bin ton PG'nin borular aracılığıyla körfeze gönderimi sonucunda denize yıllık 2 ila 4 ton arası Cd boşaltıldığını, yine o bölgenin midyelerinden alınan örneklerde Cd yoğunluğunun ortalama 3-4 mg/kg olduğunu ve bu oranın bazı midyelerde ise 8 mg/kg olarak tespit edildiğini, Fransa'nın atık boşaltılmayan diğer kıyılarından alınan midye örneklerindeyse bu oranın 0,3 mg/kg olduğunu, 1992 sonrasında Fransa hükümetinin atık PG'lerin denizlere boşaltılmasını yasakladığını ve atık PG'lerin karalarda depolanması yönünde talimat oluşturduklarını belirtmiştir.

Burnett ve ark. (2001), Florida'nın merkezinde ve kuzeyinde yıllık 40 milyon ton civarında depolanmakta olan PG atığından radyonüklid yayılımını araştırmışlardır. PG atığından etrafındaki bölgenin topraklarına ve yeraltı sularına radyonüklid salınımını, jeokimyasal modelleme yoluyla çalışmışlardır. Örnekleri, eski PG atıklarından ve atıkların yakınlarında bulunan yüzey akiferlerindeki gözlem kuyularından almışlardır.

Haridasan ve ark. (2002), Kochi'de (Hindistan'da bir yer) gübre üretim tesisinden alınmış olan PG örneklerinin sızdırılabilirliğini, pH'ı 6 olan arındırma suyu ve pH'ı 5.0-5.8 olan yağmur suyu kullanarak farklı temas süresiyle ve katı-sıvı oranlarıyla tespit etmeye çalışmışlardır.

Değirmenci (2005), sanayi atıklarının kerpiç stabilizasyonunda kullanılmasını araştırdığı çalışmasında kerpicin mekanik baskılara ve suya olan mukavemetinin az olması sebebiyle; kalitesini arttırarak güçsüz taraflarını kısmi de olsa ortadan kaldırabilmek maksadıyla katkı maddesi olarak FG ve termik santral atığı uçucu kül ile birlikte kullanılmasının bahse konu uygulamaya sağlayacağı faydayı ortaya koymuştur.

Değirmenci ve Okucu (2006), uçucu kül-kireç-PG içerikli bir bağlayıcı madde üretimi için 28 günde alınan örneklerin su tutma, kuru birim ağırlığı, mekanik

dayanımları etmiştir. Bu doğrultuda araştırmacılar, PG'nin mekanik mukavemeti azalttığını, uçucu külünse mekanik mukavemeti arttırdığını ve kür şartlarının da mekanik dayanımları etkilediğini, bununla birlikte uçucu kül-kireç-PG esaslı bağlayıcı maddenin 28 gün sonrasında tecrübe kazandığını belirtmiştir. Mekanik mukavemetin gerekli olması sebebiyle PG oranını %20'de sabit tutmuşlardır. Örneklerin su tutmasının ve ısı iletkenliğinin PG oranıyla artışı, yine PG oranındaki artışın ağırlığın azalmasına sebep olduğu, deney sonucunda geliştirilen bağlayıcı maddenin blok yapı elemanı, harç ve düşük mukavemetli malzeme üretiminde kullanımının mümkün olduğu dile getirilmişti.

Değirmenci ve ark. (2007), Türkiye'deki gübre fabrikalarında yılda 3 milyon ton PG ve termik santrallerden de 10 milyon ton uçucu külün atık olarak çıkması sebebiyle PG, çimento ve uçucu külün beraber toprak stabilizasyonunda kullanımını araştırmıştır. Belirlenen iki toprak örneğinde belirtilen maddelerin karışımı kullanan araştırmacılar; karışım maddelerinin beraber kullanılması sonucunda yoğrulabilirlik indeksinin düştüğünü, stabilize edilmiş topraktaki maksimum kuru birim ağırlığının; PG oranının arttırılmasıyla fazlalaştığını, uçucu kül oranının arttırılmasıyla azaldığını belirtilmiştir. En uygun nem oranının karışım eklenmesiyle azaldığı, stabilize olmayan toprakların mekanik mukavemetinin, stabilize olan topraklardan daha az, çimento oranınınsa, uçucu kül oranından daha fazla etkiyi gerçekleştirdiği çalışma sonucunda belirtilmiştir.

Değirmenci (2008a), kerpiç stabilizasyonunda jips ve atık PG'nin beraber kullanımını araştırmıştır. Çalışmada; kireçli toprağın mekanik baskılara ve suya olan mukavemetinin az olması sebebiyle kalitesini arttırarak güçsüz taraflarını kısmi de olsa ortadan kaldırabilmek maksadıyla atık PG ve doğal jips ile stabilizasyon malzemesi şeklinde kullanılarak, bahse konu uygulamaya sağlayacağı faydayı ortaya koymuştur.

Değirmenci (2008b), yapı sektöründe PG, uçucu kül ve kirecin bir arada potansiyel kullanımı araştırmıştır. Yapı sektörü PG'yi yapı çimento üretimi sırasında meydana gelen priz (donma) geciktirici ve klinker hammaddesi olarak

kullanmaktadır. Yine PG, çimento ve kireçle beraber ikincil bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple araştırmacı farklı oranlardaki uçucu kül, kireç, ham ve toz haline getirilmiş (kalsine edilmiş) PG'leri çimento bağlamada kullanmıştır. Bu sebeple örneklerin 28 gün sonra mekanik mukavemetlerini, su tutma kapasitesini, kuru birim ağırlığını tespit etmiştir. Değirmenci; bağlayıcı olarak kullanılan maddelerin ya da karışımların niteliklerinin mekanik mukavemeti etkilediği, ham PG'nin oranının arttırıldığında zaman mekanik mukavemetin azaldığını, en düşük seviyedeki mekanik mukavemetin %50 oranında ham PG eklendiğinde gerçekleştiğini, aksine toz haline getirilmiş PG oranı arttırıldığındaysa mekanik mukavemetin yükseldiğini ve yine PG'nin farklı sıcaklık seviyelerinde ısıtılmasının bağlayıcı maddelerin mekanik mukavemette en yüksek seviyede gelişmede etkili olduğunu belirtmiştir.

Tayibi ve ark. (2008), *"sülfür polimer matrisi"* kullanımıyla PG değişim süreci durumları; PG'nin safsızlığı sebebiyle bu safsızlığa neden olan bileşenlerin *"kükürt polimer beton"* yardımıyla stabilize olup sertleştirme uygulaması (S/S) referans alınıp ortaya çıkan malzemenin mekanik özellikleri mekanik mukavemetleri ölçülerek, radyoaktivite gerçekleştirildiğinde; kükürt ve PG betonunun mekanik niteliklere ve radyonüklid içeriğİ az olduğu S/S uygulamasının PG'nin zararlarının ortadan kaldırılmasında çok elverişli ve verim veren bir alternatif olabileceği belirtilir.

