

14408

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAŞ YÖNTEM FOSFORİK ASİTİN MONO VE DİKALSIYUM
FOSFAT KRİSTALİZASYONLARI İLE SAFLAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Hale GÖRBOZ

T-14408

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Ocak 1991

Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Mayıs 1991

Tez Danışmanı : Doç.Dr.A.Nusret BULUTCU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.A.Oğuz RECEPOĞLU

Prof.Dr.İsmet GÜRGEY

Y. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

MAYIS 1991

ÖNSÖZ

Fosfatlı gübrelerin üretiminde kullanılmak üzere bol miktarda üretilen yaş yöntem fosforik asit içerdiği safsızlıklar nedeniyle gübre endüstrisi dışındaki endüstriyel fosfatların üretiminde kullanılamamaktadır. Halen tüm dünyada gıda endüstrisinde, yem endüstrisinde, dişçilik ve temizlik malzemeleri üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan endüstriyel fosfatların üretimi için, ısıtılı yöntemle üretilen ve yaş yöntem fosforik asite göre çok daha saf fakat daha pahalı olan fosforik asit kullanılmaktadır.

Çalışmamızda yaş yöntem fosforik asitin monokalsiyum fosfat ve dikalsiyum fosfat kristalizasyonu yöntemiyle saflaştırılması yoluyla, ısıtılı yöntem fosforik asitin yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmanın yürütülmesinde her türlü olanağı sağlayan, değerli yardım ve desteklerini esirgemeyen hocam, Sayın Doç.Dr.A.Nusret BULUTÇU'ya bu vesile ile teşekkür edebilmek benim için görev ve büyük bir mutluluktur.

Çalışmam sırasında gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı hocam, Sayın Prof.Dr.Raşit TOLUN'a, Sayın Doç.Dr.Selma TÜRKAY'a, Sayın Yar.Doç.Dr.Yıldız YÖKSEL'e ve Yar.Doç.Dr.Erdem DEMİRKESEN'e burada teşekkürlerimi sunabilmekten mutluluk duyarım.

Çalışmam süresince gösterdikleri içten yardım ve ilgilerinden dolayı değerli arkadaşım Kim.Yük.Müh.Nergül YAVAŞOĞLU'na ve Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma, tüm yaşantımda olduğu gibi bu çalışma süresince de maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aileme bu vesileyle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, deneylerin yürütülmesi sırasında atomik absorpsiyon cihazında kimyasal analizlerin yapılmasındaki yardımlarından dolayı, Sayın Kim.Yük.Müh.Kamerhan KIRLI ve Sayın Kim.Müh.Müberra ASLAN'a, çalışmamın daktilo edilmesinde gösterdiği özen ve gayretlerinden dolayı sayın Zekiye ŞERMET'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

NOTASYON	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1. Fosforik Asit Üretimi	4
2.1.1. Isıl Yöntemle Fosforik Asit Üretimi	4
2.1.2. Yaş Yöntemle Fosforik Asit Üretimi	5
2.2. Yaş Yöntem Fosforik Asitin İçerdiği Safsızlıklar	10
2.2.1. Yaş Yöntem Fosforik Asit İçindeki Safsızlıkların Kaynakları	11
2.2.2. Fosforik Asitteki Safsızlıkların Yapısı	14
2.2.3. Sonradan Çökmenin Kontrolü ve Asitin Berraklaştırılması	16
2.2.3.1. Fluorun Buharlaştırılmasına Dayanan Yöntemler	17
2.2.3.2. Fluorun Çözünmeyen Bileşikleri Halinde Çöktürülmesi	19
2.2.3.3. Sonradan Çökmenin Hızlandırılması veya Geciktirilmesi	22
2.3. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Saflaştırılması	24
2.3.1. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Fiziksel Yöntemlerle Saflaştırılması	25
2.3.1.1. Kristalizasyon	25
2.3.1.2. Solvent Ekstraksiyonu	26
2.3.1.3. Adsorbsiyon	29
2.3.2. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Elektrokimyasal Yöntemlerle Saflaştırılması	33
2.3.3. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Kimyasal Yöntemlerle Saflaştırılması	34
2.3.3.1. Fluorun Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler	34
2.3.3.2. Sülfat İyonlarının Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler	35
2.3.3.3. Ağır Metallerin Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler	36
2.3.3.4. Demir, Alüminyum ve Magnezyum İyonlarının Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler	38
BÖLÜM 3. SEÇİLEN YÖNTEM VE TEORİK ESASLARI	43
3.1. CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O Sisteminin İncelenmesi	43
3.2. Kalsiyum Ortofosfatların Üretimi	48
3.2.1. Monokalsiyum Fosfat Üretimi	48
3.2.2. Dikalsiyum Fosfat Üretimi	52

3.3. Seçilen Yöntemin Genel Çerçevesi	61
BÖLÜM 4. ANALİTİK YÖNTEMLER	65
4.1. Kullanılan Analitik Yöntemler	65
4.2. Hammaddenin Karakterizasyonu	67
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	69
5.1. Yaş Yöntem Fosforik Asitten Sıcakta Safsızlık Giderme İşleminde Sonra Soğutmayla Monokalsiyum Fosfat Üretimi	69
5.2. Ham Fosforik Asitin Kireçle Ön Temizlenmesi	73
5.3. Kireçle Ön Temizlenmesi Yapılmış Olan Fosforik Asitten Monokalsiyum Fosfat Monohidrat Kristalizasyonu	80
5.4. Monokalsiyum Fosfat Monohidrat Kristalizasyonundan Çıkan Çözeltinin Değerlendirilmesi-Dikalsiyum Fosfat Çöktürülmesi	99
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	118
EKLER	134
ÖZGEÇMİŞ	150

NOTASYON LİSTESİ

C_0	: Seyrelme etkisi göz önüne alınarak hesaplanan başlangıç çözeltisindeki konsantrasyon	% (ağırlık)
C	: Çözelti konsantrasyonu	% (ağırlık)
V	: Filtre edilen süzüntü hacmi	ml
F	: Filtre yüzey alanı	cm ²
ΔP	: Filtrasyonda uygulanan etkin basınç farkı	mm Hg
t	: Süre	s
A	: Sabit	
m	: Sabit	
n	: Sabit	

ÖZET

Bu çalışma, fosfat kayasından yaş yöntemle üretilen ve öncelikle fosfat kayasından kaynaklanan birçok safsızlığı içeren fosforik asitin, uygun bir yöntemle saflaştırılmasıyla gübre dışındaki endüstriyel fosfatların üretiminde kullanılan, daha saf fakat daha pahalı olan ısıl yöntem fosforik asitin yerine kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla yapılmıştır.

Bu amaçla seçilen yöntem, yaş yöntem fosforik asitin fosfat içeriğinin kalsiyum tuzları halinde seçimli olarak kristalizasyonuna dayanmaktadır. Yöntem dört kademedен oluşmaktadır. Bunlar:

- 1) Fosforik asit içindeki sülfat iyonlarının kireç ilavesiyle $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, ağır metal iyonlarının ise Na_2S ilavesiyle sülfürleri halinde çöktürülerek, filtrasyonla ayrıldığı ön saflaştırma kademesi
- 2) Ön saflaştırması yapılmış olan asite yeniden kireç ilavesiyle, 25°C de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu ve kristallerin yıkanması.
- 3) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonundan çıkan ve safsızlıkları taşıyan ana çözeltinin kireçle kısmen nötralize edilmesiyle safsızlıkların çöktürülerek ayrılması.
- 4) Safsızlıkları giderilen çözeltide kalan P_2O_5 'in, yeniden kireç ilavesiyle $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ halinde çöktürülmesidir.

Prosesin ilk kademesinde ele geçen ve ağır metaller, sülfat ve çözünmeyen organik safsızlıkları taşıyan filtre keki, tuttuğu ana çözeltiden kaynaklanan yüksek P_2O_5 içeriği (%35-40 P_2O_5) nedeniyle gübre üretiminde kullanılabilecek, ikinci ve dördüncü kademelerde elde edilen saf $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri ise sülfürik asitle bozundurularak saf fosforik asite dönüştürülebilecektir.

Yapılan çalışmada, prosesin her kademesi ayrı ayrı incelenerek, asit içindeki safsızlıkların davranışları ve mümkün olan en saf ürünlerin en yüksek verimle üretilebileceği optimum şartlar belirlenmiştir.

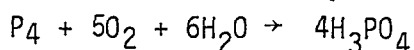
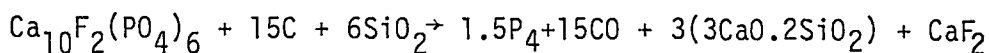
Sonuç olarak, elde edilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin uygun bir şekilde yıkanarak ana çözeltiden kurtarılması sonucu elde edilen saf kristallerin fosforik asite dönüştürülmesiyle, yaş yöntem fosforik asitin solvent ekstraksiyonu ile saflaştırılmasıyla elde edilen temiz asitle, hatta ısıl yöntemle üretilen fosforik asitle kıyaslanabilecek kalitede bir asit elde edilebileceği belirlenmiştir.

PURIFICATION OF WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID BY CRYSTALLIZATIONS OF MONO AND DI-CALCIUM PHOSPHATES.

SUMMARY

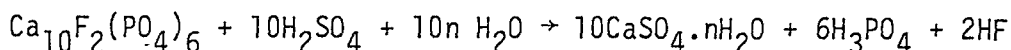
Phosphoric acid which is an intermediate chemical for the production of phosphate fertilizers and phosphatic salts is produced in two different methods. These are known as thermal process and wet process.

Thermal process can be described shortly by the following equations:



This process gives very pure acid, but its high production cost causes economic limitation in commercial uses and thermal grade phosphoric acid is only used in food, dentifrice and detergent building applications.

Wet-process phosphoric acid is produced by the reaction of sulfuric acid and phosphate rock in aqueous media. The major reaction involved in wet acid manufacture is



The impurities commonly found in wet-process phosphoric acid include dissolved and suspended organic and inorganic materials. Sources of these contaminants are the phosphate rock itself, reagents that are adsorbed during beneficiation of the rock, sulfuric acid and processing equipments that is physically and chemically attacked during manufacturing steps.

All the dissolved and suspended impurities adversely affect the grade of acid, impart undesired color or turbidity, and change physical properties such as viscosity and density. The most widely experienced problem results from the instability of dissolved impurities and their pronounced tendency toward precipitation. The precipitation of dissolved impurities occurs mainly during the evaporation step and continues for days or weeks during transportation and storage. The precipitated sludge increases the cost of transportation and cleaning of the storage.

The first attempts to produce cleaner acid were directed toward

removing these problems. The methods used for producing cleaner acid can be classified in three groups except the settling of the acid at the manufacturers plant for a sufficient time. These are:

- 1) Volatilization of fluorine
- 2) Precipitation of insoluble fluoride compounds.
- 3) Chemical or physical methods of inducing or retarding postprecipitation.

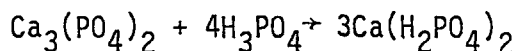
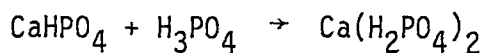
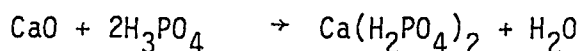
Considerable amounts of phosphate salts are used in the food, feed, dentrifice, dye and detergent applications both all over the world and Turkey. In order to be able to use wet process phosphoric acid which is produced largely for fertilizer industry in these industries, it must be purified.

The purification methods of wet process phosphoric acid can be classified in three main groups. These are:

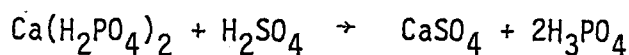
- 1) Physical methods such as crystallization, solvent extraction, adsorption
- 2) Electrochemical methods
- 3) Chemical methods.

In this work, the purification of impure wet process phosphoric acid by the chemical method has been searched. The chosen method depends on the modification of the method developed by Saeman [200] for production reasonably pure phosphoric acid and dicalcium phosphate from wet process phosphoric acid. Following equations describes the basis of the method suggested by Saeman.

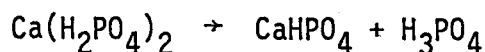
Production of monocalcium phosphate by partial neutralization of phosphoric acid:



Regeneration of pure monocalcium phosphate to pure phosphoric acid:



Thermal dissociation of monocalcium phosphate:



Various methods can be suggested for the production of monocalcium phosphate monohydrate and dicalcium phosphate dihydrate by the use of solubility isotherms in the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. These are:

- 1) Preparation of a solution saturated with $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaHPO_4 solid phases at high temperatures (110-115°C) by addition of lime to wet process phosphoric acid and crystallization of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from this solution by cooling to room temperature under turbulent suspension conditions (Saeman Process). In this method, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ can be obtained as coarse crystals and these are separated from the precipitated fine impurities in the solution by hydraulic elutriation.
- 2) Separation of the precipitated impurities from the saturated solution prepared by similar manner mentioned above by filtration at elevated temperatures and crystallization of pure $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from the clear solution by cooling.
- 3) Partial purification of wet process phosphoric acid by adding lime and after separation of the precipitated impurities by filtration, crystallization of the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from the clear solution by adding lime at room or somewhat high temperature by reaction crystallization.

In these methods, the remained P_2O_5 in the solution from the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization can be recovered as $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by adding lime. The sludge which contains precipitated impurities and reasonable amount P_2O_5 can be used in the fertilizer production. Pure $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals will be able to convert to the pure phosphoric acid by the reaction with H_2SO_4 or to the pure dicalcium phosphate and a solution which contains phosphoric acid by thermal decomposition.

The main objects of this study are:

- a) To investigate the behaviours of the impurities which is found in the wet process phosphoric acid during the first neutralization (pre-purification) step and to determine the best conditions of this step for the production of the purest $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals.
- b) To investigate the effect of temperature on the yield of the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization and determine the best temperature in order to obtain maximum yield.
- c) To investigate the behaviours of the impurities in the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization step.
- d) For the production of the pure $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the solution remained in the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization, to investigate the suitable conditions of the pre-purification step before the precipitation of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and to decrease the P_2O_5 losses in this step.
- e) To produce the pure $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- f) To propose a process for the production of pure $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the impure wet process phosphoric acid according to the results obtained in the experimental study.

Industrially, the production of the phosphoric acid from the calcium phosphates is well known in details. For this reason, this step hasn't been researched in this study.

The experiments which have been carried out according to the above mentioned objects consist of the following steps.

- 1) First neutralization step: Pre-purification of the black coloured wet process phosphoric acid.
- 2) Second neutralization step: Crystallization of the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from the pre-purified clear phosphoric acid,
- 3) Third neutralization step: Removing of the impurities remained in the solution from the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization by partial neutralization of the solution with lime.
- 4) Fourth neutralization step: Production of the pure $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the solution which has been separated from the impurities.

The results obtained from the experiments are as follows.

- 1) The best conditions for the first neutralization step has been obtained by adding 200 kg H_2O and 50 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per 1000 kg wet process phosphoric acid (52,54% P_2O_5) and carrying out this reaction at 75-80°C for two hours. In this step, heavy metal ions in the phosphoric acid have been precipitated by adding of 2 kg Na_2S to the reaction mixture after the reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 2) The chemical analysis and X-ray diffraction patterns of the precipitated sample from the first neutralization step showed that this precipitate consisted of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. The composition of the pre-purified clear solution obtained at these conditions is reasonably close to the composition of the solution saturated with the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 25°C. The P_2O_5 and CaO concentrations of this solution are 41-46% and 1.1-1.5% respectively.
- 3) In the first neutralization step, the suspended organic impurities in the wet process phosphoric acid have been adsorbed on the filter cake during the filtration of precipitated $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and a green coloured clear solution has been obtained.
- 4) The results obtained from the experiments which have been carried out by adding the required total lime as increasing portions to the fixed amount phosphoric acid showed that all of the Cr, V, Al, Fe, F impurities have remained in the clear solution after the separation of the precipitate.
- 5) In the production of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by addition of lime to the clear pre-purified solution, the P_2O_5 recovery increases as the reaction temperature decreases when the final crystallization temperature is the same as 25°C. The recoveries which have been obtained at 75°C and 25°C are 54.7 and 84% respectively. At 25°C, the theoretical magma density is about 40%. This great value of the magma density shows a problem because of the difficulty of discharging the suspension from the crystallizer. This problem has been eliminated by adjusting the value of magma density to 20% by adding the mother liquor of $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallization at 25°C. In the continuous process this can be made by recycling of the mother liquor.
- 6) As a result of the experiments of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization which have been carried out by the addition of required total lime as increasing portions, it was found that all of the Cr, V, Al, Fe and F impurities have remained in the mother liquor and the green color of the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals has sourced from the adhering mother liquor. The mother liquor retained by the crystals can be

removed by a suitable washing step. Because of the washing with water causes to decomposition of the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals, this step must be made by the use of the most dilute phosphoric acid solution which doesn't cause decomposition. The composition of this solution has been determined as 12.5 % P_2O_5 from the solubility isotherms in the $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system.

- 7) It has been thought that the adding order of the reagents in the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization can affect the dimension and the purity of the crystals. Filtration experiments showed that the best conditions have been obtained by diluting the pre-purified phosphoric acid with the mother liquor of the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization at first, then by adding the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to this mixture for the crystallization of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- 8) When the total $\text{Ca}(\text{OH})_2$ required for the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization has been added at once, the temperature of the reaction mixture has risen to a value more than 50°C . At this temperature the composition of the mixture is in the region in which the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and CaHPO_4 solid phases exist together in the equilibrium with the saturated solution. In order to prevent of the formation of CaHPO_4 during the crystallization of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3/5$ of the required total $\text{Ca}(\text{OH})_2$ must be added at first, then the temperature of the mixture which is about 44°C , must be decreased by cooling to 25°C before the addition of the remained $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 9) As a result of the experiments made for determining the effect of the reaction time on the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization, it has been found that the required reaction time is one hour, preferably two hours. If the reaction time is shorter than one hour, the free $\text{Ca}(\text{OH})_2$ remained without reacting causes the reaction mixture to become sticky. The reaction time which is longer than two hours practically unuseful.
- 10) The mother liquor remained from the $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallization contains 25-30% P_2O_5 , 4.5-5.0% CaO and all of the Cr, V, Fe, Al and F impurities. The precipitation of these impurities during the production of the $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from this solution by the addition of lime has caused to obtain a impure product. In order to eliminate these impurities before the production of the $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, they have been precipitated together with a small amount P_2O_5 by partial neutralization of the solution.
- 11) From the experimental results it has been found that 95% of Cr and Fe, 80% of Al and F and 30% of V could have been removed from the solution by the addition of $1/5$ of the required $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In this step the loss of P_2O_5 was about 25-30 %.
- 12) The addition of NaCl to the solution in the third neutralization step has increased the removing of vanadium and decreased the loss of P_2O_5 . The best conditions for the pre-purification step before the pure $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ production have been obtained by addition of NaCl to the reaction mixture in the concentration of 4.4% NaCl as weight and the precipitation of 20-23% of P_2O_5 . This has been obtained by the use of 28% of the required $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In these conditions, the 75% of Cr, 98% of Fe, 85% of Al and F and 71% of V could have been removed.
- 13) The use of NaCl in the pre-purification step before the $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ production is especially useful for the wet process phosphoric acid contains important amount of V. The NaCl added to the reaction mixture has remained in the solution except the loss

sourced from the mother liquor retained in the precipitate. The solution from the $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitation can be returned to the process.