Balkaya ve Cesur (2002, 2003, 2008), farklı süreçlerde gerçekleştirdikleri çalışmalarında Pb, Zn(II) ve Cd(II) ihtiva eden çözeltilerden bahsi geçen metalleri ayırmada atık PG'nin verim veren bir biçimde kullanılabildiğini ve bu maksat için optimum bir absorban olabileceğini belirtmiştir. Metallerin ayrıştırma verimine etkili eden PG oranı, temas süresi, pH ve başlangıç metal yoğunluğu üzerinde değişkenler üstünde çalışmışlardır. Sonuç olarak da PG'nin maliyetinin düşük olması sebebiyle aktif karbona alternatif olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

İsmailoğlu (2012), endüstri atığı olan PG'lerin *"inşaat mühendisliği alanında yapı malzemesi"* şeklinde kullanım olanaklarını araştırmıştır. PA gübre atığı PG'nin başka endüstriyel atıklarla ve klasik yapı malzemeleriyle beraber kullanım olanaklarının bulunmasından hareketle araştırmasını gerçekleştirmiştir. PG'nin yarattığı çevre kirliliği sorununa çözüm üretme amaçlı olarak inşaat mühendisliği alanında yapı malzemesi şeklinde kullanım olanaklarını araştıran çalışmacı bu doğrultuda PG ile doğal baz alçıyı belli oranlar ile karıştırıp bu karışım üzerinden fiziki analizler yapmıştır. PG ve doğal baz alçıdan oluşan karışımı hazırlarken bu iki maddenin karışımdaki oransal miktarlarını, maddelerin pH derecelerini dikkate alarak ayarlamıştır. Yaptığı fiziki analizde basınç, priz, elek analizi gibi çok yönlü incelemeler gerçekleştiren İsmailoğlu, araştırmanın sonucunda PG'nin asidik özelliğinin dengelenmesiyle (kullanımı sınırlandırmaması için) yapılan uygun oranlı karışımların kırılmaya ve basınca karşı dayanıklı malzemeler olabileceği sonucuna ulaşmıştır.

Dartan (2013), doktora çalışması için PG atığının çevresel etkilerini değerlendirmiştir. Dartan çalışmasında Güney Marmara'da tarımsal alanlarda olan ağır metal birikmelerini araştırarak söz konusu maddelerin konsantrasyon yoğunluğunun fazlalığının nedenlerini irdelemiştir. Dartan PG'nin taşınma ve depolanma ayrıca da gübre amaçlı kullanımının çevreye olan etkisine yoğunlaşmıştır. Rüzgâr faktörünü de göz önünde bulundurarak belirli uzaklıklardan toprak analizleri yapan araştırmacı bu analizlerde *"Fe, Mn, Ca, Cr, Na, Mg, Al, P, K, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb elementlerinin"* yoğunluklarını "ICP-MS" cihazıyla irdelemiştir. Metrik ölçümlerle rüzgâr faktörü göz önünde bulundurularak yaptığı araştırmayı değişken parametreler üzerinden gerçekleştiren araştırmacı *"Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn"* metallerinin canlılar tarafından farklı yollarla alınması ya da temas edilmesi sonucunda sağlık problemleri doğurduğunun altını çizmiştir.

Aksan (2019), da atık PG'nin yapı malzemesi olan çimentonun üretimi aşamasında mineralleştirme amaçlı kullanımının "klinkerleşme sıcaklığı"na etkisini araştırmıştır. Araştırmada farklı oranlarda aynı kalite parametreleriyle yapılan PG ve Portland çimentosu farini analizleri gerçekleştirilmiştir. Araştırmacı, bu analizler

sonucunda hazırladığı numunelerin 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C sıcaklıklarda sinterlenmesiyle üretilmiş olan Portland çimentosu klinkerleri üzerinde yapılmış olan serbest kireç ve pişirilebilme çözümlemeleriyle klinkerleşme performanslarını karşılaştırmıştır. Araştırma sonucunda Aksan, PG'nin oransal artışıyla orantılı şekilde serbest kireç değerlerinin azaldığını ve gözlemlemiş ve PG'nin oransal artışının lineer pişme kolaylığını arttırdığını dolayısıyla enerji tasarrufu sağlandığını tespit etmiştir.

Hö ve Zimpfer 1984: akt. Demirel ve Çağlar, (2015) ve İsmailoğlu'nun (2012) çalışmasına benzer bir çalışma gerçekleştirmiştir. Araştırmacılar, PG atıklarının yapı sektöründe kullanımı yoluyla ekonomik fayda sağlanması amaçlı yaptıkları çalışmada İsmailoğlu'nun çalışmasındaki yöntemi kullanmışlar ve aynı sonuçları elde etmişlerdir.

Dartan ve Toröz'ün (2013) birlikte gerçekleştirdiği "Güney Marmara Bölgesinde Tarım Topraklarında Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması" başlıklı makale çalışması Dartan'ın aynı yılda yaptığı doktora çalışması ile aynı doğrultudadır.

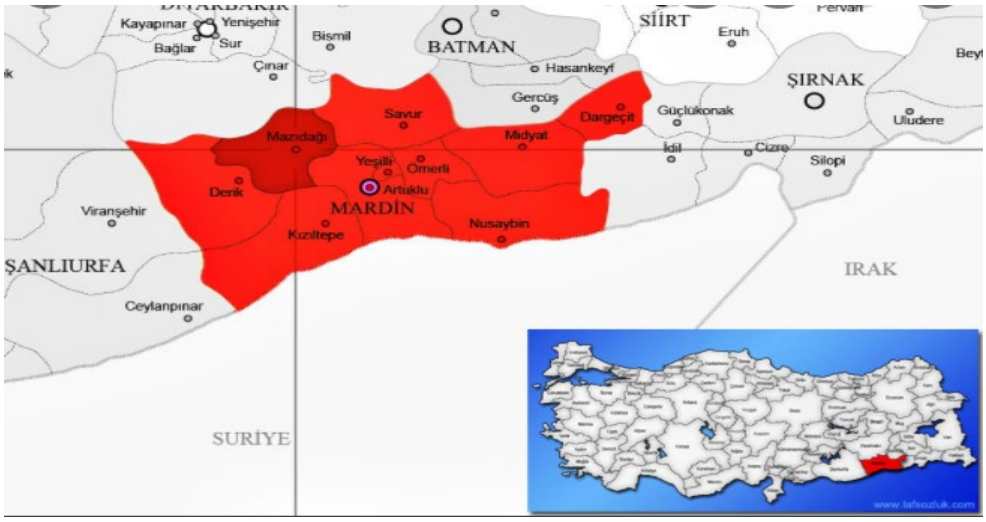
Öztürk (2021), Fosfojips (PG), "Çevresel Etkileri ve Müsilaj" başlıklı makalesinde küresel PR rezervlerinden bahsederek PA üretimini aşama aşama anlatıp, PG'nin atık madde olarak ortaya çıkmasını konu ettiği makalesinde PG'nin çevresel etkilerine yer vermiştir. PG'nin depolanması ve kullanım alanları üzerinde de duran Öztürk, doğaya bırakılan PG'nin ekonomiye getirdiği yükün de altını çizmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1. Çalışma Alanı

Çalışma alanı olarak Mardin Mazıdağı'nda bulunan ETİBAKIR A.Ş İŞLETMESİ Seçilmiştir.



Şekil 3.1. Araştırma alanı

3.2. Araştırma Alanının Toprak Özellikleri

Mardin'in Mazıdağı bölgesinde fosfatça zengin maden yatakları vardır. Bu sahada 70.500.000 ton işletilebilir nitelikte fosfat rezervi vardır. Bu sahadan 1978-1993 yılları arasında 2.296.000 ton fosfat cevheri üretimi yapılmıştır. Yüksek maliyet sebebiyle 1993'ün sonlarında üretim durdurulmuştur. Çıkarılmakta olan fosfat ham halde % 6,06 - 24,6 P_2O_5 içermektedir.

Mardin-Mazıdağı fosfat madeni yatakları, Kasrık köyü'nden başlar Kuzey batı tarafından Lüküs köy civarına dörtlü serilerle; Kasrık köyü ve doğu yönünde ise kalker ve kalkerli marnlar görülmektedir. Mardin-Mazıdağı bölgesinde, 1961'den beri yapılan araştırmalar sonucunda, 200 km^2 kadar bir saha tabandan tavana doğru "Taşıt, Kasrık, Şemikan ve Akras" fosfat seviyeleri sıralanmaktadır (MTA,1961).

3.3. Fosforik Asit Üretiminde Kullanılan Fosfat Kayası ve Maden Yatakları



Şekil 3.2. Fosfat madeni ve üst kısımdaki dekapaj

Dekapaj yaklaşık olarak 10-25m arası kalınlığa sahip alt kısımda 20cm-2m arası değişen fosfat madeni tabakası bulunmaktadır. Dakapajın alınma işlemi kazı gerektirdiği için daha kolay olan patlatma yöntemiyle yapılıp daha sonra iş makinaları yardımıyla toprak cinsine göre ayrı yerlerde depolanır.



Şekil 3.3. Ham fosfat madeni

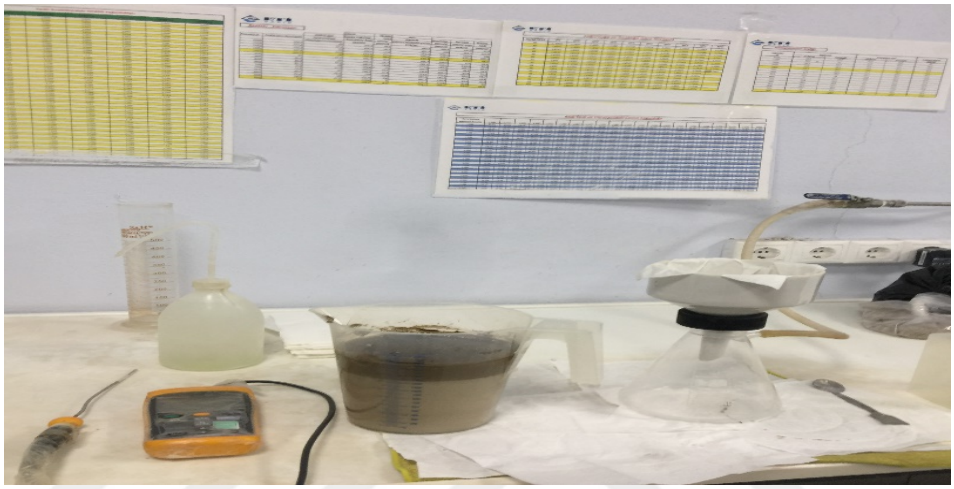
3.4. Deneyde Kullanılacak Araç Gereçler



Şekil 3.4. Deney düzeneği

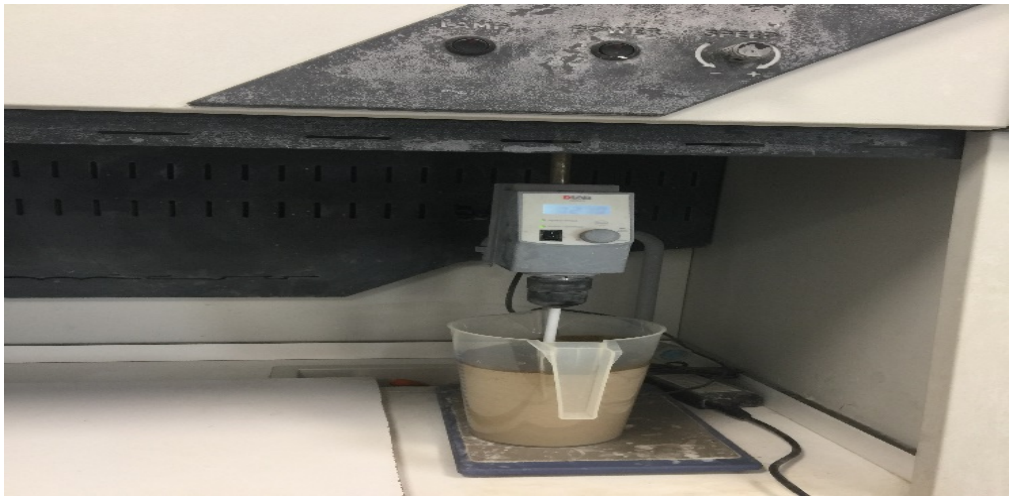
Üst kısımdaki huniden fosfojips alt kısımdaki hazneye boşaltılır ve sonra su ve hava verilerek karıştırma sağlanır. İlk haznede bulunan ayarlanabilir kapak yardımıyla istenilen etkileşim süresi sonunda kapak açılarak alt taraftaki hazneye gönderilir; bulamaç alt hazneye geçer buradan su ve fosfojips ayrılır.

Deneyin hassaslığını artırmak için deneyler laboratuvar şartlarında yapılmıştır.