- 14) After the precipitation of the impurities, the P_2O_5 which has remained in the solution can be precipitated as the pure (feed-grade) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 15) The quantitative flow sheet of the process is shown in the conclusions part of this study.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Fosfatlı gübrelerin üretiminde ana hammadde olan fosforik asit ülkemizde ve tüm dünyada, büyük çapta üretilmektedir. Fosfat kayasının sülfürik asitle reaksiyonu sonucu yaş yöntemle üretilen bu asit, %28-32 P_2O_5 içerikli olup filtre asiti olarak isimlendirilir. Filtre asitinin derişikleştirilmesi ile %52-54 P_2O_5 içerikli konsantre asit üretilmektedir. Tablo 1-1 filtre asitinin, Tablo 1-2 ise konsantre asitin tipik bileşimlerini göstermektedir. Bu tablolardan görüleceği gibi yaş yöntemle üretilen fosforik asitte oldukça fazla cinsten ve oldukça yüksek konsantrasyonlarda safsızlıklar vardır.

Tablo 1-1 Filtre Asitinin Bileşimi [1, 2, 3]

P_2O_5	(%)	27.73	28.2	32.0	31.8
F	(%)	1.87	2.14	0.2	0.96
Al_2O_3	(%)	1.26	0.89	0.94	0.07
Fe_2O_3	(%)	1.12	0.70	0.86	0.81
CaO	(%)	0.27	0.32	1.12	0.98
SO_4	(%)	1.30	1.86	2.50	1.18
SiO_2	(%)	0.95	?	0.12	0.16
MgO	(%)	?	0.36	0.5	?
Mn	ppm	?	225	?	?
Cr	ppm	?	50	?	?
V	ppm	?	118	?	?

Tablo 1-2 Konsantre Asit Bileşimi [1, 3, 4, 5]

P_2O_5	(%)	54.5	53.5	53.8	52.8	52.4	54.2	51.5
F	(%)	0.40	0.77	0.50	0.40	0.16	1.10	1.80
Al_2O_3	(%)	0.85	0.99	0.80	0.80	0.15	1.50	1.10
Fe_2O_3	(%)	1.00	1.00	1.40	1.10	0.28	0.70	2.10
CaO	(%)	0.15	0.25	0.10	0.10	?	1.30	1.00
SO_4	(%)	2.94	3.06	3.12	3.12	0.89	1.20	2.52
SiO_2	(%)	0.15	0.14	0.20	0.20	?	0.60	0.60
MgO	(%)	0.45	?	0.30	0.50	0.58	0.50	0.70
Cr	(ppm)	100-400 arası						
V	(ppm)	100-400 arası						

Fosforik asitin gübre amaçlı kullanımı dışında daha küçük miktarlarda olmak üzere çok çeşitli kullanım alanları vardır. Bunlar

arasında kabartma tozu üretimi, kola türü içeceklere katılması, dişçilik malzemeleri üretimi, şeker üretiminde nötralize edici ve berraklaştırıcı olarak kullanımı, jelatin üretimi, metal yüzeylerinin işlenmesi ve elektrolitik parlatılması sayılabilir. Tüketimdeki en önemli alan, genel olarak, gıda endüstrisi ve dişçilikte kullanılan ürünlerin üretilmesidir. Bu amaçla yaş yöntemle üretilen fosforik asitin kullanım imkanı yoktur. Tablo 1-3 gıda sanayiinde kullanılan fosforik asitin tipik bir bileşimini vermektedir.

Gıda endüstrisinde kullanılan fosforik asit için gerekli spesifikasyonları termal yöntemle üretilen fosforik asit karşılamaktadır (Tablo 1-4). Ancak bu yöntemle üretilen asitin maliyetinin çok yüksek olması, yaş yöntemle üretilen fosforik asitin saflaştırılarak bu alanda kullanımını teşvik etmektedir. Bu alanda özellikle solvent ekstraksiyon yöntemlerinin kullanımı ile oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır. Diğer alternatif yöntemler sürekli olarak denenmekte ve araştırılmaktadır.

Tablo 1-3 Gıda Kalitesi Fosforik Asit Tipik Bileşimi [5]

H ₃ PO ₄	(%)	75.0	H ₂ S	(ppm)	0.1
P ₂ O ₅	(%)	54.32	As ₂ O ₃	(ppm)	0.05
Na ₂ O	(%)	0.02	Al	(ppm)	0.0
Fe	(ppm)	2	SO ₃	(ppm)	0.0
Cl	(ppm)	2	CaO	(ppm)	0.0
F	(ppm)	0.4	K ₂ O	(ppm)	0.0
Cr	(ppm)	0.2	SiO ₂	(ppm)	0.0
Pb	(ppm)	0.2	Türbidite, APHA		1.
Cu	(ppm)	0.1	Renk, APHA		10

Tablo 1-4 Termal Fosforik Asit Tipik Bileşimi (Knapsack-Hoechst)

P ₂ O ₅	(%)	54-62
As	(ppm)	0.0
Pb	(ppm)	3.0
Ca	(ppm)	1.0
Fe	(ppm)	20
Ni	(ppm)	1
Cr	(ppm)	1
F	(ppm)	200
SO ₃	(ppm)	50
Cl	(ppm)	15

Spesifikasyon sınırlandırmaları gıda endüstrisindeki kadar olmasa dahi, yaş yöntem fosforik asitten daha yüksek kaliteli bir asit, hayvan yemi olarak kullanılan dikalsiyum fosfat (DCP) üretimi için de gereklidir. Halen sadece içerdiği fluor oranına göre standardize edilen DCP üretilirken Tablo 1-2 de görülen Al, Fe, Cr, V ve diğer ağır metaller safsızlık olarak ürüne geçmektedir. Özellikle kanserojen olduğu bilinen krom bileşikleri bu yolla önce besi hayvanlarının metabolizmasına, oradan da insan metabolizmasına girmektedir.

Bu çalışmanın temel amacı, hem gıda endüstrisinin gereksinim duyduğu fosforik asiti, hem de hayvan yemi olarak kullanılacak dikalsiyum fosfatı (DCP) daha yüksek kalitede üretecek bir yöntemin geliştirilmesidir. Araştırılan yöntem, yaş yöntem fosforik asitin dikalsiyum fosfat kademesine kadar nötralizasyonunu kademeli olarak gerçekleştirerek ara kademelerde istenmeyen safsızlıkları çöktürerek uzaklaştırmak, birinci nötralizasyon kademesinde saf monokalsiyum fosfat üreterek bunu saf fosforik asite dönüştürmek, çözeltide kalan fosfatın ikinci kademe nötralizasyonu ile oldukça saf yapıda DCP üretmektir.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

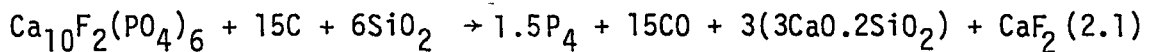
2.1. Fosforik Asit Üretimi

Fosfatlı gübrelerin ve fosfat tuzlarının ara hammaddesi olan ortofosforik asit, fosfat kayasından üretilmektedir. Üretim yöntemleri "yaş" ve "ısıl" olmak üzere ikiye ayrılır. Isıl yöntemle elde edilen fosforik asitin maliyetinin çok yüksek olması ve ciddi çevre sorunları yaratması, bu yöntemin sadece çok yüksek saflık gerektiren gıda ve temizlik malzemeleri üretiminde kullanılacak fosforik asitin üretilmesi amacıyla kullanılmasına neden olmaktadır. Gübre endüstrisinde kullanılmak üzere bol miktarda üretilen yaş yöntem fosforik asit, öncelikle fosfat kayasından kaynaklanan birçok safsızlığı içerdiğinden, gübre dışındaki teknik amaçlar için kullanılmadan önce saflaştırılmalıdır [6].

2.1.1. Isıl Yöntemle Fosforik Asit Üretimi

Isıl yöntemle fosforik asit üretimi, iki kademede gerçekleştirilmektedir. Üretimin ilk kademesinde elde edilen elementel fosfor ikinci kademede fosforik asite dönüştürülür.

Elementel fosfor elde etmek için, fosfat kayası, silisyum dioksit ve koktan meydana gelen karışım, bir fırında ergitilir. Karışım-daki kok, fosfat kayası içindeki fosfatın indirgenmesini sağlamaktadır. Bu işlemin temel reaksiyonu:



şeklindedir. Fırından sürekli olarak çekilen karbonmonoksit gazı ve fosfor buharından oluşan karışım, bir kondensörden geçirilerek fosfor sıvılaştırılır. Ferrofosfor olarak bilinen demir-fosfor bileşiğini

de içeren curuf ise fırından periyodik olarak çekilir.

Elementel fosfor elde etmek için kullanılan fırınlar, grafit elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımının geçirildiği elektrik fırınları veya ayrı bir ünite de kok yakılmasıyla ele geçen gazlarla ısıtılan kavurma fırınlarıdır.

Elektrik fırını kullanılmasının dezavantajı, elektrik enerjisinin ucuz olmadığı yörelerde ekonomik olmaması ve yatırım masraflarının yüksek olmasıdır. Kavurma fırınlarında ise, fosfatın indirgenmesi için gerekli olan kok haricinde, ısı sağlamak amacıyla da ek bir kok gereksinimi vardır; buna karşılık fosfat kayasının kalsinasyonuna ise gerek yoktur. Kavurma fırınlarından çıkan gazların elementel fosfor içeriği, havadan gelen azotun seyreltme etkisi ile daha azdır.

Isıl yöntemle fosforik asit üretiminin ikinci kademesi, genellikle elementel fosfor üretim tesisinden uzakta olan ayrı bir tesiste gerçekleştirilir. Bu kademede elementel fosfor hava ile yakılarak P_2O_5 elde edilir ve bunun hidratasyonu ile fosforik asit üretilir:



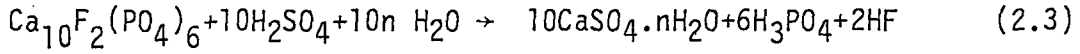
Isıl yöntemle fosforik asit üretiminin, saf fosfat tuzlarının üretilebilmesine olanak sağlaması dışındaki avantajları, temel safsızlık olarak silis içeren düşük tenörlü fosfat kayalarının kullanılmasına uygun olması ve elementel fosforun taşıma masraflarının, fosfat kayası veya fosfatlı gübrelerle oranla daha az olmasıdır [7].

2.1.2. Yaş Yöntemle Fosforik Asit Üretimi

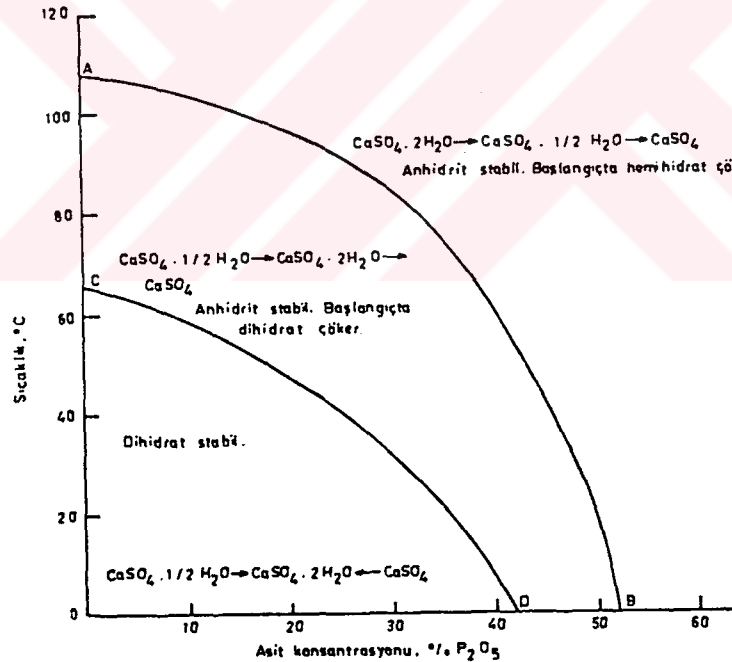
Yaş yöntemle fosforik asit üretimi, fosfat kayasının inorganik bir asitte çözündürülmesine dayanır. Bu amaçla kullanılan inorganik asitler, sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asittir. Nitrik asit veya hidroklorik asit kullanıldığı zaman, fosforik asitle birlikte kalsiyum nitrat veya kalsiyum klorür oluşmakta ve bunların fosforik asitten ayrılması oldukça karmaşık olan ayırma teknikleri gerektirmektedir. Bu nedenle endüstriyel uygulamada en çok kullanılan inorganik

asit, sülfürik asittir [1].

Sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilen yaş yöntem fosforik asit üretiminde meydana gelen temel reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

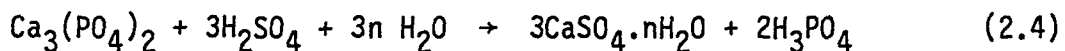


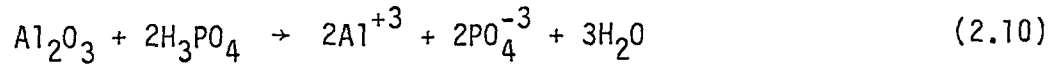
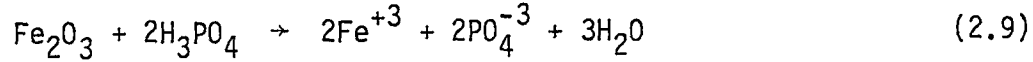
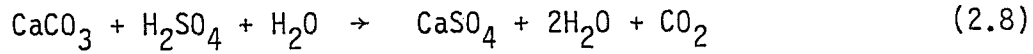
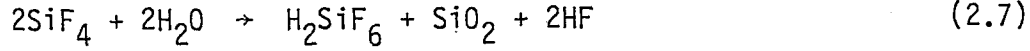
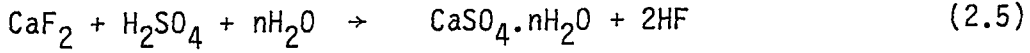
Oluşan kalsiyum sülfatın kristal suyu, üretim şartlarına bağlı olarak 0, 1/2, 2 değerlerini alabilmektedir. Kalsiyum sülfatın kristal suyunu, dolayısıyla prosesin tipini belirleyen en önemli faktörler, üretim sırasında ortamın P_2O_5 konsantrasyonu ve sıcaklıktır. CaSO_4 - P_2O_5 - H_2O sistemi birçok araştırmacı tarafından ayrıntılı bir şekilde incelenerek anhidrit, hemihidrat ve jipsin stabil olduğu bölgeler belirlenmiştir. Bu bölgeler Şekil 1-1'de görülmektedir [8, 9].



Şekil 1-1 CaSO_4 - P_2O_5 - H_2O Sistemi

Fosfat kayasının içerdiği bütün bileşenler dikkate alındığında, yaş yöntem fosforik asit üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir [10].





(2.3) nolu ana reaksiyon iki kademede gerçekleşmektedir. İlk kademede fosfat kayası ve fosforik asit, monokalsiyum fosfat oluşturmak üzere reaksiyona girmekte, ikinci kademede ise monokalsiyum fosfatın sülfürik asitle reaksiyonu sonucu kalsiyum sülfat ve fosforik asit oluşmaktadır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan, üretim sırasında sıcaklığın kontrol edilebilmesi için soğutma yapılmalıdır. Dihidrat prosesi dikkate alındığında,



reaksiyonunun ısısı 600 kcal/kg P_2O_5 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon karışımının sıcaklığının 25°C'den 80°C'ye çıkması için gereken ısı ise 197 kcal/kg P_2O_5 değerindedir. Bu durumda, sistemden uzaklaştırılması gereken ısı 403 kcal/kg. P_2O_5 olmakta ve reaksiyon sırasında çözeltiden sürekli kalsiyum sülfat dihidrat çökmesi nedeniyle de, helezonlu soğutma sistemlerinin kullanılması etkili olmamaktadır. Kullanılan soğutma sistemleri genellikle vakum soğutucuları veya hava ile soğutmadır [7].

Yaş yöntemle fosforik asit üretiminde, ürünün özelliklerini etkileyen en önemli faktör, kullanılacak fosfat kayasının seçimidir. Fosfat kayası kompleks yapılu bir madde olduğundan, asit üretimindeki etkisinin önceden belirlenmesi genellikle mümkün değildir. Bu nedenle fosfat kayası seçilirken veya herhangi bir nedenle kaynağın değişmesi halinde bütün kalite faktörlerinin incelenmesi gerekmektedir. Fosfat kayasının seçimini etkileyen kalite faktörleri, kayanın P_2O_5 içeriği, $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ oranı, içerisindeki safsızlıkların cinsleri ve

miktarları, kayanın sertlik derecesi ve reaktivitesidir. Bu faktörlerin incelenmesinde kayanın minerolojik ve kimyasal analizinin bilinmesi yararlı olmakla birlikte, yeterli değildir. Seçimden önce, fosfat kayasının tesiste veya pilot tesiste de denenmesi gerekmektedir.

Fosforik asit üretiminde, herhangi bir kayaktan elde edilen değişik konsantrasyonlardaki sülfürik asitler kullanılabilmekte, ancak yüksek P_2O_5 içerikli bir asit ve kolay süzülme-yıkama özelliklerine sahip jips filtre keki elde edilebilmesi için, 66 Bé'lik konsantre sülfürik asitin kullanılması tercih edilmektedir. Üretim sırasında ortamın serbest sülfürik asit içeriği, reaksiyonun hızında ve oluşan jips kristallerinin tane büyüklüğünde değişiklikler yaratması nedeniyle filtrasyon işlemini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle sülfürik asitin reaksiyon sistemine beslenmesinin hassas bir şekilde, kontrollü olarak yapılması önem kazanmaktadır.

Fosfat kayasının reaksiyon için hazırlanma kademesi, genellikle öğütme ve kalsinasyon işlemlerinden oluşmaktadır. Fosfat kayasının öğütülme derecesi, kayanın reaktivitesine, fosforik asit üretimi için kullanılan prosesin tipine ve kullanılan reaksiyon sistemine bağlı olarak değişebilmektedir. Eski tip tesislerde, sistemdeki sülfat iyonu konsantrasyonu iyi kontrol edilemediğinden, özellikle üretim dihidrat prosesi ile gerçekleştirildiği zaman fosfat kayasının %60'ının 200 mesh'den küçük olacak şekilde öğütülmesi gerekmektedir. Ancak fosforik asit üretim proseslerindeki gelişmeler sonucunda, daha iri boyutlara öğütme yeterli olabilmekte, hatta kayanın hiç öğütülmeden kullanılması da mümkün olabilmektedir. Düşük reaktiviteli fosfat kayalarının %80'inin 200 mesh'den küçük olacak şekilde öğütülmesi istenmektedir. Fakat yine üretim proseslerindeki gelişmeler sonunda, kayanın reaktivitesinin öğütülme derecesinin belirlenmesinde tek başına önemli bir faktör olmadığı, kullanılan reaksiyon sistemi tipiyle birlikte göz önüne alınması gerektiği anlaşılmıştır.

Ön hazırlama işlemlerinin önemli bir bölümünü oluşturan kalsinasyon işleminin amacı, fosfat kayasının organik madde ve karbonat içeriğinin azaltılmasıdır. Bu şekilde, hem üretim sırasında köpük oluşumu önlenebilmekte, hem de ürün fosforik asitin rengi iyileştirilmektedir.