Şekil 3.5. Laboratuvar deney ortamı 1

Isı ayarlanıp ve vakumlu kap kullanılarak fosfojips içerisinde nem oranını azaltmak ve zamandan tasarruf etmek için süzme işlemi vakum altında yapıldı.



Şekil 3.6. Laboratuvar ortamı 2

Homojen ve etkileşim yüzeyini artırmak için numuneler belirlenen sürelerde karıştırılıyor.

3.5 Araştırmada Kullanılan Fosfojips Atığı Üretim Aşamaları



Şekil 3.7. Fosfat kayası yığını

Maden sahasından dekapaj kaldırıldıktan sonra kırma ünitesine fosfat kayası kırım için stok edilir.



Şekil 3.8. Primer kırıcı üstten görünüm



Şekil 3.9. Primer kırıcı

Primer kırıcılar, kırma ve parçalama işinde ilk kademede görev alan kırıcılardır. Orta sertlikte olup aşındırıcı olmayan madenlerin kırılarak istenilen kübik oranına getirir.



Şekil 3.10. Öğütülmüş fosfat yığını

Primer kırıcıdan istenilen boyutlara getirilen fosfat, fosfat zenginleştirme ünitesine beslenmek üzere yığına gönderilir.



Şekil 3.11. Filtrasyon ünitesi



Şekil 3.12. Filtrasyon ünitesi döküm aşaması

Fosfat zenginleştirme ünitesinden çıkan fosfat kayası atak tank öncesi besleme havuzuna gelerek stabil çamur haline getirilir. Sonraki aşamalarda filtrasyona beslenir, etkileşimden sonra vakum altında katı ve sıvı ayrılır sıvısı alınmış katı filtrenin ters dönmesiyle döküm bandına gider.



Şekil 3.13. Fosfojips numunesi alım yeri

Döküm bandı öncesi noktadan numuneler alındı değerlerin gerçeğe yakın olması ve dış etkenlere en az maruz kalındığı nokta burası



Şekil 3.14. Fosfojips döküm bandı

Filtreden çıkan fosfojips buradan bant yardımıyla kamyon kasasına dökülür oradan da atık sahasına götürülür.

3.6. Araştırmada Kullanılacak Fosfojips



Şekil 3.15. Fosforik asit üretimi sonucu oluşan fosfojips 1



Şekil 3.16. Fosforik asit üretimi sonucu oluşan fosfojips 2

Fosforik asit üretimi, fosfat kayası ile sülfürik asidin tepkimeye sokulması esasına dayanır. Fosforik asidin üretim reaksiyonu sonucu oluşan fosforik asit ve yan ürün süzülerek ayrılır. Elde edilen yan ürün CaS04.2H2O, fosfojips olarak bilinmektedir.

3.7. Fosforik Asit Üretimi Sonrası Üretilen Fosfojipsin Atılacağı Atık Alanı Yapım Aşamaları



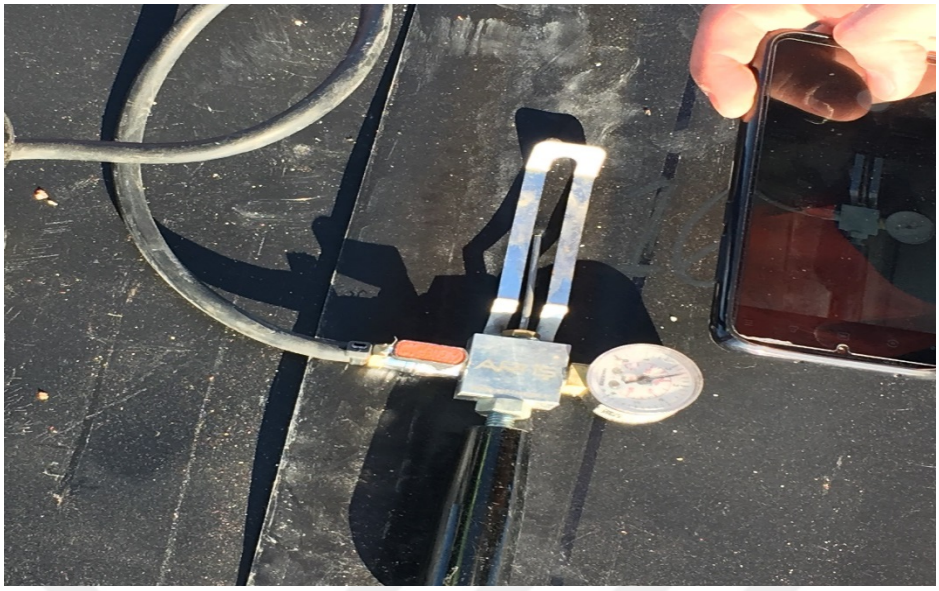
Şekil 3.17. Fosfojips kil serim ve sıkıştırma aşaması

Atık sahası üretimin miktarı ve depolanacak atık miktarına göre tasarlanır, istenilen kotlara kadar kazılır şevler oluşturulur zeminde 30cm +30cm toplamda 60cm sıkıştırılmış kil tabakası ile sıkıştırma yapılır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2010).



Şekil 3.18. Fosfojips membran serim aşaması

Sıkıştırma yapılan kilin üzerine 1,5-2mm kalınlıkta membran serilir



Şekil 3.19. Fosfojips membran kaynak aşaması

Serilimi yapılan membranlar ek yerlerinde kaynak yapılarak birleştirilir, birleştirme esnasında kaynak yeri ucu kapatılarak diğer ucundan hava verilerek basınçlandırılır ve beklenir basınç sabit kalıyorsa kaynak sorunsuzdur eğer basınçta düşme yaşanıyorsa kaynak sökülerek tekrardan yapılır.



Şekil 3.20. Fosfojips keçe serim aşaması

Serilimi tamamlanan membranı dış etkilerden korumak için keçe serim işlemi yapılır.



Şekil 3.21. Fosfojips alt drenaj boru sistemi serim işlemi

Keçe serim işlemi tamamlandıktan sonra sıvıların toplanması için yüksek noktadan kotu düşük noktaya delikli HDPE boru serim işlemi yapılır.



Şekil 3.22. Fosfojips alt drenaj boru sistemi serim aşaması 2



Şekil 3.23. Fosfojips çakıl serim işlemi

Boru serim işlemi tamamlandıktan sonra zeminde geçirimli bir tabaka oluşturmak için fosfojipsten süzülecek nemin ve yağmur sularının drenaj borularına ulaşımını sağlayacak 35-40 cm çakıl serilerek atık alanı tamamlanır.



Şekil 3.24. Fosfojips atığı atılmaya hazır atık sahası

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Fosfojips Numunesine Ait Deney Sonuçlarının Yorumlaması İçin Gerekli Genel Bilgiler

- 1 Ton %25 lik zayıf PA üretmek için ortalama 4,5 ton fosfat kayasına ihtiyaç vardır.
- Zayıf asitte %26, konsantre asitte %52 P_2O_5 bulunmaktadır
- 1 Ton konsantre fosforik asit için üretilen fosfojips miktarı 9,82 ton
- 1 Ton konsantre PA üretmek için yaklaşık 2,5 ton zayıf asit kullanılmaktadır.

Fosfojips numunesi alınıp sıcaklık, yıkama süresi, yıkama sayısı gibi etkiler incelemiş olup her bir numune için bu işlem beş defa tekrarlanmıştır sonuç ortalama alınmıştır.

Çizelge 4.1. Sıcaklığın P_2O_5 geri kazanımı üzerinde etkisi (A numunesi)

Numune No	Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (ºC)	pH	P_2O_5 (mg/L)
1	1000	1	36,7	1,63	3052,5
2	1000	1	36,7	1,69	2994,5
3	1000	1	36,7	1,69	3055,7
4	1000	1	36,7	1,66	2965,8
5	1000	1	36,7	1,65	3178,6
				ORTALAMA	3049,42

Çizelge 4.2. Sıcaklığın P_2O_5 geri kazanımı üzerinde etkisi (D numunesi)

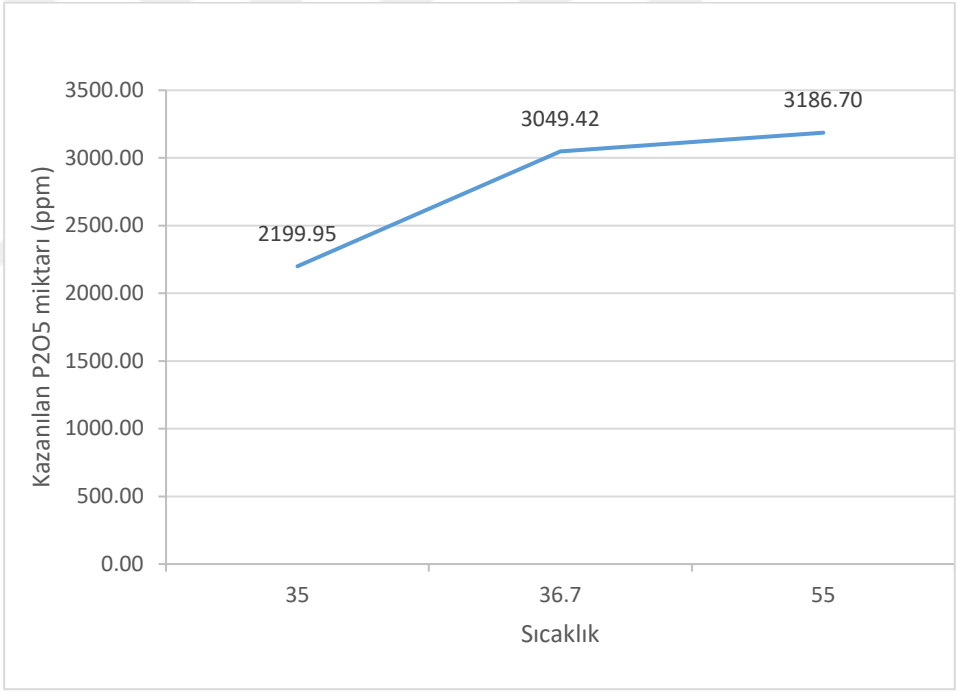
Numune No	Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (ºC)	pH	P_2O_5 (mg/L)
1	1000	1	55	1,71	3052,5
2	1000	1	55	1,69	3194,5
3	1000	1	55	1,69	3055,7
4	1000	1	55	1,66	2985,8
5	1000	1	55	1,66	3178,6
				ORTALAMA	3186,7

Çizelge 4.3. Sıcaklığın P_2O_5 geri kazanımı üzerinde etkisi (E numunesi)

Numune No	Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (°C)	pH	P_2O_5 (mg/L)
1	1000	1	35	1,65	2193,5
2	1000	1	35	1,69	2104,8
3	1000	1	35	1,64	2395,7
4	1000	1	35	1,65	2085,8
5	1000	1	35	1,66	2218,6
				ORTALAMA	2199,95

Çizelge 4.4. Sıcaklığın P_2O_5 in Geri kazanımı üzerindeki etkisinin mukayesesi

Numune	Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (°C)	P_2O_5 (mg/L)	pH
A	1000	1	36,7	3049,42	1,66
D	1000	1	55	3186,70	1,69
E	1000	1	35	2199,95	1,66



Şekil 4.1. Sıcaklığın P_2O_5 in Geri kazanımı üzerindeki etkisi

A, D, E numuneleri için sıcaklık göz önünde bulundurulmuştur.

Sıcaklığın 35-36,5-55 seçilmesinin sebebi proseste üretim sonucu oluşan fosfojips sıcaklığı mevsim etkisiyle bu değerlerde olduğu gözlenmiştir.

Yıkama işlemi esnasında ek bir enerji ihtiyacına gereksinim duyulmadan bu sıcaklıklarda yapılması hususu esas alınarak sıcaklık aralığı seçilmiştir.

Yapılan çalışmaya göre **55 ºC** verimin yüksek olduğu ve enerji gereksinimin olmadığı en yüksek sıcaklık olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisi (F Numunesi)

Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama Süresi(dk)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (C)	pH	P_2O_5 (mg/L)
1000	5	1	40	1,78	2582,5
1000	5	1	40	1,69	2664,5
1000	5	1	40	1,75	2578,7
1000	5	1	40	1,66	2535,2
1000	5	1	40	1,65	2628,6
				Ortalama	2598,04

Çizelge 4.6. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisi (H Numunesi)