Yaş yöntemle fosforik asit üretiminde kullanılan reaktörler, fosfat kayası ile sülfürik asitin doğrudan etkileşmesini önliyecek şekilde dizayn edilmişlerdir. Fosfat kayası ve sülfürik asitin doğrudan etkileşmeleri durumunda, reaksiyon ortamındaki sülfat ve kalsiyum iyonlarının konsantrasyonları kontrol edilememektedir. Sülfürik asit konsantrasyonunun fazla olması, fosfat kayası partiküllerinin kalsiyum sülfatla kaplanmasına neden olarak reaksiyonu bloke etmektedir. Bu durumda, fosfat kayasının tamamen reaksiyona girememesi nedeniyle ortaya çıkan P_2O_5 kaybı artmaktadır. Kalsiyum konsantrasyonunun fazla olması halinde ise, jips kristalizasyonu sırasında SO_4^{2-} iyonları yerine HPO_4^{2-} iyonlarının süstitüsüyonu sonucunda meydana gelen P_2O_5 kayıpları etkin duruma geçmektedir.

Üretimin verimini belirleyen en önemli ve de en pahalı kademesi olan filtrasyon işleminin iyileştirilmesi ve bu kademede ortaya çıkan fosforik asit kayıplarının azaltılması, reaksiyon sırasında oluşan jips kristallerinin yapısına bağlıdır. Bu nedenle iyi filtrasyon ve yıkanma özelliklerine sahip jips kristallerinin oluşturulabilmesi için, reaksiyon sırasında sülfürik asit ve P_2O_5 konsantrasyonları ile sıcaklığın istenen değerlerde kontrol edilmesi ve reaksiyon karışımının üniformluğunun sağlanması gerekmektedir. Fosfat kayası ile sülfürik asit arasındaki reaksiyon birkaç dakikada gerçekleşmesine rağmen, uygun boyutlu jips kristallerinin oluşturulması için karışımın reaktörde kalma süresi 6-8 saat olarak belirlenmiştir [7].

Yaş yöntemle fosforik asit üretiminde en çok kullanılan proses dihidrat prosesidir. Dihidrat prosesinin avantajları, basit ve ucuz olmasının yanı sıra, değişik tip ve tenördeki fosfat kayalarına uygulanabilmesidir. Bu prosesin dezavantajları ise, ürün asitin konsantrasyonunun ve P_2O_5 kazanma veriminin düşük olması, elde edilen yan ürün jipsin çimento endüstrisinde veya başka bir üretimde kullanılabilecek kalitede olmamasıdır. Yaş yöntem fosforik asitin çeşitli kullanım alanlarında, P_2O_5 konsantrasyonunun %54 civarında olması istenmektedir. Ancak dihidrat prosesinde, bu P_2O_5 konsantrasyonunda elde edilen jips kristallerinin küçük olması ve asitin viskozitesi, yoğunluğu gibi fiziksel özelliklerinin yüksek olması filtrasyonu zorlaştırdığından, %30-32 P_2O_5 konsantrasyonlarında asit üretimi tercih edilmektedir. Filtre asiti olarak isimlendirilen bu asit, daha sonra ek

bir konsantrasyon işlemiyle istenen P_2O_5 değerine çıkarılmaktadır.

Günümüzde uygulanmakta olan dihidrat proseslerine örnek olarak klasik Prayon Dihidrat Prosesi ve Gulf Design İzotermal Prosesi verilebilir.

Hemihidrat proseslerinin avantajları, dihidrat prosesine göre daha yüksek konsantrasyonlu fosforik asit üretimine olanak vererek, konsantrasyon kademesinin kaldırılmasına olanak vermesi ve kayadan asite geçen safsızlık miktarı ile asitin bekletilmesi sırasındaki çamur oluşumunun az olmasıdır. Dihidrat proseslerine göre daha yüksek olan reaksiyon sıcaklıkları nedeniyle, korozyonun artması ise prosesin dezavantajıdır. Bu proseslere örnek olarak Fisons Hemihidrat Prosesi ve Dorr Oliver Prosesi verilebilir.

Günümüzde, hemihidrat kristalizasyonundan sonra dihidrata dönüştürme veya tam tersini içeren prosesler de önem kazanmıştır. Bu proseslerde istenirse filtrasyon veya santrifüjle bir ara ayırma kademesi uygulanabilmektedir. Bu proseslere örnek olarak Nissan Hemihidrat-Dihidrat Prosesi ve Central Glass/Prayon Prosesi verilebilir. Bu proseslerde %32-35 P_2O_5 içerikli bir asit yüksek verimle (%98) elde edilebilmektedir [11].

2.2. Yaş Yöntem Fosforik Asitin İçerdiği Safsızlıklar

Yaş yöntem fosforik asitin düşük kapasitelerle üretildiği yıllarda, ürün fosforik asitin büyük bir kısmı gübre üretimi amacıyla ve genellikle üretildiği tesis çevresinde kullanılmaktaydı. Endüstriyel fosfatların üretimi için yaş yöntem fosforik asitin kullanılması halinde ise, asitin sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve potasyum hidroksit gibi alkalilerle nötralizasyonu sırasında çökelen safsızlıkların mekanik işlemlerle ayrılmasının oldukça güç olması, endüstriyel fosfat üreticilerini ısıl yöntemle üretilen saf fosforik asiti kullanmaya yöneltmiştir.

Sonraki yıllarda gübre gereksinimindeki artış nedeniyle üretim

kapasitelerinin artması, yaş yöntem fosforik asitin üretildiği tesis-ten oldukça uzak olan kullanım yerlerine taşınmasını ve depolanmasını gerektirmiştir. Asit içindeki safsızlıklar, taşıma ve depolama sırasında ve sonraki kullanım alanlarındaki işlemlerde çökelerek, hem taşıma işlemi masraflarını artırmakta, hem de taşımanın yapıldığı kap- lar ve depolarda ek bir temizleme masrafı ortaya çıkarmaktadır. Ay- rıca çökelme sonucu meydana gelen çamurun önemli miktarda P_2O_5 içere- mesi ve bu çamurun değerlendirilmesinin her zaman ekonomik olmaması istenilmeyen bir fosfat kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle fosfo- rik asit üreticileri daha saf ve daha derişik fosforik asit üretimi- ne yönelmişlerdir [3].

2.2.1. Yaş Yöntem Fosforik Asit içindeki Safsızlıkların Kaynakları

Yaş yöntem fosforik asit içindeki safsızlıklar, süspansiyon ha- linde veya çözünmüş olarak bulunan inorganik ve organik maddelerden oluşmaktadır. Bu safsızlıklar, öncelikle fosfat kayasından olmak ü- zere fosfat kayasının zenginleştirilmesi sırasında kullanılan reak- tiflerden, sülfürik asitten ve üretim sırasında ekipmanın fiziksel ve kimyasal aşınmasından kaynaklanmaktadır.

Fosforik asit içinde bulunduğu bilinen ve üretim sonrası bekle- me sırasında kısmen çamur oluşumuna da neden olan çözünmüş haldeki safsızlıkların en önemli kaynağı, fosfat kayasıdır. Safsızlıkları o- luşturan elementler, hemen bütün fosfat kayalarında yaygın olarak bu- lunmalarına rağmen minerolojik yapıları bakımından farklı kayalarda değişiklik gösterirler [3].

Fosfat kayaları, elde edildikleri kaynağın kökenine bağlı ola- rak başlıca üç grupta toplanmaktadır. Bunlar, tortul fosfat kayaları, metamorfik fosfat kayaları ve volkanik fosfat kayalarıdır. Ticari olarak kullanılan fosfat kayalarının %85'i tortul kökenlidir [7]. Tortul kökenli fosfat kayaları yapılarında karbonat, kil, silikat, metal oksit minerallerini içeren ve ana bileşen olarak apatit grubu minerallerden oluşan kayalardır [3]. Volkanik kökenli fosfat kayala- rının yapısı fluoroapatit yapısına oldukça yakındır. Tortul kökenli

fosfat kayalarının yapısı ise, sübstitüe elementler dolayısıyla fluoroapatitten farklıdır.

Fosfat kayaları içinde bulunan elliden fazla safsızlık elementinin yirmibeş tanesi, fluoroapatitin yapısında izomorf sübstitüsyon olarak yer almaktadır. Fluoroapatitin yapısında izomorf sübstitüsyon olarak yer alan safsızlıkların cinsleri Tablo 2-1'de verilmiştir.

Tablo 2-1 Fluoroapatitin ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) Yapısındaki izomorf Sübstitüsyonlar

Fluoroapatit Yapısındaki iyonlar (a)	Sübstitüsyonlar
Ca^{+2} (0.90)	Sr^{+2} (1.12), Mn^{+2} (0.80), Na^{+1} (0.97) K^{+1} (1.33), U^{+4} (0.97), N.E. $^{+2,+3}$ (0.85-1.10) ^b , Mg^{+2} (0.66)
P^{+5} (0.35)	S^{+6} (SO_4), Si^{+4} (SiO_4), As^{+5} (AsO_4), V^{+5} (VO_4), Cr^{+6} (CrO_4), C^{+4} (CO_3)
F^{-1} (1.33)	(OH^{-1}) (1.40), Cl^{-1} (1.81)
O^{-2} (1.44)	F^{-1} (1.33), (OH^{-1}) (1.40)

a-Parantez içindeki değerler (A^0) olarak iyonik yarıçapları göstermektedir.

b-Nadir elementler: Lantan, seriyum, yiterbiyum, yitriyum.

Çeşitli yörülerden elde edilen fosfat kayalarının yapılarının incelenmesi sonucu, fluoroapatitin $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{F})_y\text{F}_2$ şeklindeki genelleştirilmiş bir ampirik formülle gösterilebileceği belirlenmiştir. Bu formülde x genellikle 1.3 değerine yaklaşmaktadır. y değerinin ise $(1/3-1/2) \times$ kadar olduğu görülmüştür.

Fluoroapatit yapısında yer alan sübstitüsyonlara ilişkin olarak ileri sürülen sübstitüsyon mekanizmalarından birine göre, fosfat iyonlarının yerine karbonat iyonlarının sübstitüsyonu sırasında elektros-tatik dengenin korunması için, dördüncü oksijen atomu yerine fluor sübstitüsyonu olmaktadır. Tortul kökenli apatitlerde her zaman görülen fluor fazlalığı, bu mekanizmayı doğrulamaktadır. Ancak, daha önce de belirtildiği gibi y'nin x'e eşit olmaması nedeniyle ortaya çıkan fluor eksikliğinin sonucu olarak, elektros-tatik denge sağlanamadığı için, karbonat sübstitüsyonu sırasında kalsiyum iyonları yerine de sodyum veya nadir toprak elementleri sübstitüye olarak,

elektrostatik dengeyi sağlamaktadırlar [3].

Fosfat kayalarındaki gang mineralleri, çeşitli yapıdaki kil, mika, silikat, fosfat, silis, karbonat ve metal oksit minerallerinden oluşmaktadır. Gang mineralleri ile fluoroapatitin birbiri içinde çok ince bir şekilde dağılmış olmaları nedeniyle, fosfat kayasının flotasyon işlemiyle zenginleştirilmesi sırasında tamamen ayrılmaları mümkün olamamaktadır.

Yaş yöntem fosforik asit üretiminde kullanılan fosfat kayası konsantreleri içinde üç tip organik madde bulunmaktadır. Bunlar, uzun zincirli hidrokarbon yağları ve vaksılar, alifatik karboksilik asitler ve pirol halkaları içeren azotlu bileşiklerdir. Bu maddelerden uzun zincirli hidrokarbonlar ve alifatik karboksilik asitlerin hemen hemen hepsinin, flotasyon işleminde kullanılan reaktiflerden kaynaklandığı bilinmektedir. Pirol halkaları içeren azotlu bileşikler ise, fosfat kayası içinde doğal olarak bulunan organik madde fraksiyonunu oluşturmaktadırlar [7].

Çeşitli yörelerden elde edilen fosfat kayalarının bileşimleri Tablo 2-2'de gösterilmiştir.

Tablo 2-2 Fosfat Kayaları Bileşimleri

Fosfat Kayası	Kimyasal Analiz (Ağırlık Yüzdesi)							
	P ₂ O ₅	CaO	F	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄	CO ₂
Fas	34.2	52.8	4.3		0.2	0.5	0.8	4.1
Florida	33.4	50.3	3.9	2.1	0.7	1.1	0.9	3.4
Florida(a)	35.9	51.3	3.8		1.0	1.4		1.6
Kola	38.2	51.4	3.3	1.8	0.1	0.8		0.5
Nauru	37.2	52.1	3.4					2.4
Phalaborwa	34.4	52.2	2.2		0.7	0.3		1.5
Taiba	36.7	52.0	4.0	1.9	0.9	1.2		2.3
Togoland	36.1	51.4	3.4	3.1	0.6	1.2	0.5	2.5

a: Kalsine edilmiş fosfat kayası

Yaş yöntem fosforik asit üretiminde kullanılan sülfürik asit, elde edildiği kaynağa bağlı olarak Fe, Al, Ca, Mg, Si, Mn, Cu, Zn, Pb, As gibi safsızlıkların asit içine geçmesine neden olmaktadır.

Üretim sırasında ekipmanın korozyonu nedeniyle asit içine giren en önemli safsızlık ise demirdir. Asit içinde çözünmüş olarak bulunan demir, taşıma ve depolama sırasındaki çamur oluşumuna önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır [3].

2.2.2. Fosforik Asitteki Safsızlıkların Yapıları

Yaş yöntem asit içinde bulunan çözünmüş haldeki veya süspansiyon halindeki safsızlıkların hepsi, asitin kalitesini düşürmekte, istenmeyen renk ve bulanıklık oluşturmakta, viskozite ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerini olumsuz şekilde etkilemektedir. Ancak bu açıdan düşünülünce, fosfat kayasından kaynaklanan elliden fazla elementin çoğu, çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları nedeniyle önemsizdirler. Fakat çözünmüş olarak bulunan bu safsızlıkların stabil olmaları nedeniyle özellikle evaporasyon kademesinde ve sonraki taşıma ve depolama, kullanma sırasında çökelmeleri en önemli problemi oluşturmaktadır.

Bazı safsızlıkların jips kristalizasyonu sırasında hızlı bir şekilde çökmeleri, jipsin kristal büyümesini engelleyerek filtrasyonunu güçleştirmekte ve P_2O_5 kazanma verimini düşürmektedir. Bu tip safsızlıklara örnek olarak, sülfatla reaksiyona giren baryum ve stronsiyum ile fosfat ve vanadatla çok hızlı bir şekilde reaksiyon vererek filtrasyonu güçleştiren nadir toprak elementleri sayılabilir. Çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları nedeniyle asitin kalitesi ve fiziksel özellikleri açısından önemsiz olan iki ve üç değerlikli bazı metaller, çamuru oluşturan bileşiklerde Ca, Fe, Al ve Mg yerine süstitüye olarak, özellikle filtre asidinin konsantrasyonu sırasında meydana gelen çamur oluşumuna katkıda bulunurlar.

Yaş yöntem fosforik asit üretilirken çökerek çamur oluşturan maddelerin hemen hemen hepsi kristal yapıli bileşiklerdir. Çamur içinde, yetmişbeşten fazla kristal yapıli bileşiğin varlığı belirlenmiştir. Bu bileşiklerin kimyasal bileşimleri, asit içinde çözünmüş olarak bulunan safsızlıklardan on tanesinin çamur oluşumunda önemli olduğunu göstermektedir. Bu safsızlıklar, Fe(II), Fe(III), Al, Ca,

Mg, Na, K, F, Si ve SO_3 'den meydana gelmektedir. Oluşan bileşiklerin cinsi üretilen filtre asitinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Ham fosforik asit içinde süspansiyon halinde bulunan katı saf-sızlıklar, çözünmeyen gang mineralleri ile özellikle sülfat ve fluorür-lerden ibaret olan kristal yapıli bileşiklerden oluşmaktadır. Bu katı safsızlıklardaki gang mineralleri fraksiyonu, esas olarak, kuvars, di-atome toprak veya opal gibi silis minerallerinden, kil veya mika gibi asitte bozunmayan silikatlardan ve az miktardaki reaksiyona girmemiş fosfat kayası ile yine çok az miktardaki çözünmeyen ağır metallardan oluşmaktadır.

Sülfatlar, proses şartlarına bağlı olarak dihidrat, hemihidrat veya anhidrit yapısında çöken kalsiyum sülfatlar ile baryum ve stron-siyum sülfatlardan ibarettir. Asit içindeki fluor ise, çözünmüş ola-rak bulunan Al, Si, Mg, Na, Ca ve SO_3 konsantrasyonlarına bağlı ola-rak basit ya da kompleks yapıli kristaller halinde çökebilmektedir. En çok bilinen fluor bileşikleri sodyum fluorosilikat ve kalsiyum flu-orürdür. Bu bileşiklerin dışında; $\text{Ca}_4\text{SO}_4(\text{AlF}_6)(\text{SiF}_6)(\text{OH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $(\text{Na},\text{K})_3\text{AlF}_6$; $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}(\text{F},\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi kompleks yapıli fluor bileşiklerinin varlığı da belirlenmiştir. Asidik demir ve alu-minyum fosfatlar ise, ham asit içinde sonradan çökelme olarak görül-mektedirler. İki değerlikli demir $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşliğini oluşturu-rken, üç değerlikli demir ise $\text{Fe}_3(\text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yapısında çök-mektedir.

%28-32 P_2O_5 içeren filtre asitinin, bir çok kullanım alanı i-çin uygun olan %50-54 P_2O_5 değerine kadar konsantre edilmesi, asit içindeki çözünmüş safsızlıkların çökmesini artırmaktadır. Bu çökme, daha önce de belirtildiği gibi konsantre asitin depolanması sırasın-da da uzun süre devam etmektedir.

Bu kademede çöken safsızlıkların en önemli grubu, asidik demir ve alüminyum fosfatlardır. Asidik demir ve alüminyum fosfatlar ara-sında en çok görülen bileşikler, $(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izomorf se-risine dahil olan bileşiklerdir. Bu da çamur oluşumunda potasyum i-yonlarının kontrol edici etkisini göstermektedir.

Asidik demir ve alüminyum fosfatların çökmesi tamamlandığında, kalsiyum sülfatların, florür ve fluorosilikatların kristalizasyonu hızlanmaktadır. Flor, genellikle sodyum, potasyum, kalsiyum veya magnezyum fluorosilikatlar halinde çökmektedir.

$(Fe, Al)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ bileşiğinin demir içeriğinin artması, bu bileşiğin çözünürlüğünü bir miktar azaltmaktadır. Bu bileşiğin minimum çözünürlük gösterdiği konsantrasyon bölgesi, %35-60 P_2O_5 aralığıdır. Suda çözünmeyen bu bileşik, seyreltik fosforik asit içinde inkogruent olarak çözünerek, potasyumun asite geçmesine ve koloidal $(Fe, Al)PO_4 \cdot nH_2O$ 'ın çökmesine neden olmaktadır [3].

2.2.3. Sonradan Çökmenin Kontrolü ve Asitin Berraklaştırılması

Yaş yöntemle üretilen fosforik asit hemen kullanılmayacaksa ve kullanılmak üzere başka yerlere taşınacaksa, içindeki katı maddelerin çökeltilerek uzaklaştırılması gerekir.

Üretimden sonraki çökmenin tamamlanması için, genellikle bir aylık dinlendirme süreleri yeterli olmaktadır. Kalsine edilmiş fosfat kayalarından üretilen asitlerde ise bu süre, bir haftaya kadar düşebilmektedir.

Asitin berraklaştırılması için kullanılan yöntemlerden ilki, katkısız çökeltmedir. Temel prensibi katıların çökme hızlarının, asitin yukarıya doğru hareket etme hızından daha büyük olmasına dayanan bu yöntemle, sadece kalsiyum sülfat gibi iri taneli katıların uzaklaştırılması mümkün olmaktadır. Bu yöntem, endüstride, bir çökeltme tankı veya hidrosiklon kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Daha küçük taneli katıların çökmesini sağlamak için, genellikle inorganik bir iyonla birlikte bir flokülant ilavesi gerekmektedir. Bu amaçla sülfürik asitle birlikte çeşitli poliamid bileşikleri kullanılmaktadır. İnorganik iyonlar katı tanecikler üzerindeki zeta potansiyelini azaltarak, flokülasyon işlemini kolaylaştırmaktadır. Bu yöntemde kullanılan düzenek, katkısız çökeltmede kullanılan düzenekle

aynıdır. Bu yöntemle, kalsiyum tuzlarının ve sonradan çökme ile meydana gelen katıların etkili bir şekilde uzaklaştırılmalarına karşın, flor tuzları uzaklaştırılamamaktadır.

Fosforik asitin berraklaştırılması amacıyla filtrasyon işlemi uygulanamamaktadır. Bunun nedeni, çok küçük taneli olan flor bileşiklerinin filtrasyon hızını düşürmesidir. Buna karşılık santrifüjler kullanılabilmektedir.

Fosforik asitin berraklaştırılması ve sonradan çökmenin önlenmesi amacıyla yapılan araştırmalarda kullanılan yöntemler geniş anlamda üç grupta toplanabilirler. Bunlar: 1.) Florun buharlaştırılmasına dayanan yöntemler, 2.) Florun çözünmeyen bileşikleri halinde çöktürülmesine dayanan yöntemler, 3.) Sonradan çökmenin hızlandırılması veya geciktirilmesi için kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlerdir [3].

2.2.3.1. Florun Buharlaştırılmasına Dayanan Yöntemler

Fosfat kayası içindeki flor bileşiklerinin, fosforik asit üretimi sırasında, sülfürik asit ve fosforik asitle reaksiyona girerek hidrofluorik asit oluşturduğu bilinmektedir. Hidrofluorik asit ise, yine fosfat kayasının yapısında bulunan silisle reaksiyona girerek fluorosilikat asidine dönüşmektedir. Fluorosilikat asiti hem fosfat kayasının çözündürülmesi sırasında, hem de elde edilen %28-32 P_2O_5 konsantrasyonundaki filtre asitinin konsantre edilmesi sırasında, uçucu olan silisyumtetrafluorür ve hidrofluorik asite dönüşerek, baca gazlarıyla atılmaktadır [3].

%32 P_2O_5 ve %2.1 F içeren bir filtre asitinin %54 P_2O_5 değerine kadar konsantre edilmesi sırasında, içerdiği florun %70 kadarının uzaklaştığı belirlenmiştir. Ancak, asit içinde kalan %1 seviyesindeki flor bile asitin bekletilmesi ve taşınması sırasında çökmelere neden olmaktadır [12]. Bu nedenle, asit içinde kalan florun daha düşük seviyelere indirilmesi gerekmektedir. Filtre asitinin konsantre edilmesi sırasında ve daha sonra konsantre asitteki florun daha etkin bir

şekilde uzaklaştırılması amacıyla yapılan çalışmaların çoğu, buharlaştırma işleminin hızlandırılmasına yöneliktir.

Bu konuda yapılan araştırmalarda kullanılan yöntemler genel olarak iki grupta toplanabilir. Bunlar, filtre asitinin konsantre edilmesi sırasında asit içinden kızgın buhar, gaz veya hava akımı geçirilerek fluorun buharlaştırılmasının hızlandırılması veya çok ince aktif silis bileşikleri ilave ederek asitin ısıtılması sırasında fluorun silisyum tetrafluorür halinde buharlaştırılmasıdır [13-53].

Larison tarafından yapılan bir çalışmada [13], sıcak fosforik asitten fluorun uzaklaştırılmasının, ısıtma sırasında ortamda sülfürik asit bulunması sonucu daha az bir ısıyla gerçekleştiği belirlenmiştir.

Hettrick ise [14], buharlaştırma sırasında asit içinden kızgın buhar, hava veya bir gaz akımının geçirilmesinin, işlemi kolaylaştırdığını belirtmiştir.

Ira, M.Le Baron ve Elliot Northcott tarafından yapılan araştırmada [15], fosforik asitin ince bir film halinde akıtılarak ısıtılması sırasında, üzerine buhar gönderilmesiyle fluorun buharlaştırılabileceği ve elde edilen asitin yem endüstrisinde kullanılabilecek kalitede olduğu belirtilmiştir.

Raymond C. Fleming ise [16], %28.81 P_2O_5 içeren ve P:F oranı 6.0 olan filtre asitinin bir kolonda buharlaştırılması sırasında, kolona asitle ters akımda buhar, hava veya hidrokarbon gazı beslenerek, fluorun daha kısa sürede giderilebileceğini ileri sürmüştür.

Manning [17] ve Smalter [18], seyreltik fosforik asitin, içine kızgın buhar veya gaz beslenen bir hücreye püskürtülerek konsantre edilmesi sırasında fluorun giderilebileceğini göstermişlerdir.

Fosforik asit içindeki fluorun tümünün fluorosilikat asidine dönüştürülmesini sağlamak için, asit içine ince öğütülmüş aktif silis bileşiklerinin katılması ve asitin ısıtılarak konsantre edilmesi sırasında fluorun silisyum tetrafluorür halinde uzaklaştırılması konusunda da pek çok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemin, fluorun doğrudan

buharlaştırılarak uzaklaştırılmasına kıyasla daha etkili ve ekonomik olduğu düşünülmüştür.

Bu konuda yapılan ilk araştırmalardan birinde, Miller ve Biggers [19], %28 P_2O_5 içeren filtre asitine, silisik asit, kalsiyum metasilikat veya magnezyum silikat gibi katkı maddelerinin ilavesinden sonra asitin konsantre edilmesini ve bu sırada da asit içinden hava habbecikleri geçirilmesini önermişlerdir.

Başka bir çalışmada, yaş yöntem fosforik asitin amorf yapıdaki silisyum dioksit ile karıştırılmasından sonra, düşük basınçta ve içinden hava veya gaz akımı geçirilmesine gerek olmadan buharlaştırılmasıyla fluorun giderilebileceği belirtilmiştir [20].

Aluminyum iyonu konsantrasyonu yüksek olan fosforik asitlerde AlF_2^{+1} ve AlF^{+2} içeren kompleks yapıli bileşiklerin oluşması nedeniyle, fluorun buharlaştırılarak uzaklaştırılması güçleşmektedir. Bu konuda yapılan bir çalışmada, bu tür asitlerden fluorun etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için, asit içine en az fluora eşdeğer miktarda silis ilave edilmesi gerektiği, böylece asitin ısıtılmasıyla fluorun silisyum tetrafluorür halinde buharlaştırılabileceği ileri sürülmüştür [21].

2.2.3.2. Fluorun Çözünmeyen Bileşikleri Halinde Çöktürülmesi

Yaş yöntem fosforik asit içindeki fluorun, çözünmeyen fluor bileşikleri halinde çöktürülerek asitten ayrılması konusunda da pek çok çalışma yapılmıştır [54-90]. Bu çalışmaların bir kısmında, fosforik asitin temizlenmesi sırasında, sodyum fluorosilikat yan ürün olarak elde edilmektedir.

Bu konuda ilk kez Ross tarafından yapılan bir çalışmada [54], sodyumun fluorla yaptığı bileşiklerin konsantre fosforik asit içinde çözünmediği belirlenmiş ve fluorun bu bileşikler halinde çöktürülerek asitten ayrılabilceği açıklanmıştır. Carothers ve Gerber ise [55], çöktürme işleminde sodyum silikatın kullanılmasının, Ross tarafından

önerilen sodyum karbonat, sodyum klorür, sodyum fosfat veya sodyum hidroksit gibi bileşiklerden daha etkili sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar, özellikle silis oranı düşük olan asitlerde, fluorun fluorosilikata tamamen dönüşemediğini, bu nedenle bu tür asitlerde sodyum silikatın kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir.

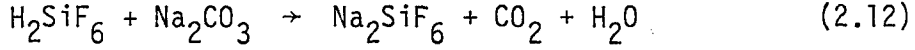
Fiske ve Bryan [56], sodyum fluoro silikatın çöktürülmesinde sadece belirli silis bileşiklerinin etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmada da hidroliz olmuş silisin, prosesi yararlı kılacak ölçüde hızlı bir şekilde reaksiyona girmesine karşın, kum ve öğütülmüş kuvars gibi silis bileşiklerinin kullanılması durumunda reaksiyon hızlarının yeterince yüksek olmadığı belirtilmiştir.

Hodges ve çalışma arkadaşları [57], yaş yöntem fosforik asitin konsantrasyonundan önce fluorun giderilmesinin, asitin filtrasyonunu kolaylaştırdığını böylece daha berrak bir asit üretilebildiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, seyreltik fosforik asit, sodyum hidroksit ve sodyum silikat karışımı ile muamele edilerek sodyum fluoro silikatın çöktürülmesi için bekletilmiştir. Ancak bu işlem, bütün fluorür iyonlarının giderilmesini sağlamadığından, süzölmüş asitin bekletilmesi sırasında fluoro silikat asitinin sodyum ve kalsiyum tuzları ile sodyum silikat ve kalsiyum sülfattan ibaret olan bir katı çökmeye devam etmiştir.

Sodyum silikat ve sodyum hidroksit karışımının kullanılmasıyla, kolay filtre edilebilen bir sodyum fluoro silikatın elde edilmesi konusundaki ayrıntılar, yine aynı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Bu amaçla, fosforik asit içine sülfat iyonu konsantrasyonu %1.5-2.5 arasında olacak şekilde sülfürik asit ilave edilmiş ve oluşan kalsiyum sülfat süzülerek ayrılmıştır. Bu işlemle kalsiyum konsantrasyonu %0.29'a düşürülen fosforik asite, sodyum hidroksit-sodyum silikat karışımının ilave edilmesiyle kolay filtre edilebilen bir sodyum fluoro silikat elde edilmiştir. Fosforik asit içindeki kalsiyum konsantrasyonunun %0.29'dan fazla olması halinde, oluşan çökeleğin zor filtre edildiği belirtilmiştir [58].

Atkin ve arkadaşları [12], %32 P_2O_5 içeren fosforik asiti 57°C de oniki saat bekleterek öncelikle asılı katı parçacıkları

çöktürmüşlerdir. Üstten alınan berrak asiti başka bir tanka pompalamış ve fluorun çöktürülmesi sırasında jipsin çözeltide kalmasını sağlamak için de 65°C'ye ısıtmışlardır. Isıtılan asitin içine susuz sodyum karbonat ilave ederek karıştırmışlar ve



reaksiyonuna göre sodyum fluorosilikatı çöktürmüşlerdir. Fluorun en verimli olarak uzaklaştırıldığı $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{F}$ oranı ağırlıkça 1.25 ile 1.50 aralığında bulunmuştur.

Fosforik asitten fluorun giderilmesi sırasında saflık derecesi yüksek olan ve iri kristal yapılı bir sodyum fluorosilikatı yan ürün olarak elde etmek amacıyla yapılan bir çalışmada, içerdiği fluor sodyum fluorosilikat halinde çöktürülmüş olan ve bu çökeltinin bir kısmını süspansiyon halinde içeren saflaştırılmış fosforik asite, az miktarda bir sodyum bileşiği ilave edilerek fosforik asit ve disodyum fosfat içeren sulu bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltinin saflaştırılmamış fosforik asite ilave edilmesiyle de istenen özellikte sodyum fluorosilikat kristalleri çöktürülmüştür [59].

Potapov ve arkadaşları [60], fosforik asit içindeki fluorun giderilmesinde yan ürün olarak elde edilen sodyum fluorosilikat içindeki kalsiyum miktarının azaltılmasını incelemişlerdir. Bu amaçla, asite önce sülfat iyonu ilave edilmiş ve oluşan kalsiyum sülfat çökeleği asitten ayrılmıştır. Daha sonra NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 veya $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaF}$ veya NaHF_2 karışımı ilave edilerek sodyum fluorosilikat çöktürülmüş ve süzülerek asitten ayrılmıştır. Araştırmacılar çalışmanın devamında çok kademeli olan bu yöntem yerine, 75°C'ye ısıtılmış olan fosforik asit içine amonyak ilave ederek $\text{NH}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ mol oranını 0.07-1.0 arasında olacak şekilde ayarlamışlar, daha sonra 40°C'ye soğutarak Na_2CO_3 ilave etmiş ve 4 saat karıştırmışlardır. Bu işlem sonucunda süzülerek ayrılan sodyum fluorosilikat içindeki kalsiyum miktarının %0.2-0.0 CaO değerine kadar indirilebileceği belirtilmiştir.

2.2.3.3. Sonradan Çökmenin Hızlandırılması Veya Geciktirilmesi

Literatürde, yaş yöntem fosforik asit içinde sonradan çökme olarak meydana gelen katıların çökme hızlarının artırılmasıyla veya azaltılmasıyla ilgili olarak yapılmış birçok çalışma yer almaktadır.

Wood tarafından yapılan bir çalışmada [91], fosforik asit içinde süspansiyon halinde bulunan katıların elektriksel bir yüke sahip oldukları ve eğer bu yük nötrale edilirse, bu katıların normalde olduğundan çok daha kısa sürelerde çöktürülebileceği belirtilmiştir. Wood, asite ilave edilen çok ince taneli kükürtle, katıların elektriksel yüklerinin nötrale edildiğini belirtmiştir.

Hixon ise [92], asit içindeki demir, alüminyum, kurşun gibi metallerin, asite belirli miktarda buzlu asetik asit ilave edilerek çöktürülebileceğini ileri sürmüştür. Bu işlemle, %1.3 metalik safsızlık içeren %20'lik bir ortofosforik asitin içindeki metalik safsızlıkların konsantrasyonu %0.07'ye kadar düşürülebilmektedir.

Low [93], fosforik asitin basınç altında yaklaşık 300°C'ye kadar ısıtılmasıyla, asitin içindeki demir ve alüminyum safsızlıklarının metafosfatlar halinde çöktürülerek uzaklaştırılabileceğini, ayrıca bu ısıtma işlemiyle uçucu safsızlıkların da uzaklaştırıldığını belirtmiştir.

Asit içindeki katıların çökelmelerinin hızlandırılması amacıyla bor bileşiklerinin kullanılması, Clevenger tarafından önerilmiştir [94]. Bu araştırmacı, inorganik fosfat çözeltileri içinde borat iyonu verebilen borik asit, perborik asit ve bu asitlerin alkali ve toprak alkali metalleriyle oluşturduğu tuzlar gibi bor bileşiklerinin amaca uygun olduğunu belirtmiştir. Bu bileşiklerden borik asit, fosforik asitin asitlik derecesini etkilemediği için tercih edilmiştir. Önerilen işlem, her ton asit için 0.5 kg ile 15 kg arasında bor bileşiğinin, 80-120°C aralığında bir değere ısıtılmış olan asite ilave

edilmesidir. Ayrıca çökelme hızını artırmak için, poliakrilamid tipi bir flokülanın ilave edilmesinin yararlı olduğu belirtilmiştir.

Tuttle ve çalışma arkadaşları [95], yaş yöntem fosforik asitin berraklaştırılması için, nitrik asit gibi oksitleyici bir madde ve bir flokülanın ilave edilmesini önermişlerdir. Bu çalışmada belirtildiğine göre, %26 P_2O_5 içeren fosforik asit, %52-58 P_2O_5 değerine kadar konsantre edildikten sonra, hacimce %25 kadar süspansiyon halinde katı madde içermektedir ve rengi siyahtır. Bu siyah, konsantre fosforik asite her 200 kısmı için bir kısım %100'lük nitrik asite eşdeğer olacak şekilde %67'lik nitrik asit ilave edilip beş dakika kadar karıştırdıktan sonra, suda çözünebilen bir poliakrilamid ilave edilmiştir. Karışım, $93^{\circ}C$ 'den $82^{\circ}C$ 'ye soğuyuncaya kadar bekletilmiş ve dört saat sonunda berrak bir asit elde edilmiştir.

Çamur oluşumuna neden olmalarının ötesinde, daha sonraki bazı işlemlerde çözünmeyen fosfatların oluşumuna da neden olan demir ve alüminyum safsızlıklarının asitten uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu konuda TVA tarafından yapılan bir çalışmada, fosforik asite potasyum sülfat ilave edilerek, demir ve alüminyumun, $(Fe, Al)_3KH_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ halinde çöktürülerek uzaklaştırılması incelenmiştir [96].

Yukarıda örnekleri verilen çalışmalar genellikle, yeni hazırlanmış bir fosforik asit içindeki katıların uzaklaştırılmasıyla ilgilidir. Bu tür işlemlerle asitin berraklaştırılmasından sonra devam eden çökme ise, üreticinin denetiminden çıktığından dolayı en önemli sorunu oluşturmaktadır. Sonradan çökmenin nedenleri üzerinde pek çok çalışma yapıyor olmasına karşın, bu sorun tam olarak çözüme kavuşturulamamıştır.

Sonradan çökmenin azaltılması için, Williams tarafından önerilen yöntem [97], hızlı soğutmadır. Bu araştırmacıya göre, asitin dört saat içinde $17^{\circ}C$ soğutulması ve soğutulmuş olan asitten çökeltilerin uzaklaştırılmasından önce 12-36 saat kadar dinlendirilmesiyle en iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Wilson [98], demir, alüminyum ve kalsiyumun çözünmüş tuzları nedeniyle meydana gelen sonradan çökmenin önlenmesi için, fosforik

asite ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{R}-$) grubu içeren piridin serisinin heterosiklik-azot bazlı monomerlerinden hazırlanan polimerlerin ilave edilmesini önermiştir (Burada R hidrojen veya metil köküdür).

Sonradan çökme sorununa yeni ve alışılmışın dışında bir yaklaşım da Woether tarafından yapılmıştır [99]. Bu araştırmacıya göre, fosforik asite uygulanacak kayma gerilimi kuvvetleri, sonradan çökmeyi önlemek için yarar sağlamaktadır. Bu yöntemle, özellikle organik fosfatlar nedeniyle meydana gelen sonradan çökme önlenmektedir. Nickeron [100], sonradan çöken katıların miktarını azaltmak için, pH:7 değerinin altında metal kompleksleri oluşturabilecek maddelerin ilavesini önermiştir. Önerilen maddeler etilendiamintetraasetik asit (EDTA), dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA), N-hidroksietil etilendiamintriasetik asit (HEEDTA), ve N,N'-dihidroksietil etilendiamintriasetik asit gibi amino-polikarboksilik asitler veya bunların alkali metal tuzlarıdır.

Gilrichst ise [101], sülfürik asitle reaksiyona sokmadan önce fosfat kayasına aktif kömür ilave edilmesinin sonradan çökme eğilimini azaltacağını savunmuştur.