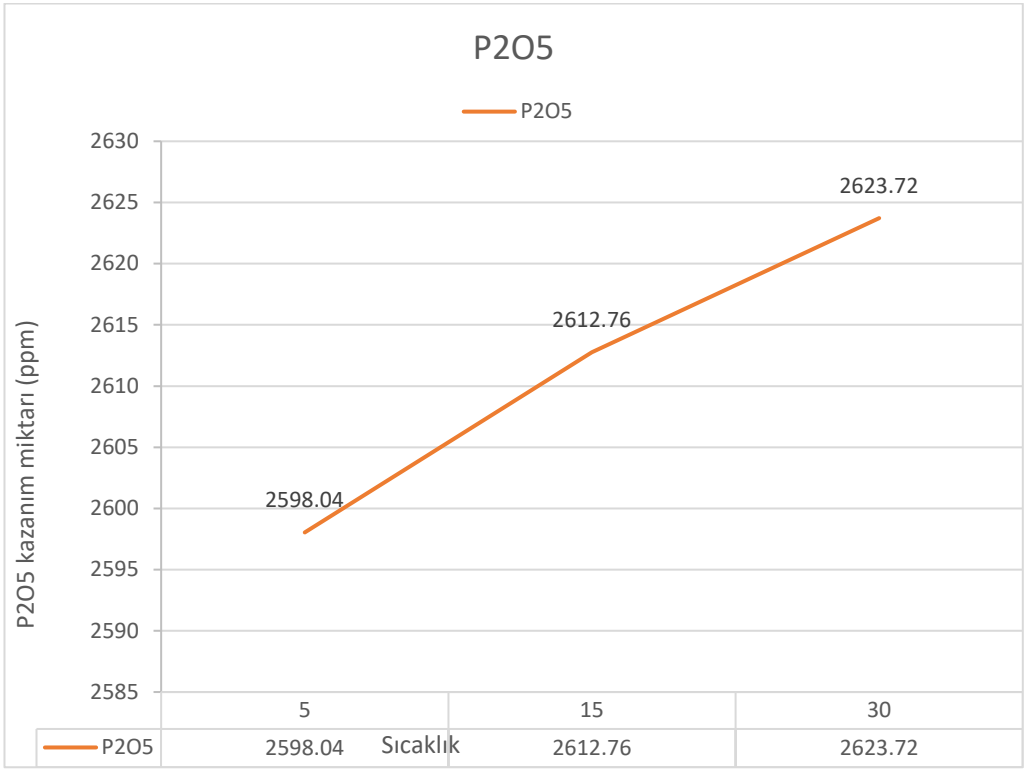
Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama Süresi(dk)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (C)	pH	P_2O_5 (mg/L)
1000	15	1	40	1,63	2532,5
1000	15	1	40	1,69	2484,5
1000	15	1	40	1,69	2835,7
1000	15	1	40	1,66	2735,8
1000	15	1	40	1,65	2475,6
				Ortalama	2598,04

Çizelge 4.7. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisi (G Numunesi)

Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama Süresi(dk)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (C)	pH	P_2O_5 (mg/L)
1000	30	1	40	1,63	2582,5
1000	30	1	40	1,67	2624,5
1000	30	1	40	1,69	2557,7
1000	30	1	40	1,63	2765,8
1000	30	1	40	1,65	2587,6
				Ortalama	2623,72

Çizelge 4.8. Yıkama süresinin P_2O_5 üzerindeki etkisi çizelgesi

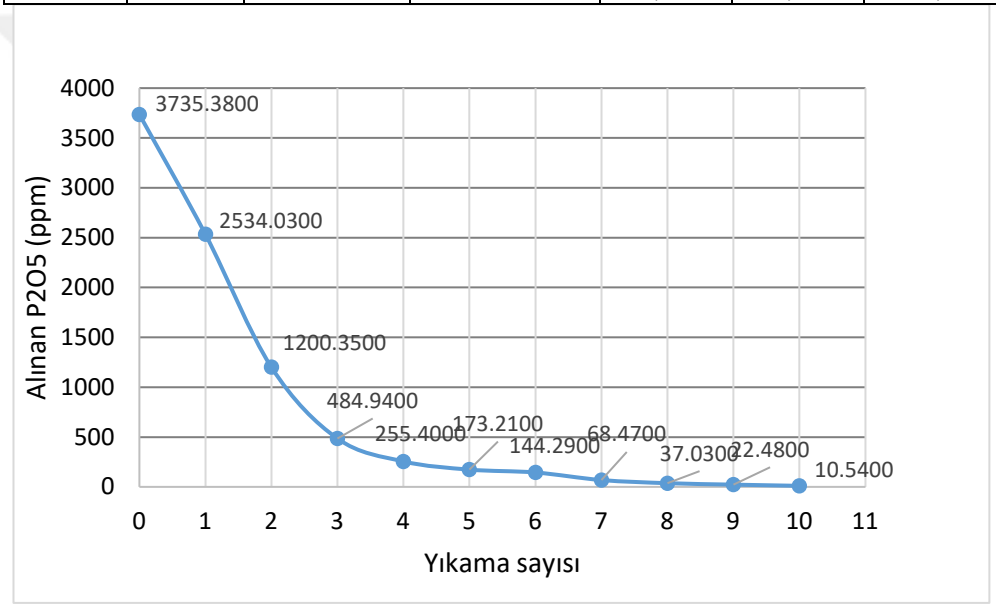
NUMUNE	Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (C)	P_2O_5 (mg/L)	pH	Yıkama Süresi(dk)
F	1000	1	40	2598,04	1,71	5
H	1000	1	40	2612,76	1,65	15
G	1000	1	40	2623,72	1,69	30



Şekil 4.2. Yıkama süresinin P2O5 in Geri kazanımı üzerindeki etkisi

Çizelge 4.9. P_2O_5'in geri kazanımı için yapılan yıkama sayısına göre konsantrasyon değişimi

Yıkama Sayısı	Fosfojips miktarı (gr)	Yıkama suyu hacmi (Litre)	Yıkama suyu sıcaklığı (°C)	P_2O_5 (mg/L)	P_2O_5 miktarı (mg)	Kalan P_2O_5 miktarı (mg)	pH
0	1000	1	40	3735,38	3735,38	3735,38	
1	1000	1	40	2534,038	2534,038	2534,038	1,71
2	1000	1	40	716,4123	716,4123	1200,35	2,06
3	1000	1	40	229,537	229,537	484,94	2,45
4	1000	1	40	82,1919	82,1919	255,4	2,9
5	1000	1	40	58,9162	58,9162	173,21	3,33
6	1000	1	40	45,8192	45,8192	144,29	3,75
7	1000	1	40	31,44	31,44	68,47	3,93
8	1000	1	40	14,5556	14,5556	37,03	4,14
9	1000	1	40	11,9448	11,9448	22,48	4,32
10	1000	1	40	10,547	10,547	10,54	4,29



Şekil 4.3. Yıkama sayısına göre kalan P_2O_5 miktarı

Çizelge 4.10. XRF cihazıyla ölçülen fosfojipsteki toplam P_2O_5 miktarı(%)

Ham Fosfojips P_2O_5 Oranı (%)	5.Yıkama Fosfojips P_2O_5 Oranı (%)	10.Yıkama Fosfojips P_2O_5 Oranı (%)
1,3315	0,8565	0,8357

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada sıcaklık, yıkama sayısı, yıkama süresi parametreleri göz önünde bulundurarak fosfojips içerisindeki ekonomi için değerli P_2O_5 geri kazanımı değerlendirilmiştir.

Sıcaklık genel olarak olumlu etki yapmış olup işletme sıcaklığı 35-36,7-55 arası sıcaklık mevsimler göre değişiklik seçilmesinin sebebi proseste üretim sonucu oluşan fosfojips sıcaklığı mevsim etkisiyle bu değerlerde olduğu gözlenmiştir.

Yıkama işlemi esnasında ek bir enerji ihtiyacına gereksinim duyulmadan bu sıcaklıklarda yapılması hususu esas alınarak sıcaklık aralığı seçilmiştir.

Yapılan çalışma göstermiştir ki, verimin yüksek olduğu ve enerji gereksinimin olmadığı en yüksek sıcaklık 55 ºC'dir.

Yıkama süresi serbest formda bulunan maddeler alındığından yıkama süresinin çözünme üzerinde etkisi çok görülmemiştir. Bu önemli bir bulgudur. Yıkama süresinin az olması bu amaca yönelik kurulacak bir işletmenin çok büyük bir yıkama havuzu vb. bir prosese ihtiyacı olmaması demektir. Yani bekleme süresi az olduğunda giren çıkar prensibi benimsenecektir.

Yıkama sayısı arttıkça yıkama suyuna geçen serbest maddeler azalmaktadır. Bu da ilk üç yıkama verimli görülmüştür sonraki yıkamalar verim açısından düşüktür.

P_2O_5 Değerlendirmesi;

Ortalama yapılan analizlerde kazanılan P_2O_5 miktarı 3000ppm'dir. Bu da lt'de 3 gr, 1 tonda 3kg geri kazanımı ifade eder. 1ton %25 lik zayıf asit için 4,5 ton fosfat harcanmakta geri kazanım sayesinde 1 ton asit üretilirken 54 kg fosfat kullanımında fayda sağlanmış olup aynı şekilde üretilen fosfojips miktarında ton başına 118 kg azalma olmakta bunu günlük 600 ton zayıf asit üreten ve 5890 ton/gün fosfojips

üreten bir işletme için düşündüğümüzde yıllık 11664 ton fosfat madeni kazancı olur ayrıca 21240 ton fosfojips üretiminin önüne geçilmiş olur bu da atık sahası ömrünün uzaması demektir. Bu ise çevreye verilen zararın azalması çevre ile etkileşim içerisinde bulunacak atık miktarının düşmesi demektir. Çevre ile etkileşim içerisinde olabilecek atığın olumsuz zararlarının azaltılması sağlanmış olacaktır.

Fosfojips sonuçlar bağlamında söylenecek sözlerin özeti olarak; dünyada ve Türkiye'de kimyasal üretimler devam ettiği sürece fosfojips atıklarının oluşumu da doğal olarak devam edecektir, o halde bu atıkları öncelikle en rantabl şekilde arıtıp, safsızlıklarını gidererek, gerek inşaat sektöründe, gerek gübre üretiminde ve gerekse de uygun olabilecek tüm sektörlerde kullanılabilir miktarını arttırmak en önemli aksiyon olmalıdır, kalan atıklar için de doğru ve uygun lokasyonlarda depolama yapılarak çevreye olan olumsuz etkileri tamamen ortadan kaldırılmalıdır.

5.2. Öneriler

Üretim sonucu ortaya çıkan fosfojips atıkları, asla safsızlıkları giderilmeden başka üretim süreçlerine sokulmamalıdır, bu konuda devlet tarafından çok sıkı denetimler yapılmalı ve bu atıkları, çevreye veya denize döken üretim tesislerinin bu konuda gerekli şartları sağlaması temin edilmeli aksi takdirde üretim faaliyetleri durdurulmalıdır. Fosforik asit üretim tesislerinde oluşan PG atıklarının depolandığı alanların çevresinde ve yeraltı su kaynaklarında ağır metaller, flüorür, pH, radyoaktif bileşikler ve benzeri kirleticiler periyodik olarak ölçülmeli, izlenmeli ve raporlanmalıdır. Bu bilgiler kamuoyu ile paylaşılmalıdır. Olumsuz çevresel etkilerin gözlemlenmesi durumunda, söz konusu fosforik asit tesisinin mevcut PG atıkların kullanım planını da içerebilecek iyileştirme planını sunması sağlanmalıdır. Örneğin; Türkiye'den bu konuda en güncel sıkıntı olarak karşımızda Marmara Denizi'ndeki müsilaj sorunu vardır. Bugüne kadar Marmara Denizi'ne dökülen PG atıklarının miktarı ne kadardır bunun tespiti ve hangi kaynaklardan atıldığı belirlenerek PG atıklarını Marmara denizine deşarj edenlere hem parasal yaptırım uygulamalı hem de müsilaj sürecinden bugüne kadar oluşan hasarların bedeli tazmin edilmelidir.

KAYNAKLAR

ABOUZEİD A.Z.M. (2008). Physical and thermal treatment of phosphate ores-an overview. *International Journal of Mineral Processing,* 85(4), 59-84.

ABOUZEİD A.Z.M. El-Jallad I.S., and. Orphy M.K. (1980). Calcareous phosphates and their calcined products. *Minerals Science and Engineering,* 12(2), 73-83.

AKSAN, U. (2019). *Çimento üretiminde mineralleştirici olarak fosfojips kullanımının klinkerleşme sıcaklığına etkisi.* (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 125.

AYDİN I, IMAMOGLU Ş, AYDİN F, SAYDUT A ve HAMAMCİ C. (2009). Determination of mineral phosphate species in sedimentary phosphate rock in mardin, se anatolia, turkey by sequential extraction. *Microchemical Journal,* 91(1), 63-69.

BALKAYA, N. CESUR, H. (2002). Fosfojips kullanarak kurşun giderimi, Çev-Kor 1991, 11(42), 27-29.

BALKAYA, N. CESUR, H. (2003). Influence of operating parameters on lead removal from wastewater by phosphogypsum. *Environmental Technology*, 24, 727-733.

BALKAYA, N. CESUR, H. (2008). Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal*, 140, 247-254.

BURNETT, W.C. & ELZERMAN, A.W. (2001). Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54, 27-51.

CAVALCANTİ CANUT, M.M. FELİCİANO JACOMİNO, V.M., BRATVEİT, K., GOMEZ, A.M. and. YOSHİDA, M.I. (2008). Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries, Materials Characterization, 59, 365-373.

CHİFFOLEAU, J.F. AUGER, D. CHARTİER, E., MİCHEL, P., TRUQUET, I., FICHT, A. and. ROMANA, L.A. (2001). Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine Estuary (France), *Estuaries*, Vol. 24, No. 6B, 1029-1040.

ÇEVRE ve ŞEHİRCİLİK BAKANLIĞI, (2012). Tehlikeli Atıkların Sınıflandırılması Klavuzu, Cilt II, 248.