2.3. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Saflaştırılması

Gübre endüstrisi dışındaki teknik amaçlar (temizlik malzemeleri, gıda endüstrisi v.d) için kullanılacak kimyasal fosfatların üretiminde, yaş yöntem asit içindeki safsızlıkların büyük bir bölümünün temizlenmesi gerekmektedir. Örneğin, zehirleyici bir safsızlık olan fluor, gıda maddeleri üretiminde ve hayvan yemi katkılarında kullanılması düşünülen fosforik asit içinde kabul edilen sınırlara kadar düşürülmek zorundadır. Ayrıca arsenik, kurşun gibi zararlı safsızlıkların miktarları da çok kesin sınır değerleri içinde tutulmalıdır. Bu amaçla yaş yöntem fosforik asitin saflaştırılması için kullanılan yöntemler, üç ana grupta toplanmaktadır. Bunlar:

- a) Fiziksel Yöntemler (Kristalizasyon, solvent ekstraksiyonu, adsorbsiyon v.d)
- b) Elektrokimyasal Yöntemler,

c) Kimyasal Yöntemlerdir [102].

Yaş yöntem fosforik asitten endüstriyel fosfatların üretiminde kullanılacak saflaştırılmış bir fosforik asitin elde edilebilmesi için, yukarıda belirtilen yöntemler genellikle birbiri ardınca seri halde uygulanmaktadırlar. Örneğin, fosforik asitin solvent ekstraksiyonu ile saflaştırılmasından önce, ekstraksiyon verimini artırmak amacıyla, kimyasal yöntemlerin ya da adsorbsiyon gibi diğer bir fiziksel işlemin bir ön saflaştırma işlemi olarak uygulanması mümkündür.

2.3.1. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Fiziksel Yöntemlerle Saflaştırılması

2.3.1.1. Kristalizasyon

Kristalizasyon, yaş yöntem fosforik asitin saflaştırılması için uygun bir yöntem olarak görünmesine rağmen, birçok problem nedeniyle uygulanabilirliği azalmaktadır. Bu konudaki en önemli problem, asitin içerdiği safsızlıkların kristalizasyon sırasında kristal büyümesine engel olmasıdır. Ayrıca, bu safsızlıklar donma noktasında düşmeye neden olarak da sorun yaratmaktadırlar.

Yaş yöntem fosforik asitin kristalizasyonla saflaştırılması konusunda yapılan çalışmalardan birinde, öncelikle bir ön saflaştırma işlemi ile asitten sülfat ve flor iyonları giderildikten sonra, nitrik asit veya perklorik asit gibi bir oksitleyici ilave edilerek organik safsızlıkların oksitlenmesi sağlanmaktadır. Daha sonra asit, 140-150°C'ye ısıtılarak bu safsızlıklar buharlaştırılmakta ve ısıtma sırasında polifosfatlara dönüşen asit, tekrar ortofosforik asite dönüştürüldükten sonra fosforik asit kristalizasyonu gerçekleştirilmektedir [103].

Diğer bir çalışmada, yaş yöntem fosforik asite iki kademeli evaporasyon uygulanarak %60 H_3PO_4 konsantrasyonuna kadar konsantre

edilmekte ve bu asit 30-35°C'lere soğutulmaktadır. Soğutulan asit, $H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ katı fazıyla doygun bir çözelti halinde, 8-10°C'lerde çalışan ve aşı kristalleri içeren bir kristalizöre gönderilerek, saf $H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ kristalleri elde edilmektedir [104].

Fosforik asitin buharlaştırılarak konsantre edilmesi ve bu sırada önemli safsızlıklardan kurtarılması, daha sonra asitin kristallen-
dirilmesi de önerilen yöntemlerden biridir. Yaş yöntem fosforik asit-
tin, 430°C'de buharlaştırılması sırasında içerdiği fluor ve sülfatın
hemen hemen hepsinin, demir ve alüminyumun bir kısmının giderildiği,
magnezyumun ise giderilemediği belirlenmiştir. Buharlaştırma sırasın-
da, fosforik asitin içerdiği organik maddeler de buharlaşmakta veya
kraklanarak karbona dönüşmektedir. Konsantre edilen asitin, tekrar
seyreltilerek süzülmesi sonucunda, bu karbon ve çöken diğer katılar
uzaklaştırılarak berrak yeşil bir asit elde edilmektedir. Bu şekilde
elde edilen asitin hem viskozitesi başlangıçtaki asite nazaran daha
düşük olmakta, hem de donma noktası yükselmektedir. Kristalizasyon-
da tercih edilen ürün, donma noktasının daha yüksek olması ve P_2O_5
konsantrasyonunun da daha fazla olması nedeniyle, H_3PO_4 kristalleri-
dir [4].

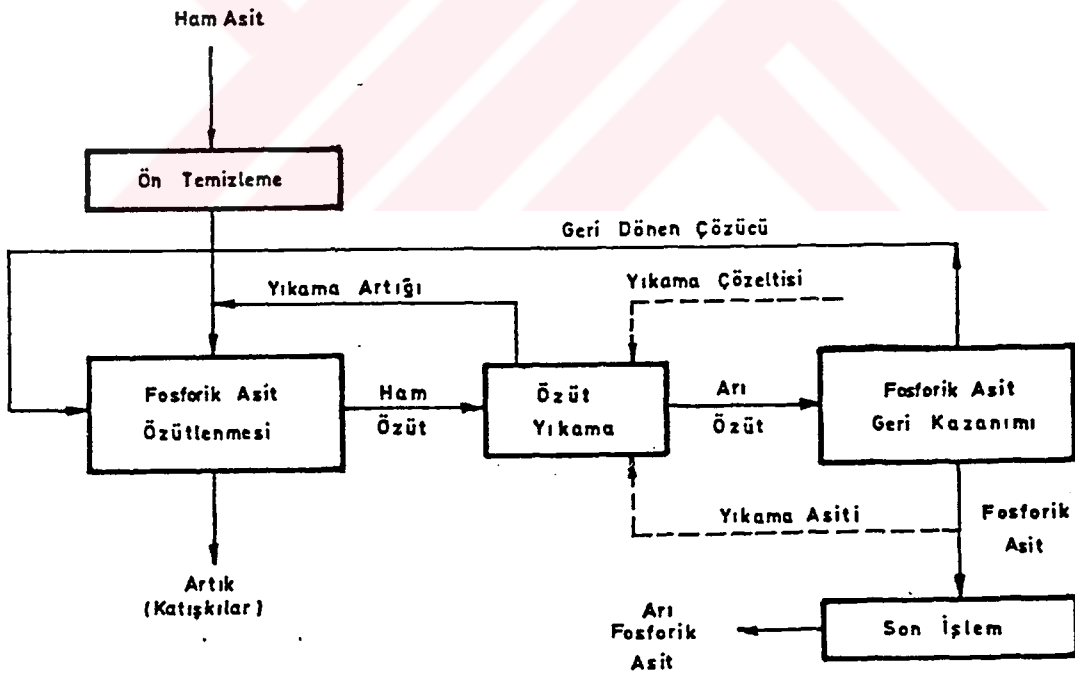
$H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ kristalizasyonuna dayanan bir çalışmada, ikinci bir
kristalizasyonla, safsızlık içeriği 100 ppm'den az olan bir asit üre-
tilmiştir [105]. Aynı araştırmacılar tarafından yapılan diğer bir
çalışmada, yaş yöntem fosforik asitin aşı kristalleri içeren bir or-
tamda kristalizasyonu sonucu elde edilen $H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ kristalleri
santrifüjlenerek ana çözeltiden ayrılmış ve tekrar eritilerek kris-
talize edilmiştir. Böylece fluor içeriği %0.18'den %0.01'e, demir
içeriği %0.96'dan %0.15'e, alüminyum içeriği ise %0.55'den %0.04'e
kadar düşürülmüştür [106].

2.3.1.2. Solvent Ekstraksiyonu

Yaş yöntem fosforik asitin solvent ekstraksiyonu yöntemi ile saf-
laştırılmasının temel prensibi, asitin, uygun bir çözücü ile zıt akım-
lı ekstraksiyona tabi tutularak, çok az miktardaki safsızlıklarla

birlikte organik faza geçmesinin sağlanmasıdır. Bu işlemde, safsızlıkların büyük bir kısmı sulu fazda kalarak asitten ayrılmaktadır. Bazı solvent ekstraksiyonu yöntemlerinde ise, inorganik safsızlıklar ekstrakte edilerek, saflaştırılmış asit geride bırakılmaktadır.

Yaş yöntem fosforik asitin saflaştırılmasında kullanılan solvent ekstraksiyonu proseslerinin hemen hemen hepsinde, ekstraksiyon sırasında yeterince giderilemeyen veya emülsiyon oluşturarak sorun yaratan sülfat, fluor, silis ve organik maddelerden oluşan safsızlıklar, ekstraksiyondan önce asite bazı kimyasal maddelerin ilave edilmesiyle çöktürülmekte ve filtrasyon ya da adsorbsiyon gibi bir işlemle asitten uzaklaştırılmaktadır. Yaş yöntem fosforik asitin solvent ekstraksiyonu ile saflaştırılmasına ilişkin, genel bir akım diyagramı Şekil 2-2'de görülmektedir [107].



Şekil 2-2 Solvent Ekstraksiyonu ile Fosforik Asit Saflaştırılmasının Genel Akım Diyagramı.

Solvent ekstraksiyonundan çıkan sulu artık, buharla sıyrıldıktan sonra, içerdiği P_2O_5 miktarına bağlı olarak, ya fosforik asit üretiminde ilk kademeye gönderilmekte, ya gübre üretiminde kullanılmakta ya da atılmaktadır. Ham ekstrakt, yıkama kademesinde su, fosforik asit veya tuz çözeltisi ile zıt akımda yıkanmaktadır. Yıkama işlemiyle, içindeki demir, magnezyum, çinko, sülfat, fluor gibi safsızlıklar iyice uzaklaştırıldıktan sonra, çözücü damıtılarak geride saf fosforik asit bırakılmaktadır. Çözücünün damıtılması yerine, su ile yeniden ekstrakte ederek, fosforik asitin çözücüden ayrılması da mümkündür.

Solvent ekstraksiyonu yöntemleri, kullanılan çözücünün türüne göre üç ana grupta toplanmaktadır. Bunlar, su ile hiç karışmayan çözücülerin kullanıldığı yöntemler, su ile sınırlı karışabilen çözücülerin kullanıldığı yöntemler ve su ile tamamen karışabilen çözücülerin kullanıldığı yöntemlerdir [107].

Su ile hiç karışmayan çözücülerin kullanıldığı proseslere örnek olarak, diizopropil eterin kullanıldığı IMI Temizleme Prosesi [108], çözücünün sıcaklık değişimi ile asitin temizlenmesi süreci [3], çözücü olarak tributil fosfat kullanan St Gobain Prosesi [109], dört ila sekiz karbon atomu içeren trialkil fosfatların kullanıldığı Central-Glass Arıtma Prosesi [110], izopropil eter ve tributil fosfat karışımının kullanıldığı Prayon Arıtma Prosesi [111], ve beş-altı karbon atomlu dialkil ketonları kullanan Albright ve Wilson Arıtma Prosesi [112], sayılabilir.

Su ile hiç karışmayan organik çözücüler kullanılması durumunda, fosforik asitin dağılım katsayısının düşük olması nedeniyle, yüksek bir çözücü/fosforik asit oranı gerekmekte, bu da ekstraksiyon basamaklarının artırılmasına neden olmaktadır. Bu yolla elde edilen asit genellikle çok seyreltik olduğundan, kullanım alanı bulmak da güçleşmektedir [113].

Su ile sınırlı olarak karışabilen çözücülerin kullanıldığı proseslere örnek olarak H_3PO_4 - $CaCl_2$ - HCl -İzoamil alkol sistemiyle çalışan IMI Arıtma Prosesi [3], alifatik bir alkol kullanan Toyo Soda Arıtma Prosesi [114], oxo sentez yoluyla hazırlanan beş karbon atomu içeren

alkol karışımlarını kullanan Hoechst Arıtma Prosesi [113], izobutanol kullanan Phorex Arıtma Prosesi [115], butanol kullanarak, amonyak veya bazı organik aminlerin varlığında yürütülen Fact Arıtma Prosesi [116], gösterilebilir.

Su ile sınırlı olarak karışabilen çözücüler kullanılması durumunda, başlangıçtaki asitin konsantrasyonu yüksek olduğunda seçicilik zayıf olmakta, buna karşılık çözücüde yüksek bir asit konsantrasyonu sağlanabilmektedir. Başlangıç asitinin konsantrasyonu düşük olduğunda ise seçicilik artmakta, fakat ürün asitin konsantrasyonu azalmaktadır [117].

Su ile tamamen karışabilen organik çözücülerin kullanıldığı prosesler, çözücü olarak izo-propanol kullanan Chemische Fabrik Budenheim Arıtma Prosesi [118], metanol, etanol, izopropanol, aseton, metilketon veya dioxan gibi polar bileşikler kullanan W. ve H.M. Goulding Prosesi [119], kısmen arıtılmış olan asitten artakalan rafinatın arıtılması için geliştirilen ve metanol-izopropanol karışımı kullanan FMC Arıtma Prosesleri'dir [120].

Su ile tamamen karışabilen organik çözücülerin, suyun çözücü özelliğini göstermeye başlamaları nedeniyle, bu tür proseslerde Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} gibi katyonlar da çözücüye geçmekte ve bunların çözücünden tamamen uzaklaştırılabilmeleri de olanaksızlaşmaktadır. Bunun sonucu olarak da, yetersiz seçicilik sorunu ortaya çıkmaktadır [121, 122]. Ayrıca, fosforik asitin çözücünden geri kazanılması güçleşmekte ve oldukça pahalı ayırma yöntemleri gerekmektedir [113].

2.3.1.3. Adsorbsiyon

Adsorbsiyon teknikleri, yaş yöntemle üretilen fosforik asitin saflaştırılmasında genellikle diğer saflaştırma yöntemleri ile birlikte kullanılmaktadır. Fosforik asitin solvent ekstraksiyonu veya kristalizasyonla saflaştırılmadan önce, bu yöntemlerin uygulanmasında güçlükler neden olan süspansiyon halindeki katı inorganik maddeler ve organik maddeler, uygun bir adsorblayıcının kullanılması ile giderilmektedir. Ayrıca, yukarıda belirtilmiş olan yöntemlerden biriyle

saflaştırılmış olan asitin içinde kalan, asitin rengini ve saflığını bozan az miktardaki organik maddelerin giderilmesi için de, adsorbsiyon bir ileri saflaştırma işlemi olarak kullanılmaktadır.

Fosforik asitin saflaştırılması amacıyla uygulanan adsorbsiyon proseslerinin çoğunda, adsorblayıcı olarak aktif kömür kullanılmıştır. Asit içindeki inorganik safsızlıklar aktif kömürün aktifliğini bozarak, kömürün ısı ile yeniden aktifleştirilmesini olanaksız hale getirmektedir [123]. Ancak organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılan aktif kömürün rejenerasyonu da, bir çok çalışmada incelenmiştir.

Fosforik asitten organik safsızlıkların giderilmesi için yapılan araştırmalardan birinde, fosforik asit, içerdiği P_2O_5 'in ağırlıkça %10'u kadar aktif kömürle, $60^{\circ}C$ 'nin üzerindeki bir sıcaklıkta muamele edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan aktif kömürün rejenerasyonu ise, kömürün önce %0.8'lik NaOH çözeltisi ile, daha sonra da su ile yıkanmasıyla gerçekleştirilmiştir [124].

Hirayama ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [125], %40'ın üzerinde P_2O_5 içeren fosforik asit, renginin giderilmesi için, önce su ile seyreltilerek çökeltiler filtrasyonla uzaklaştırılmıştır. Süzülen asit, aktif kömür, anyon değiştirici veya diğer bir uygun adsorblayıcı ile muamele edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan adsorblayıcı miktarının, bilinen adsorbsiyon proseslerine oranla daha az olduğu belirtilmiştir.

Diğer bir çalışmada, yaş yöntem fosforik asit su ile seyreltikten sonra filtre edilmiştir. Süzülen asit, amonyum karbonat, amonyum hidroksit, alkalimetal hidroksitleri veya alkalimetal karbonatlarından herhangi biriyle, ya da alkalimetal formundaki bir iyon değiştirici ile muamele edilerek, pH'nın 5-9 aralığına yükselmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonunda çöken metalik safsızlıkların uzaklaştırılmasından sonra, çözelti aktif kömürle muamele edilerek organik safsızlıkları giderilmiştir. Adsorbsiyon sonucu ele geçen çözelti, tekrar fosforik asite dönüştürülmek üzere, ya sülfürik asitle veya hidrojen formundaki bir iyon değiştirici ile muamele edilmiştir [126].

Kahverengi fosforik asitin saflaştırılması için yapılan bir

araştırmada da, adsorblayıcı olarak kullanılan aktif kömürün net por hacmi ve por çaplarının etkisi incelenerek, istenilen nitelikteki aktif kömürün hazırlanma yöntemi verilmiştir [127, 128].

Fosforik asitteki organik safsızlıkların giderilmesi amacıyla, granüler haldeki aktif kömürün kullanıldığı diğer bir çalışmada, aktif kömürün önce 70°C'nin üstündeki bir sıcaklıkta, %5'den fazla fosforik asit içeren bir çözeltiyle muamele edilmesi ve daha sonra su ile yıkanması önerilmiştir. Bu işlemin, saflaştırma sırasında asit içindeki ağır metallerin elüsyonunu önlediği belirtilmiştir [129].

Louis Winand [130], solvent ekstraksiyonu ile saflaştırıldıktan sonra su ile çözücünden geri ekstrakte edilen fosforik asiti, 80-300°C'lerde konsantre ederek, P_2O_5 konsantrasyonunu %55'in üstüne çıkarmıştır. Daha sonra bu asiti, önce hidrojen peroksitle muamele edip, sonra aktif kömür kullanarak rengini gidermiştir.

Nakatani ve Hiraga tarafından yapılan bir çalışmada [131], yaş yöntem fosforik asit içindeki organik safsızlıkların aktif kömürle giderilmesinde, asit içinde, standart elektrot potansiyeli (E_0) -1 V ile +1.42 V arasında olan hidrazin, kalay, hipofosforik asit veya demir gibi indirgen bir maddenin bulunmasının, aktif kömürün adsorbsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir.

Yaş yöntem fosforik asit içindeki organik safsızlıkların giderilmesi için yöntem ve bu amaçla kullanılacak aletlerin belirlenmesi için yapılan diğer bir çalışmada da, 250°C'nin üzerinde ve 15-85 bar basınç altında 0.1-0.5 saat kadar ısıtılan fosforik asit, daha sonra 60-100°C aralığında bir sıcaklığa soğutularak, aktif kömürle muamele edilmiştir. Saflaştırılmış olan fosforik asit içindeki organik karbon konsantrasyonunun %0.0055 olduğu belirtilmiştir [132].

Fosforik asitten organik safsızlıkların giderilmesi için kullanılan aktif kömürün rejenerasyonu için geliştirilen bir proseste, aktif kömür önce asidik çözeltinin giderilmesi için su ile yıkanmaktadır. Daha sonra %1.5'tan fazla sodyum hidroksit içeren bir çözelti ile muamele edilerek, kömür üzerinde birikmiş olan hümkik asit tuzlarına benzer organik safsızlıklar giderilmektedir. Sodyum hidroksit

ve hümkik asit tuzları gibi safsızlıklar, sıcak su ile yıkanarak giderildikten sonra, suda çözünmeyen inorganik safsızlıkların giderilmesi için aktif kömür bir asit çözeltisi ile yıkanmaktadır [133].

Henryk Gorecki ve Helena Gorecka [134], sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile fosforik asitteki uranyumun kazanılmasından önce, aktif kömür, bentonit, diatome toprak veya silikajel gibi adsorblayıcıların kullanılmasıyla asitin berraklaştırılmasının, ekstraksiyon işlemindeki uranyum kazanımını önemli ölçüde artırdığını belirtmişlerdir.