DARTAN, G, TORÖZ, İ. (2013). Güney Marmara Bölgesinde tarım topraklarında ağır metal kirliliğinin araştırılması. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi,* 25 (1), 24-40. Retrieved from https://dergipark.org.tr/tr/pub/marufbd/issue/17879/187437, 150.

DARTAN, G. (2013). *Fosfojips atığının çevresel etkilerinin değerlendirilmesi.* (Yayınlanmamış Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri

DEĞİRMENCİ, N. (2001). Fosfojips kalsinasyonunun fosfojips-uçucu kül karışımlarının basınç dayanımlarına etkisi. Türkiye İnşaat Mühendisliği 16. Teknik Kongresi, 1-3 Kasım 2001, Ankara

DEĞİRMENCİ, N. (2005). The use of industrial wastes in adobe stabilization, G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 18(3), 505-515.

DEĞİRMENCİ, N. (2008a). Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. *Construction and Building Material*, 22, 1857- 1862.

DEĞİRMENCİ, N. (2008b). The using of waste phosphogypsum and natural gypsum in adobe Stabilization. *Construction and Building Material*, 22, 1220-1224.

DEĞİRMENCİ, N. OKUCU, A. (2007). Usability of fly ash and phosphogypsum in manufacturing of building products. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(2), 273-278.

DEĞİRMENCİ, N., OKUCU, A. ve TURACI, A. (2007). Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and Environment*, 42, 3393-3398.

DEMİREL, Y., ÇAĞLAR, Y. (2015). Atık fosfojipslerin yapı malzemesi olarak ekonomiye geri kazandırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30 (4), 0-0. DOI: 10.17341/gummfd.62656 Enstitüsü, İstanbul.

DEMİREL, Y., ÇAĞLAR,Y. (2015). Atık fosfojipslerin yapı malzemesi olarak ekonomiye geri kazandırılması. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der*. Cilt 30, No 4, 743-750,

ECE/CHEM/65. (1988). Use and disposal of wastes from phosphoric acid and titanium dioxide production, *Economic Commission for Europe*, Geneva, United Nations.

ERDEN, E. (1992). *Fosfojipsten süpersülfatlı çimento üretimi ve özelliklerinin araştırılması*. (Yayınlanmamış Doktora Tezi), Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 179.

FIPR (Florida Instute of Phospate Research). (1992). Potential uses of phosphogypsum and associated risks background information document for 40 CFR 61 Subpart R, National emission standards for radon emissions rom phosphogypsum stacks, EPA 520/1-91 029.

GÖNEN, T, ONAT, O, CEMALGİL, S, YILMAZER, B, ve ALTUNCU, Y. (2016). Beton teknolojisi için yeni atık malzemeler üzerine bir inceleme. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi* 8: 36-43 <https://dergipark.org.tr/tr/pub/yted/issue/22208/238457>

HARİDASAN, P.P., MANİYAN, C.G., PİLLAİ, P.M.B., and. KHAN, A.H. (2002). Dissolution characteristics of 226Ra from phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity,* 62, 287- 294.

Ho,K.H.R., ZİMPFER, W.H., (1984). Comments on the Investigetion of Phosphogypsum for embankment Construction" Presented at Seminar on Phosphogypsum, J.L.Knight International Conference Center Unıversity of Miami, 1984,pp.183-214

İÇBUDAK, H. (1992). Fosfojipsten Amonyum Sülfat gübresi üretiminin termik analizle araştırılması. (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 156.

İSMAİLOĞLU, H. (2012). Endüstriyel atık olarak açığa çıkan fosfojipslerin inşaat mühendisliğinde yapı malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması. (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 150.

JASİNSKİ, S.M. (2005). "Phosphate Rock". Minerals Yearbook, 56.

KELEŞ, G. (2004). Borojips ve fosfojipsin çimonto sanayiinde kullanılması", (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 160.

KESKİN ÇITIROĞLU, H. (2010). Katı atık depo yeri seçiminde hidrojeolojik kriterlerin önemi. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 3 73-78 <https://dergipark.org.tr/tr/pub/kujs/issue/30858/338746>

MADEN TETKİK VE ARAMA (MTA). (2006). "Mazıdağı ve Fosfat Gerçeği Raporu". Maden Tetkik ve Arama, Ankara, Türkiye.

NANNİ, A. CHANG, W.F. (1985) "Microwave and Thermal Resistant Oven Calcination of Phosphogypsum " Proceedings of The Second Workshop on By-Products of Phosphate Industries, Florida Instute of Phosphate Research, ,pp.98-117.

OĞUZ, H., ÇALIMLI, A., BERBER, R., EROL, M., SUYADAL, Y., ÖZTÜRK, A., GÖRKEM, B., (2001). Doğrudan Çimento Klinkeri İçin Akışkan Yatak Reaktörde Fosfojips ve Bitümlü Şistin Bozundurulması, Proje No: 98-05-04-012, Ankara.

ÖZER A.K. (2003). The characteristics of phosphate rock for upgrading in a fuidized bed. *Advanced Powder Technology,* 14(1), 33-42,

ÖZTÜRK, M. (2021). Fosfojips (PG), çevresel etkileri ve müsilaj. *The Independentturkish.*https://www.indyturk.com/node/385461/t%C3%BCrki%CC%87yeden-sesler/fosfojips-pg-%C3%A7evresel-etkileri-m%C3%BCsilaj.

REİJNDERS, L. (2007). Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials: A review, *Buildin and Environment*, 42, 1036-1042.

RIZA. (2000). Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry.

ROSEMARIN, A., (2016). Phosphorus a Limited Resource-Closing the Loop Malmö, Stockholm Environment Institute, 21

RUTHERFORD, P.M, DUDAS, M.J., and. AROCENA, J.M. (1996). Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product, The Science of the Total Environment, 180, 201-209.

RUTHERFORD, P.M. DUDAS, M.J. and. SAMEK, R.A. (1994). Environmental impact of phosphogypsum, The Science of the Total Environment, 149, 1-38.

TAYİBİ, H., CHOURA, M., LOPEZ, F., ALGUACİL, A. and LOPEZ-DELGADO, A. (2009a). Environmental impact and management of phosphogypsum, *Journal of Environmental Management,* 90, 2377-2386.

TÜRKÇİMENTO, "Fosfojips Projesi", Erişim: 2021. https://www.turkcimento.org.tr/tr/alt_birimler/fosfojips-projesi

U.S.Environmental Protection Agency (USEPA) (2005). Applying for other uses of phosphogypsum: submitting a complete petition. 40 CFR 61. 206, January.

YILMAZ, V.T. (1987). Fosforik asit üretim artığı fosfojipsin tanımı ve değerlendirme imkanlarının araştırılması. (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 75.