Solvent ekstraksiyonu ile fosforik asit içindeki uranyumun kazanılmasından sonra, asit içindeki organik safsızlıkların giderilmesi için yapılan bir çalışmada, asit, jips ile kaplanmış bir filtreden süzölmüştür. Bu yolla elde edilen asit içindeki organik madde miktarının, başlangıçtaki %'inden daha az olduğu görölmüştür [135].

Yaş yöntem fosforik asit içindeki kolloidal partiköllerin ve organik safsızlıkların giderilmesinde, aktif kömürden başka ağartma toprağı, bentonit gibi hidrofilik aluminasilikatlar [136], petrol ürünlerinin rafinasyonunda kullanılmış olan artık ağartma toprağının karbonizasyonu ile elde edilen adsorblayıcılar [137], aynı şekilde bitkisel yağ rafinasyonunda kullanılan ve artık yağ içeren ağartma toprağının karbonizasyonu ile elde edilen adsorblayıcılar [138], AMP veya AN-22 tipinde bir anyon değıştirici veya meyva çekirdeklerinden özel bir yöntemle hazırlanan bir adsorblayıcı da kullanılmıştır [139].

Yaş yöntem fosforik asitin aktif kömürle muamele edilmesi işleminde, ortama $(RO)_2PS_2H$ genel formölüne sahip olan bir ditiyofosfatın ($R=2$ -etilhekzil veya tetradesil) ilave edilmesiyle asit içindeki Cd, Cu, Pb ve Hg gibi ağır metal iyonlarının da giderilebildiğı belirlenmiştir. Bu çalışmada, aktif kömür üzerine, eritilmiş bis(2-etilhekzil) ditiyofosfat emdirilmiş ve bu madde 16 ppm Cd, 33 ppm Cu, 0.1 ppm Pb, 0.005 ppm Hg ve 350 ppm organik karbon içeren %30'luk H_3PO_4 ile 15 dakika karıştırılmıştır. İşlem sonunda saflaştırılmış olan fosforik asitin Pb içeriğı 0.05 ppm'den, Hg içeriğı 0.001 ppm'den, Cd ve Cu içerikleri 1 ppm'den ve organik karbon içeriğı de 80 ppm'den daha küçük bulunmuştur [140].

2.3.2. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Elektrokimyasal Yöntemlerle Saflaştırılması

Fosforik asitin elektrokimyasal yöntemlerle saflaştırılması konusunda yapılan çalışmaların büyük bir kısmı, alkalimetal fosfatların üretimi ile ilgilidir. Bu yöntemlerde, genellikle alkali metal klorürler anot tarafına, fosforik asit katot tarafına beslenerek elektroliz edilmekte ve alkali metal fosfatlar üretilmektedir.

Yaş yöntem fosforik asitin elektrokimyasal yöntemle temizlenmesi için iki farklı yol vardır. Bunlardan birincisi, yaş yöntem fosforik asitin doğrudan elektrolizidir. Ancak bu yöntemde, elektroliz hücresinde kullanılan membranların tıkanma problemi ortaya çıkmaktadır. İkinci ve daha uygun bir yol ise, önce fosforik asitten temiz alkali fosfatların (örneğin Na_2HPO_4) kristalizasyonla üretimi ve daha sonra bunun elektrolizi ile temiz fosforik asit üretimidir.

Floyd Lester Ramp tarafından yaş yöntem fosforik asitten fosfat tuzlarının üretimi amacıyla yapılan çalışmada [14], yüksek saflıkta klor gazı da üretilmektedir. Bu çalışmada kullanılan elektroliz hücresi, yüksek normaliteli katyon değiştirici bir membranla ayrılmıştır. Anot bölgesine beslenen sıcak, konsantre alkali metal klorür çözeltilerinin, prosesin gerçekleştirildiği 90-105°C sıcaklıklar için, 0.4 g KCl/g H_2O veya 0.27-0.38 g NaCl/g H_2O değerlerine sahip olması gerekmektedir. Katot bölgesi çözeltileri ise, ağırlıkça %10-75 fosforik asit içeren sulu çözeltileridir. %54 P_2O_5 (%70 H_3PO_4) içeren yaş yöntem fosforik asit, ayrıca bir konsantrasyon işlemi gerektirmediği için prosese oldukça uygundur. Ancak, organik safsızlıklar içeren "siyah asit", membran ve katot üzerinde birikmeye neden olarak prosesi aksatmaktadır. Ayrıca, fosforik asit içindeki fluor, eğer asit içinde silis bileşikleri varsa ya da sistemden herhangi bir şekilde silis bulaşması ihtimali varsa, çözünmeyen sodyum veya potasyum fluorosilikatları oluşturmaktadır. Bu nedenle, elektroliz hücresine beslemeden önce, asit içindeki bu safsızlıkların çöktürülerek ayrılması gerekmektedir.

2.3.3. Yaş Yöntem Fosforik Asitin Kimyasal Yöntemlerle Saflaştırılması

Yaş yöntem fosforik asitin temizlenmesi için kullanılan kimyasal yöntemler, asit içindeki çeşitli safsızlıkların seçimli olarak çöktürülmesine dayanmaktadır. Sülfat iyonlarının baryum karbonat ilavesiyle, arsenik, kurşun gibi ağır metaliyonlarının sodyum sülfür ilavesiyle çöktürülerek giderilmeleri, bu tip temizleme yöntemlerine örnektir. Yine sodyum hidroksit, sodyum silikat veya her ikisinin birlikte kullanımı ile fluorun giderilmesi de benzer tip bir yöntemdir.

Kimyasal yöntemlerle temizleme, hemen hemen kantitatif olarak gerçekleştirilebildiği gibi, kısmi temizleme olarak da yürütülebilir. Safsızlıkların büyük ölçüde giderilmesi için uygulanacak yöntem, nötralizasyona dayanmaktadır. Soda veya sodyum hidroksitle yapılan nötralizasyon işlemiyle safsızlıkları çeşitli pH'larda çöktürmek mümkündür. Benzer yöntem, kireç veya kalsiyum karbonatla da uygulanabilmektedir. Nötralizasyon sonucu elde edilen çözeltiler, artık asidik yapıda değil, alkali veya toprak alkali tuzlarının çözeltileri halindedir.

2.3.3.1. Fluorun Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler

Fluorun, kimyasal bir madde ilavesiyle çözünmeyen bileşikleri halinde çöktürülmesine ilişkin yöntemler, ham fosforik asitte sonradan çökmenin önlenmesi amacıyla yapılan birçok çalışmada kullanılmıştır. Bu çalışmalara ait örnekler Bölüm 2.2.3.2'de verilmiştir ve bunların hemen hemen hepsinde, asite belirli oranlarda sodyum klorür, sodyum karbonat, sodyum hidroksit, sodyum silikat gibi sodyum bileşiklerinin katılmasıyla fluor, sodyum fluorosilikat halinde çöktürülerek asitten giderilmiştir [54-90].

2.3.3.2. Sülfat iyonlarının Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler

Sülfat iyonlarının çöktürülmesine ilişkin çalışmaların hemen hemen hepsinde, fosforik asite bir baryum bileşiği ilave edilerek, baryum sülfatın çökmesi sağlanmıştır.

Kikuchi ve Hiraga tarafından yapılan çalışmada [142, 143, 144], yaş yöntem fosforik asit, baryum karbonat veya baryum hidroksit gibi bir baryum bileşiği ile 80°C sıcaklıkta muamele edilmiş ve baryum sülfat kristallerinin olgunlaşması için karışım, oda sıcaklığına soğutularak uzun süre bekletilmiştir. Araştırmacılar, baryum bileşiklerinin ilave edilmesinden sonra karışımın içinden hidrojen sülfür geçirilmesinin, baryum sülfat kristallerinin oluşması için gereken süreyi önemli ölçüde azalttığını belirtmişlerdir.

Aynı araştırmacılar, butanolle yapılan solvent ekstraksiyonundan sonra, %0.5 sülfat iyonu içeren ekstrakta, yine baryum hidroksit, baryum karbonat veya baryum hidrojen fosfat gibi bir baryum bileşiği ilave edip, karışımı 50°C'de bekleterek baryum sülfat kristallerinin olgunlaşmasını sağladıktan sonra, filtrasyonla ayırmışlardır. Bu yolla elde edilen fosforik asit içindeki sülfat iyonu konsantrasyonu 128 ppm'e kadar indirilmiştir [145].

Rasheva ve arkadaşları ise [146], fosforik asit içindeki sülfat iyonlarının baryum sülfat halinde çöktürülerek giderilmesi için optimum şartların belirlenmesi amacıyla istatistiksel bir çalışma yapmışlar ve elde ettikleri sonuçları literatürdeki değerlerle karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, sülfat iyonlarının %90.7'sinin çöktürülebilmesi için, yaş yöntem fosforik asit konsantrasyonunun %20, çalışma sıcaklığının 60°C ve kullanılan baryum karbonat miktarının da, gereken teorik miktarın %110'u kadar olması gerekmektedir.

Zhao ve arkadaşları [147], gıda endüstrisinde kullanılabilecek

kalitede bir fosforik asitin elde edilmesi amacıyla, asit içindeki sülfat, arsenik, demir ve kurşun iyonlarıyla, renk verici maddeleri gidermeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, sülfat iyonları $Ba(OH)_2$ ilavesiyle giderilirken, arseniğin giderilmesi için $85^{\circ}C$ sıcaklıkta asitte H_2S verilmiştir. Renk verici maddeler ise aktif kömürle giderilmiştir.

Ostrovlyanchik ve arkadaşları ise [148], fosforik asitten sülfat ve fluor iyonlarının giderilmesi için, $CaO:SO_3$ oranı 0.89-0.99 aralığında olacak şekilde kalsiyum silikat ilave edilmesini ve karışımın ısıtılmasını önermişlerdir.

2.3.3.3. Ağır Metallerin Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler

Ham fosforik asit içinde çözünmüş olarak bulunan ağır metal safsızlıklarının giderilmesi için önerilen işlemler, genellikle, asit içinden hidrojen sülfür gazı geçirilmesi ya da sodyum sülfür, baryum sülfür gibi sülfürlü bileşiklerin asite ilave edilmesiyle, ağır metallerin sülfürleri halinde çöktürülmesine dayanmaktadır [149-166].

Kepfer ve Devor [149], ham fosforik asitten sodyum ortafosfatların üretiminde elde edilecek ürünlerdeki arsenik ve kurşun safsızlıklarını 1 ppm'in altına düşürebilmek amacıyla, fosforik asite sodyum sülfür ilave edilmesini önermişlerdir. Araştırmacılar, asidik çözeltilerde, kurşun konsantrasyonunun 1 ppm'in altına düşürülmesinin güçleştiğini, arsenik için de her zaman iyi sonuçlar elde edilemediğini, bazik çözeltilerde ise, kurşunun tamamıyla uzaklaştırılabilmesine karşın arseniğin büyük bir bölümünün çözeltide kaldığını belirtmişlerdir. Bu nedenle sodyum sülfür ilavesinin, asitin %8'inin nötralizasyonundan sonra ve %63'ünün nötralizasyonundan önce yapılmasını önermişlerdir.

Maruyama ve arkadaşları [153], kadmiyum, arsenik ve bakır içeren bir fosforik asiti, 1.4 kg/cm^2 basınçtaki bir otoklav içinde %60'luk sodyum sülfür çözeltisi ile muamele ettikten hemen sonra

karışımı vakumda süzerek, kadmiyum, arsenik ve bakır konsantrasyonlarını 1 ppm'in altına düşürdüklerini belirtmişlerdir.

Gisbier ve Liedloff tarafından yapılan bir çalışmada ise [155], gıda endüstrisinde kullanılabilecek kalitede bir fosforik asit elde etmek amacıyla, fosforik asit aktif kömür ve kizelgur varlığında hidrojen sülfürle muamele edilmiş ve çöken sülfürler, aktif kömür ve kizelgurla birlikte filtre edilerek asitten ayrılmıştır. Asitte kalan hidrojen sülfürün fazlasının giderilmesi için, asit içinden 15°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta, inert bir gaz geçirilmiştir.

Diğer bir çalışmada, %75 H_3PO_4 ve 15 ppm seviyesinde arsenik içeren bir fosforik asit, önce 50°C sıcaklıkta 10 dakika kadar As_2S_5 ile karıştırılmış, daha sonra basınç altındaki bir kapta sodyum sülfürle karıştırılarak arsenik sülfür çöktürülmüştür. Çalışmada, As_2S_5 kullanılmadığı zaman asit içindeki arsenik konsantrasyonunun 0.1 ppm'e kadar düşürülebilmesine karşılık, As_2S_5 varlığında 0.01 ppm'den daha küçük olan değerlere düşürülebildiği belirtilmiştir [158].

Winand ve Perron [159], tributil fosfat ile solvent ekstraksiyona tabi tutulan ve su ile geri ekstrakte edilmiş olan fosforik asitin belirli miktarda sodyum sülfürle muamele edilmesiyle, asitin molibden konsantrasyonunun 10 ppm'in altına düşürülebildiğini belirtmişlerdir.

Fosforik asit içindeki ağır metallerin giderilmesi amacıyla, sodyum sülfür ve hidrojen sülfürden başka maddeler de kullanılmıştır. Arseniğin giderilmesi için PH_3 [162], kurşunun giderilmesi için potasyum iyodür [163], veya sodyum klorür [164] kullanılması, arseniğin bakır yüzeyler üzerinde çöktürülerek tutulması [165], veya asite kalaysülfür ilavesiyle çöktürülen arseniğin, kalaysülfür yüzeyinde adsorblanarak tutulması da denenen yöntemlerdir [166].

2.3.3.4. Demir, Alüminyum ve Magnezyum İyonlarının Seçimli Olarak Çöktürülmesine Dayanan Yöntemler

Yaş yöntem fosforik asit içindeki demir, alüminyum ve magnezyum gibi metalik safsızlıkların giderilmesine ilişkin çalışmaların çoğu, asitin bekletilmesi sırasında meydana gelen sonradan çökmenin önlenmesi ile ilgili olarak yapılmıştır.

Hixon ve Miller [92], %20 H_3PO_4 içeren seyreltik bir fosforik asit çözeltisini, hacimce birkaç katı kadar buzlu asetik asitle muamele ederek içerdiği metalik safsızlıkları çöktürmüşlerdir.

Simpson ise [167], en az %50 H_3PO_4 içeren fosforik asitten demirin giderilmesi amacıyla, önce demiri ferro haline indirgeyip, daha sonra β -naftelensülfonik asit ilavesi ile çöktürerek ayırmayı denemiştir.

Basinski ve Sierocki [168], yaş yöntem fosforik asitin $350^{\circ}C$ civarında evapore edilmesi sonucunda, asit içindeki bütün anyonların ve organik safsızlıkların giderildiğini, ayrıca katyonların bir kısmının da çözünmeyen fosfatlara dönüşerek ayrıldığını belirtmişlerdir. Asit içinde kalan ağır metallerin, alkali metallerin, demir ve alüminyumun ise, aseton ya da etanolle asitten uzaklaştırılabileceğini belirtmişlerdir.

Shpunt ve arkadaşları [169], $MgO-P_2O_5-H_2SiF_6-H_2O$ sisteminin incelenmesi sonunda, seyreltik (%10-12) bir H_2SiF_6 çözeltisinin fosforik asite stokiyometrik oranlarda ilave edilmesiyle, iri kristalli ve kolay filtre edilebilen $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 'nun çöktürülerek, asitin içerdiği magnezyumun %93'ünün giderilebildiğini belirlemişlerdir.

Parks ve Randolph [170], %54 P_2O_5 içeren konsantre yaş yöntem fosforik asitin, amonyum sülfat gibi bir amonyum tuzu ile muamele edilmesi ve on gün kadar karıştırılarak oda sıcaklığında bekletilmesi sonunda, asit içindeki demirin kompleks alüminyum-demir fosfat bileşiği

halinde çöktüğünü ve asitin demir içeriğinin %2.25'ten %0.9'a kadar düşürülebildiğini belirtmişlerdir.

Akazawa ve Tanaka tarafından yapılan bir çalışmada ise [171], %27 P_2O_5 içeren fosforik asit, kahverengi kömürden elde edilen azotlu bir hümkik bileşiğinin %2'lik sulu çözeltisiyle 60°C'de, 15 dakika kadar karıştırıldıktan sonra, içine aktif kömür ilave edilip filtre edilmiştir. Çalışmada, bu yöntemle fosforik asitin içerdiği demirin %88.4'ünün giderilebildiği ve elde edilen asitin %0.078 Fe içerdiği belirtilmiştir.

Moore ve arkadaşları [172], %25-35 P_2O_5 içeren yaş yöntem fosforik asitten magnezyumun ayrılması için geliştirdikleri yöntemde, asitin 95°C sıcaklıkta %45-53 P_2O_5 değerine kadar konsantre edilmesi sırasında, $Al_2(SO_4)_3$ ve HF ilave edilerek Al_2O_3 ve F içeriklerinin ayarlanmasıyla, MgO- Al_2O_3 -F oranı yaklaşık 1:1.4:2 olan bir çökeltinin oluştuğunu belirlemişlerdir.

Beltz ve arkadaşlarının özel optik camların yapımında kullanılacak yüksek saflıkta bir fosforik asit üretmek amacıyla yaptıkları çalışmada [173], bir ön saflaştırma işleminden geçirilmiş olan ve %0.05 demir içeren fosforik asit (%52 P_2O_5), aseton, izopropanol veya su ile seyreltildikten sonra, sülfat iyonlarının baryum sülfat halinde çöktürülmesi için gereken miktardan daha fazla baryum karbonatla muamele edilmiş ve beş dakika karıştırılarak, filtre edilmiştir. Bu işlem sırasında, asit içindeki demirin de baryum sülfatla birlikte çökecek asitten ayrıldığı belirtilmiştir. Baryum iyonu fazlasının giderilmesi için bir katyon değiştiriciden geçirilen asitin %53 P_2O_5 , %0.003 Fe ve %0.001 SO_3 içerdiği belirlenmiştir.

Kabata ve arkadaşları [174], içerdiği F ve SO_3 bir ön işleme uzaklaştırılmış olan yaş yöntem fosforik asiti iki kademeli nötralizasyona tabi tutarak, ilk kademedede sodyum fosfatla yapılan nötralizasyonda pH:3.2-4.2 değerlerinde Fe^{+3} , Al^{+3} ve Ca^{+2} iyonlarını fosfatları halinde çöktürerek asitten ayırmışlardır. Filtrasyon sonucu elde edilen filtrat, ikinci kademedede sodyum hidroksit ile nötralize edilmiş ve bu kademedede elde edilen çökelti, ilk kademedede nötralizasyon için kullanılmıştır.

Voskresenskii ve arkadaşları [175], %40-43 P_2O_5 içeren fosforik asite $(NH_4)_2 SiF_6$ ilave ederek, asitin içerdiği magnezyumu $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ halinde çöktürmüşlerdir.

Krempff [176], yaş yöntem fosforik asite, içerdiği katyonik safsızlıklarla organik bir ortamda düşük çözünürlüklü bir bileşik oluşturabilen bir madde ilave ederek saflaştırmayı incelemiştir. Bunun için, %27.8 P_2O_5 ve %2.5 MgO içeren asiti, önce magnezyumu çöktürmek için gerekli stokiometrik miktarının iki katı kadar hidrofluorik asitle muamele etmiş, daha sonra asitin ağırlıkça iki katı kadar asetonla karıştırılması sonunda oluşan çökeltiyi ayırmıştır. Asetonun distillenmesinden sonra, %54 P_2O_5 değerine kadar konsantre edilen asitin magnezyum içeriği %0.15 MgO olmuştur.

Aynı araştırmacı [177], %52 P_2O_5 içeren fosforik asitin %95'lik sülfürik asit ve asetonla belirli oranlarda muamele edilmesiyle, magnezyumun %80'inin ve demirin %50'sinin giderilebildiğini ve elde edilen çökeltinin gübre olarak kullanılabileceğini belirtmiştir.

Williams ve Gerber [178], Mg^{+2} , Fe^{+3} ve Al^{+3} içeren yaş yöntem fosforik asitin, 80-100°C aralığındaki bir sıcaklıkta uygun basınç, süre ve konsantrasyon şartlarında ısıtılması ve bu işlem sırasında bir önceki kademedен elde edilen çökeltinin aşırı kristali olarak kullanılmasıyla, belirtilen safsızlıkların bir kısmının çöktürülerek giderilebileceğini belirtmişlerdir.

Mills tarafından yapılan bir çalışmada [179], %38-54 P_2O_5 içeren yaş yöntem fosforik asite, Ca/F mol oranı 1/2 olan bir bileşiğin ilave edilmesiyle, Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının çöktürülerek asitten ayrılmasının mümkün olduğu belirtilmiştir. Bu amaçla kullanılan bileşiğin, yaş yöntem fosforik asit üretimindeki atık sulara kireç taşı ilavesiyle hazırlanan CaF_2 çamuru olabileceği ve bu çamurun su ile hazırlanan bir süspansiyonunun asite ilave edilmesinden sonra, çökeltmenin kolaylaştırılması için fluokülan olarak poliakrilamid kullanılabileceği de belirtilmiştir. Bu işlemle, yaş yöntem fosforik asit içindeki MgO konsantrasyonunun %0.75'ten %0.15'e, Al_2O_3 konsantrasyonunun ise %2.04'ten %1.24'e düşürüldüğü belirtilmiştir.

Parks ve arkadaşları [180], yaş yöntem fosforik asit içindeki Mg ve Al konsantrasyonunun azaltılması için, fosforik asit üretiminde kalsiyum sülfatın filtrasyonla ayrılmasından hemen sonra, asite inorganik bir fluor bileşiği ilave edilerek, Al ve Mg'un fluorürleri halinde çöktürülmesini önermişlerdir.

Araştırmacılar diğer bir çalışmalarında [181], Al ve Mg'un fluorürleri halinde çöktürülerek uzaklaştırılması sırasında ortama belirli miktarda şap ilavesiyle, bileşimleri $MgAl_2F_8$ 'den $MgAlF_5$ 'e kadar değişen kristallerin asitten kolay ayrılabilir şekilde büyütülebildiğini belirlemişlerdir.

Yaş yöntem fosforik asitin demir içeriğinin azaltılması için R.E.Washington tarafından önerilen yöntem [182], asit içindeki Fe^{+3} iyonlarının, metalik silisyum ya da ferrosilikon ilavesiyle metalik demir haline indirgenmesine dayanmaktadır. Bu işlemle %30 P_2O_5 ve 9.0 g/l Fe^{+3} içeren fosforik asitin demir içeriği 0.2 g/l Fe^{+3} değerine kadar indirilmiştir.

Mather ve arkadaşları [183], yaş yöntem fosforik asitin, 70°C'nin altındaki sıcaklıklarda, bir alkali metal, toprak alkali metal ya da amonyumun ferri yada ferrosiyanür kompleksinden hazırlanan sulu çözeltilerle muamele edilmesiyle, filtrasyondan sonra demir içermeyen bir asit elde edildiğini belirtmişlerdir.

Berglund tarafından önerilen yöntem [186], asitin iki kademeli nötralizasyonu ile magnezyumun uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Nötralizasyon için sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, amonyum hidroksit veya bunların karışımı kullanılmış ve ilk kademede, kullanılan bazın katyonunun fosfora mol oranı 1.15-1.30 olacak şekilde baz ilave edilmiştir. Oluşan magnezyumlu çökeltilerin filtrasyonla ayrılmasından sonra ise, ikinci nötralizasyon kademesine başlamadan çözeltinin F/Mg ağırlık oranının 1.5:1.0-0.5:1.0 olacak şekilde ayarlanması gerektiği belirtilmiştir.

Sanchez [185], Hill prosesi ile üretilen fosforik asitin içindeki demirin hepsini üç değerlikli demire yükseltgeyerek uzaklaştırmak için, %26-29 P_2O_5 içeren fosforik asite bir yükseltgeyici, daha

sonra da bir potasyum bileşiği ilave ederek Al, Fe ve K fosfatlardan oluşan bir çökelti elde etmiştir. Bu prosesin, başlangıç asitteki $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ oranı 0.04'ten büyük ve asit içindeki demirin %15'inden fazlasının iki değerlikli olması durumunda kullanışlı olduğu belirtilmiştir.

Habashi ve arkadaşları [186], siyah renkli teknik fosforik asiti basınçlı bir reaktörde 180°C 'ye ısıtarak, $(\text{Na}, \text{Mg}) \text{Al} (\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısında bir bileşiği çöktürerek asitin Mg ve Al içeriklerini azaltmışlardır. Çöktürülen ralstonit kristallerinin, az miktarda Na_2SiF_6 ve $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ içerdiği, uranyum ve vanadyumun ise çözeltide kaldığı belirtilmiştir.

Bauman tarafından yapılan benzer bir çalışmada da [187], %35-45 P_2O_5 içeren yaş yöntem fosforik asitin içindeki magnezyum ve diğer iyonik safsızlıklar, silisyumun H_2SiF_6 halinde buharla sıyrılarak uzaklaştırılması sırasında, asitin konsantrasyonun sabit tutulması amacıyla su ilave edilmesiyle ve ralstonit yapısında çöken katının asitten ayrılmasıyla giderilmişlerdir.

Michalski ve Srinivasan [188], yaş yöntem fosforik asit içindeki Al, Mg, Fe ve diğer safsızlıkların giderilmesi amacıyla önce asiti kısmen amonyakla muamele etmişler ve daha sonra fluorür iyonu içeren HF gibi bir madde ile muamele ederek, çöken amonyum fluorosilikatı ve Al ve Mg içeren ralstoniti asitten ayırmışlardır. Bu işlemle, asitin demir içeriği %0.89'dan %0.0433'e, alüminyum içeriği %0.495'den %0.099'a, magnezyum içeriği ise %0.275'den %0.0461'e indirilmiştir.

BÖLÜM 3. SEÇİLEN YÖNTEM VE TEORİK ESASLARI

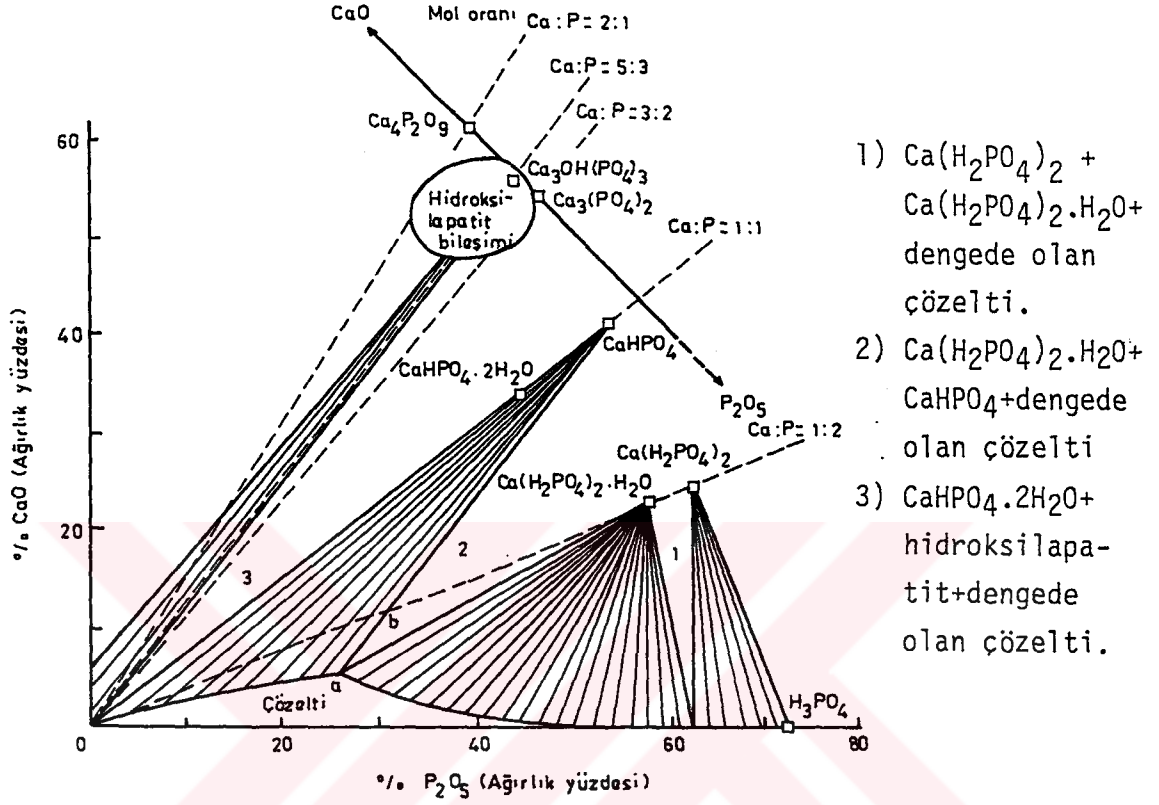
3.1. $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ Sisteminin incelenmesi [189-195]

Fosfat kayasından veya fosforik asitten fosfatlı gübrelerin ve diğer endüstriyel amaçlı kalsiyum ortofosfatların üretiminde, fosforik asit ve kalsiyum ortofosfat bileşikleri arasındaki dengeye ilişkin, ayrıntılı bilgilere gerek duyulmasının sonucu olarak, $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ sistemi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu sistem hakkındaki ilk önemli çalışmalar Henry Bassett [189] tarafından yapılmış ve elde edilen veriler hem araştırmacının kendisi, hem de diğer araştırmacılar tarafından genişletilmiştir [190, 191].

$\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde beş tane ayrı yapıda kalsiyum ortofosfat bileşiğinin varlığı belirlenmiştir. Bu bileşikler 1) Susuz monokalsiyum fosfat, 2) Monokalsiyum fosfat monohidrat, 3) Susuz dikalsiyum fosfat, 4) Dikalsiyum fosfat dihidrat ve 5) Hidroksilapatittir. Bu son bileşik, genellikle $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ genelleştirilmiş formülü ile gösterilmekte olup, değişik bileşimli yapıları temsil etmektedir. Sistemde bu bileşiklerden farklı yapıda olan başka birtakım bileşiklerin varlığı hakkında da görüşler ileri sürülmüş, ancak daha sonra bu bileşiklerin değişik bileşimlere sahip olan hidroksilapatitler olduğu anlaşılmıştır. Örneğin, trikalsiyum fosfat olarak bilinen bileşiğin, Ca/P mol oranı $3/2$ olan bir hidroksilapatit olduğu, aynı şekilde Ca/P mol oranı $4/3$ olan ve oktakalsiyum fosfat olarak isimlendirilen bileşiğin de bir hidroksilapatit olduğu belirlenmiştir.

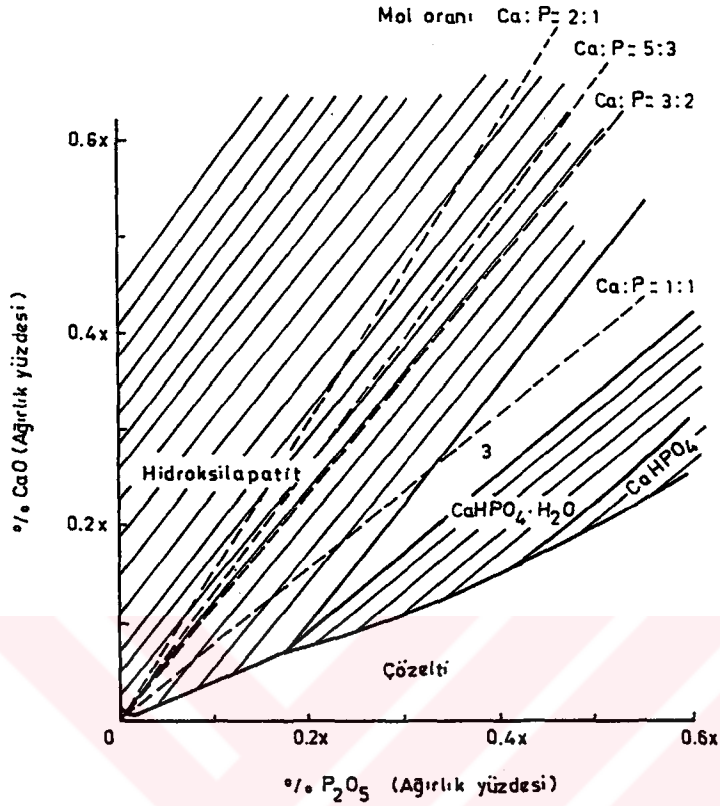
Kalsiyum ortofosfatların 25°C 'deki faz diyagramının orijine yakın bölgesini büyütülmüş olarak veren Şekil 3-2'den görüldüğü gibi, dikalsiyum fosfat dihidrat 25°C 'de çok düşük çözünürlük değerleri göstermekte, hidroksilapatit yapısındaki bileşikler ise hemen hemen hiç çözünmemektedir. 25°C 'deki faz diyagramının tamamının verildiği Şekil 3-1'e göre ise, bütün sistemde en yüksek çözünürlük değerine sahip olan çözelti asidik bölgede yer almaktadır ve monokalsiyum

fosfat monohidrat katı fazı ile susuz dikalsiyum fosfat katı fazlarıyla dengede olan çözelti bileşimine karşılık gelmektedir.

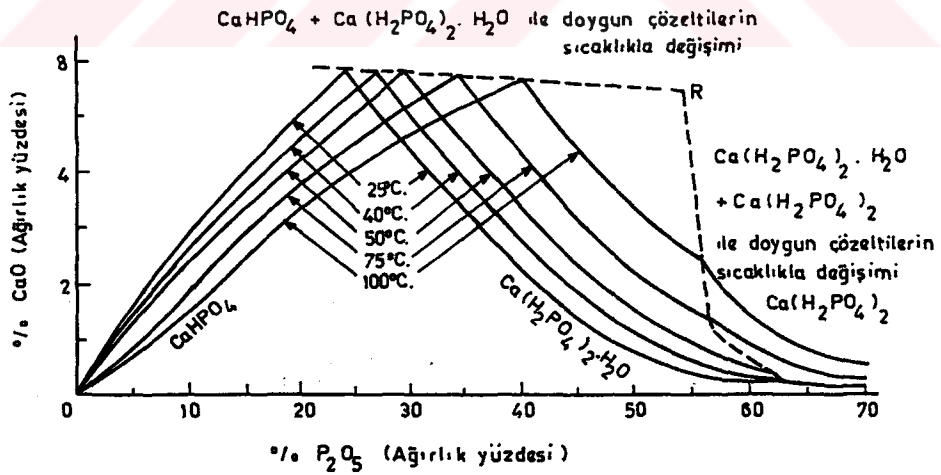


Şekil 3-1 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ Sistemi (25°C) [192].

Susuz monokalsiyum fosfat, monokalsiyum fosfat monohidrat ve susuz dikalsiyum fosfat katı fazlarıyla dengede olan çözelti bileşimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak verildiği Şekil 3-3'den, monokalsiyum fosfat monohidrat ve susuz monokalsiyum fosfatın çözünürlüklerinin sıcaklıkla arttığı, susuz dikalsiyum fosfatın çözünürlüğünün ise sıcaklıkla ters orantılı olduğu görülmektedir. Şekil 3-3'de ikili katı fazlarla dengede olan çözeltilerin fosfor ve kalsiyum konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi de gösterilmiştir. Susuz dikalsiyum fosfat ve monokalsiyum fosfat monohidrat ikili katı fazlarıyla dengede olan çözeltilerin fosfor konsantrasyonları sıcaklıkla artarken, kalsiyum konsantrasyonlarında çok az azalma olmaktadır. Monokalsiyum fosfat monohidrat ve susuz monokalsiyum fosfat ikili katı fazlarıyla dengede olan çözeltilerde ise, kalsiyum konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi fosfor konsantrasyonundaki değişimden daha büyüktür.



Şekil 3-2 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ Sistemi (25°C) [192].



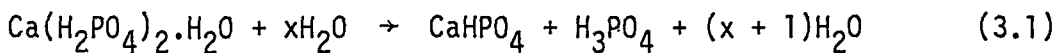
Şekil 3-3 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ Sistemi (25° , 40° , 50.7° , 75° , 100°C) [192].

Şekil 3-3'de gösterilen ikili katı fazlarla dengede olan çözeltilerin, değişik sıcaklıklardaki bileşimlerini gösteren noktalardan geçen eğrilerin uzantılarının kesişim noktası 160°C olarak belirlenmiştir [192]. Elmore ve Farr [190], bu sıcaklığı 165°C , Bassett ise

[189], 153°C olarak belirlemişlerdir. Şekil 3-3'e göre, 160°C'ye karşılık gelen bu noktada susuz monokalsiyum fosfat, susuz dikalsiyum fosfat, monokalsiyum fosfat monohidrat katı fazlarıyla, %5.2 CaO ve %54.5 P₂O₅ içeren bir çözelti ve su buharının dengesi söz konusudur.

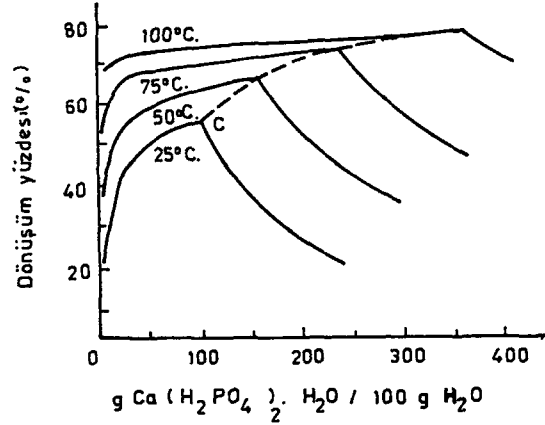
Bassett, kalsiyum ortofosfatların faz diyagramında yukarıda belirtilen noktadan başka, ayrıca iki tane beşli noktanın daha yer aldığını belirtmiştir. Susuz dikalsiyum fosfat, dikalsiyum fosfat dihidrat ve hidroksilapatit katı fazlarıyla, %0.05 CaO ve %0.14 P₂O₅ içeren çözelti ve su buharının dengede olduğu ilk noktaya karşı gelen sıcaklığın 36°C olduğu, bu sıcaklıktan daha yüksek olan sıcaklıklarda faz diyagramında dikalsiyum fosfat dihidrat katı fazının görülmediği belirtilmiştir. Ancak bu dönüşüm sıcaklığı, 45°C'ye kadar da verilmektedir [195]. Diğer beşli noktada ise, monokalsiyum fosfat monohidrat, susuz dikalsiyum fosfat ve dikalsiyum fosfat dihidrat katı fazlarıyla, doymuş çözelti ve su buharı arasında bir denge söz konusudur. Bu noktaya karşı gelen sıcaklık, Bassett tarafından 20°C civarında verilmiş, ancak daha sonra yapılan çalışmalarda bu noktanın muhtemelen daha düşük bir sıcaklıkta olduğu belirtilmiştir. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda da, faz diyagramında susuz dikalsiyum fosfatın yer almadığı görülmüştür [192].

Monokalsiyum fosfat ve dikalsiyum fosfat suda inkongruent olarak çözünen bileşiklerdir. Şekil 3-1'de verilen kalsiyum ortofosfatların faz diyagramından görüldüğü gibi, susuz monokalsiyum fosfata, Ca/P mol oranı 1/2 olan hat üzerinde su ilave edildiğinde, önce tuzun bir kısmı monohidrat haline dönüşmekte ve bu iki tuzun bir karışımı elde edilmektedir. Susuz monokalsiyum fosfatın tamamının monohidrata dönüşmesinden sonra, su ilavesine devam edildiğinde,



reaksiyonuna göre dikalsiyum fosfat oluşmakta ve reaksiyon denge durumuna kadar devam etmektedir. Şekil 3-1'de b ile gösterilen noktada, monokalsiyum fosfat monohidratın hepsi dikalsiyum fosfata dönüşmekte ve çözelti asidik hale gelmektedir. Bu noktadan sonra, daha fazla su ilave edilmesi dikalsiyum fosfat katı fazının azalmasına ye

çözeltinin yeniden daha bazik hale geçmesine neden olmaktadır. 3.1 eşitliğindeki reaksiyona göre, monokalsiyum fosfat monohidratın dikalsiyum fosfata dönüşüm yüzdeleri, Şekil 3-4'de değişen sıcaklıklar için verilmektedir.



Şekil 3-4 Monokalsiyum Fosfat Monohidratın Susuz Kalsiyum Fosfata Dönüşüm Yüzdeleri [190].

Şekil 3-4'de, kesikli çizginin sağ tarafında kalan eğriler monokalsiyum fosfat monohidrat ve susuz dikalsiyum fosfat karışımlarını, sol tarafında kalan eğriler ise sadece susuz dikalsiyum fosfatın varlığını göstermektedir.

Dikalsiyum fosfat, suda çözünmesi sırasında serbest fosforik asit ile hidroksilapatit yapısındaki bir bileşiğe dönüşmektedir. Ancak, hidroksilapatit yapısındaki bileşiklerin değişik bileşimlere sahip olması nedeniyle, bu bileşikler için genel bir formül yazılamamaktadır. Ayrıca, faz diyagramının bazik özellik gösteren sol bölgesinde yer alan kristal yapıları bileşiklerin çözünürlüklerinin hemen hemen hiç olmaması nedeniyle, bu bölge tam olarak belirlenememiştir. Bunların sonucu olarak da, dikalsiyum fosfatın suda çözünmesi sırasında meydana gelen reaksiyon için, 3.1'e benzer bir eşitlik ve Şekil 3-4'dekine benzer bir dönüşüm diyagramı verilememektedir.

Dikalsiyum fosfat dihidratın dehidrasyonu birkaç farklı şekilde gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalar, su buharı ve eser miktardaki asitin, dikalsiyum fosfat dihidratın dehidrasyonunu kuvvetli bir şekilde katalizlediğini göstermiştir. Vakum altında, 110°C sıcaklıkta

uzun süre bekletilen dikalsiyum fosfat dihidrat, kristal suyunu kaybetmemekte, fakat sisteme çok az miktardaki nemli havanın girişinden hemen sonra ise bozunma başlamaktadır. Vol'fkovich ve Urusov, dikalsiyum fosfat dihidratla temas halinde bulunan gaz fazı içindeki su buharının kısmi basıncına bağlı olarak, dehidrasyonun üç farklı şekilde gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Buna göre, gaz fazı içindeki su buharının kısmi basıncı 25-100 mm Hg arasında olduğu zaman, dehidrasyon üç basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar, 100-110°C, 127-142°C ve 172-175°C aralıklarına karşı gelmektedir. Su buharının kısmi basıncının 125-220 mm Hg aralığında olması durumunda, dehidrasyon tek basamakta ve 68-69°C'de gerçekleşmektedir. Daha yüksek kısmi su buharı basınçlarında, dehidrasyonun yine 68-69°C'de ve tek basamakta, ara bir sıvı fazın oluşumu ile gerçekleştiği belirtilmiştir [192].

3.2. Kalsiyum Ortofosfatların Üretimi

3.2.1. Monokalsiyum Fosfat Üretimi

Esas olarak iki temel yönteme dayanan monokalsiyum fosfat üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri, fosfat kayası, süperfosfat, fosforik asit ve kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit veya kalsiyum karbonat gibi bir kalsiyum bileşiğidir. Üretim yöntemlerinin ilki, yukarıda belirtilen başlangıç maddelerinden uygun bir şekilde hazırlanan doymuş monokalsiyum fosfat çözeltisinin, kaynama noktası civarındaki sıcaklıklarda buharlaştırılmasıyla kristalizasyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde, buharlaştırma sırasında oluşan kristaller belli bir boyuta ulaştıktan sonra, kristalizasyonu ilerletmek ve kristallerin büyümesini sağlamak için, karışım bir soğutucuya gönderilmektedir. Elde edilen monokalsiyum fosfat monohidrat kristalleri, asidik yapıda olan ana çözeltiden santrifüjlenerek veya diğer uygun bir yöntemle ayrılarak, ana çözelti prosese geri gönderilmektedir. Kristallerin üstünde kalan ana çözeltinin giderilmesi için yapılan yıkama işleminden sonra, kalan az miktardaki serbest asitin nötralizasyonu için, kristaller çok az miktarda kireçle karıştırılmakta ve kurutulmaktadır [195].

Serbest fosforik asit ve dikalsiyum fosfat konsantrasyonları düşük olan monokalsiyum fosfat kristalleri üretimi için Milligan tarafından önerilen yöntem [196], içinde konsantre fosforik asit bulunan bir reaktöre, konsantre fosforik asit ve kirecin aynı anda ve eşdeğer miktarlarda beslenmesine, daha sonra reaksiyon karışımının soğutularak kristallerin büyütülmesine dayanmaktadır.

Heninger [197], fosforik asitle reaksiyona sokulan kireç üstüne, sistemde devrettirilen ve serbest fosforik asit içeren ana çözeltiyi ilave ettikten sonra, çözeltiyi vakumda buharlaştırarak %30-40 monokalsiyum fosfat ve %10-12 serbest fosforik asit içeren bir süspansiyon elde etmiştir. Araştırmacı, 93°C'ye kadar ısıtılan karışımın soğutulmasıyla, ana çözeltiden kolay ayrılabilen monokalsiyum fosfat kristallerinin elde edilebildiğini belirtmiştir. Benzer yöntem Gafarova ve arkadaşları tarafından da önerilmiştir [198]. Bu çalışmada nötralizasyon için CaCO_3 kullanılmıştır.

Ralph Miller tarafından yapılan bir çalışmada [199], fosfat kayası sistemde devrettirilen ve monokalsiyum fosfatça doymuş olan çözeltide, 100°C sıcaklıkta çözündürülmüş ve çözünmeyen katı maddelerin ayrılmasından sonra ele geçen, %40 P_2O_5 içeren çözelti 25°C'ye soğutularak monokalsiyum fosfat monohidrat kristalleri elde edilmiştir.

Yaş yöntem fosforik asitten, saf monokalsiyum fosfat kristalleri elde etmek için Saeman tarafından önerilen yöntem [200], safsızlıkları da içeren bir monokalsiyum fosfat çözeltisi içinde, kristallerin kontrollü bir şekilde büyütülmesine ve böylece safsızlıklardan kolay bir şekilde ayrılarak, yüksek saflıkta bir ürün elde edilmesine olanak sağlaması açısından oldukça ilginçtir. Bu çalışmada, yaş yöntem fosforik asite, safsızlıklarla sistemden ayrılan P_2O_5 miktarı da dikkate alınarak, çözeltideki $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ mol oranı 1:1 olacak şekilde, monokalsiyum fosfattan daha bazik bir kalsiyum bileşiği ilave edilmektedir. Elde edilen monokalsiyum fosfat çözeltisi türbülent süspansiyon şartlarında kristallendirilerek, boyutları 0.5 mm'ye ulaşan, iri monokalsiyum fosfat monohidrat kristalleri elde edildiği ileri sürülmektedir. Bu büyük boyutlu kristallerin sedimentasyon hızlarının, çözünmüş haldeki safsızlıkları da içeren ana çözeltide süspansiyon halinde bulunan küçük boyutlu katı safsızlıkların sedimentasyon hızlarından

çok büyük olması, kristallerin ana çözelti ve safsızlıklardan hidrolik olarak, kolay bir şekilde ayrılmasına olanak vermiştir.

Ignatova ve Sokolovski tarafından gıda endüstrisinde kullanılabilecek kalitede monokalsiyum fosfat monohidrat üretimi için önerilen yöntem de [201], prensip olarak ilk yönteme dayanmaktadır. Bu çalışmada, kristalizasyondan elde edilen ana çözelti ve %53 H_3PO_4 içeren fosforik asitten hazırlanan bir karışıma, apatit ilave edilerek kaynama noktasında 1.5 saat süre ile apatitin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra, karışım $75^{\circ}C$ 'ye soğutulurak monokalsiyum fosfat monohidrat kristallendirilmiş, kristaller ana çözeltiden ayrıldıktan sonra, asit fazlası nötrale edilerek kurutulmuştur. Benzer bir yöntem Cochran tarafından [202], çözme işlemi $85-105^{\circ}C$ 'lerde yapılacak şekilde önerilmiştir.

Pozin ve arkadaşları [203], fluoru giderilmiş olan fosforik asitin kalsiyum karbonatla nötrale edilmesiyle monokalsiyum fosfat üretiminde, nötralizasyonun %30'unun apatit konsantrasyonlarının kullanılmasıyla gerçekleştirilmesini önermişlerdir.

Monokalsiyum fosfat üretimi için uygulanan ikinci yöntem, uygun bir şekilde hazırlanan doymuş monokalsiyum fosfat çözeltilerinin, püskürtmeli kurutucularda kurutulmasına dayanmaktadır. Bu yöntemde elde edilen monokalsiyum fosfat kristalleri, küçük boyutlu küresel partiküllerden oluşmaktadır. Genellikle, gıda endüstrisinde maya olarak kullanılacak monokalsiyum fosfatın üretilmesi için kullanılan bu yöntemde, ürünün kekleşme eğiliminin azaltılması için nem içeriğinin %0.5'den az olması arzu edilmektedir. Bu nedenle, püskürtmeli kurutucudan çıkan ürünün sıcaklığının $85^{\circ}C$ olarak ayarlanması gerekmektedir [195].

Yapışkan olmayan ve %1'den az serbest fosforik asit içeren, küresel şekilli monokalsiyum fosfat üretimi için yapılan bir çalışmada, karıştırılmalı bir kap içindeki konsantrasyon fosforik asite, kireç sütü ilave edilerek bir süspansiyon elde edilmiştir. Bu süspansiyonun, ılık hava akımı içine püskürtülerek kurutulması sonucu istenen özellikte bir ürün elde edildiği belirtilmiştir [204].

Edging ve arkadaşları [205], %80'lik konsantre fosforik asite, reaksiyon karışımının sıcaklığı 150-180°C aralığında kalacak şekilde, katı halde kalsiyum hidroksit ilave etmişlerdir. 30.7 kcal/mol olan reaksiyon ısısı, fosforik asitten gelen suyun buharlaşmasını, böylece kuru ve akıcı yapıda bir susuz monokalsiyum fosfat elde edilmesini sağlamaktadır. Susuz monokalsiyum fosfatın, monokalsiyum fosfat monohidrata dönüştürülmesi için, reaksiyon karışımını yeterli miktarda su ile karıştırılarak püskürtmeli kurutucuya beslenmiş ve 50-85°C aralığındaki sıcaklıklarda, 15-30 dakika içinde dönüşüm tamamlanmıştır.

Susuz monokalsiyum fosfat, maya olarak kullanılmak üzere, üstleri ince koruyucu bir tabaka ile kaplanmış küçük kristaller halinde üretilmektedir. Bu işlem, katı haldeki kuru kirecin konsantre fosforik asite, karıştırmalı bir reaktörde ilave edilmesiyle gerçekleşir. Üretim sırasında sıcaklığın, monokalsiyum fosfat monohidrat oluşumunu önleyecek kadar yüksek, pirofosfat oluşumunu önleyecek kadar da düşük bir değerde tutulması gerekmektedir. Bu nedenle de 140°C civarında çalışılmaktadır. Elde edilen küçük boyutlu, susuz monokalsiyum fosfat kristalleri, her partikül üzerinde koruyucu bir tabakanın oluşumunu sağlamak üzere, uygun bir kimyasal madde ile muamele edilerek ısıtılmaktadır [195].

Kekleşmeyen, stabil susuz monokalsiyum fosfat üretimi amacıyla yapılan çalışmaların çoğu, kristal yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluşturulmasına ilişkindir. Knox ve Crudup [206], susuz monokalsiyum fosfatın stabilizasyonu için, potasyum, sodyum, alüminyum ve kalsiyum ortofosfatlardan oluşan camsı yapıda koruyucu bir tabakanın oluşturulmasını incelemişlerdir. Hubbard ve Metcalf ise [207], susuz monokalsiyum fosfatın üretimi sırasında veya üretim sonunda, karışıma %1-2 kadar alüminyum fosfat ilave edip ısıtarak, partikül yüzeyinde alüminyum ve kalsiyum polifosfatlardan oluşan koruyucu bir tabaka oluşturulmasını önermişlerdir. Russell ve Lowell tarafından yapılan çalışmada [208], susuz monokalsiyum fosfata %0.75-1.25 kadar kalsiyum polifosfat ilave edilmesiyle, kekleşmenin önleneyeceği ve akıcılığın artacağı belirlenmiştir.

3.2.2. Dikalsiyum Fosfat Üretimi

Dikalsiyum fosfat dihidrat, seyreltik bir fosforik asit çözeltisine, yine seyreltik bir kalsiyum hidroksit süspansiyonun ilave edilmesiyle üretilir. Üretim sırasında, özellikle kalsiyum hidroksitin reaktöre beslendiği noktada aşırı kalsiyum konsantrasyonunun önlenmesi için iyi bir karıştırma gereklidir. Ayrıca, dikalsiyum fosfatın dihidrat yapısında elde edilmesi için de sıcaklığın 45°C'nin altında tutulması gereklidir. Üretimde kalsiyum hidroksit yerine kalsiyum karbonat kullanılması da mümkündür. Ancak, bu durumda ürünün karbonat içeriğinin düşürülmesi zorlaşmaktadır. Bu nedenle, karbonat içeriği yeterince düşük olan dikalsiyum fosfat dihidrat üretimi için, nötralizasyon için kullanılan bazik kalsiyum bileşiğinin en az %10-20'si kadar kısmının hidroksit halinde olması gerekmektedir [195].

Curtis tarafından yapılan bir çalışmada [209], fosforik asitin nötralizasyonu için kullanılan kireç taşı önce boyutlarına göre iki sınıfa ayrılmıştır. İri tanelerden oluşan fraksiyon ve konsantrasyonu en az %65 olan fosforik asit reaksiyona sokularak monokalsiyum fosfat oluşturulmuştur. İnce tanelerden elde edilen fraksiyon ise, sonuçta elde edilecek dikalsiyum fosfatın hidrasyonu için yeterli miktarda su ile karıştırılarak bir süspansiyon hazırlanmış ve bu süspansiyonun ilk kademedede elde edilen monokalsiyum fosfatla reaksiyonu sonucu, dikalsiyum fosfat dihidrat elde edilmiştir.

Dellemagne ve Melon [210], seyreltik fosforik asit çözeltilerinin kalsiyum hidroksitle nötralizasyonunda, önce monokalsiyum fosfat ve trikalsiyum fosfattan oluşan bir karışımın meydana geldiğini, daha sonra bu maddeler arasındaki reaksiyonla da dikalsiyum fosfat dihidratın oluştuğunu belirtmişlerdir.

Yem endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılacak dikalsiyum fosfat dihidrat üretimi için yapılan bir çalışmada, ağırlıkça %84-85 H_3PO_4 içeren fosforik asit, ağırlıkça %50'si 60 μ 'dan küçük olan kireç taşına karıştırılarak ilave edilmiştir. Elde edilen karışımın,

40-80°C aralığındaki sıcaklıklarda, 6-48 saat kadar karıştırılarak bekletilmesi sırasında, içinden 30-80°C'lerde sıcak hava geçirilmiştir. Böylece havanın, karışımdan çıkan karbondioksitin yerine geçerek kekleşmeyi önlemesi sağlanmıştır [21].

Dikalsiyum fosfat dihidrat üretimi için Cremer ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [212], saf fosforik asit ve doğal kalsiyum karbonattan hazırlanan sulu bir süspansiyon, Ca/P oranı 0.2-0.57 olacak şekilde karıştırılmış ve karışım 0-60°C aralığındaki bir sıcaklıkta tutulmuştur. Reaktiflerin besleme hızları ayarlanarak köpük oluşumunun önlenmesi sağlanmış ve karbondioksit çıkışının tamamlanmasından sonra karışım ve bir kalsiyum hidroksit veya sodyum hidroksit çözeltisi, 20-45°C'ler arasındaki bir sıcaklıkta çalışan reaktöre alınarak pH'nın 2.5'dan 6-8 değerlerine kadar çıkması sağlanmıştır.

Cremer ve Holz tarafından yapılan diğer bir çalışmada [213], saf ve beyaz bir dikalsiyum fosfat üretimi için, başlangıç maddesi olarak %85'lik saf fosforik asit ve saf olmayan kalsiyum hidroksit kullanılmıştır. Çalışmada önce, saf olmayan sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispersiyonları, amonyum, amin ya da hidrazin tuzlarının varlığında çözündürülmüş, çözünmeyen bileşikler filtrasyonla ayrılmıştır. Bu çözeltinin berraklaştırılmak için aktif kömürle muamele edilmesinden sonra, tekrar filtrasyonla ayrılan berrak çözeltiden karbondioksit gazı geçirilmiş, pH:4-8 aralığında kalsiyum karbonat çöktürülerek çözeltiden ayrılmış ve yıkanmıştır. Elde edilen kalsiyum karbonat, 2-5 katı kadar su ile karıştırılarak bir süspansiyon hazırlanmış ve bu süspansiyona seyreltik fosforik asit ilave edilerek pH: 2-4.5 aralığında dikalsiyum fosfat elde edilmiştir. Bu işlemin 10-50°C sıcaklık aralığında yapılmasıyla dikalsiyum fosfatın dihidrat yapısında elde edileceği, sıcaklığın 70-90°C aralığında olması halinde ise susuz dikalsiyum fosfat elde edileceği belirtilmiştir.

Stabilize edilmemiş olan dikalsiyum fosfat dihidrat düşük sıcaklıklarda depolanmadığı takdirde, kristal suyunu kaybederek kısmen monokalsiyum fosfat ve hidroksilapatite dönüşmekte ve sertleşme eğilimi göstermektedir. Önceleri önerilen stabilizasyon yöntemlerinin çoğu, dikalsiyum fosfat dihidratın, üretimden sonra belirli stabilizörlerle muamele edilmesine dayanmaktaydı. Bu konuda daha sonra yapılan

çalışmalarda, stabilizörlerin, üretim sırasında uygun bir kademede ilave edilmesiyle stabilizasyonun daha iyi olduğu belirlenmiştir [195].

Stabil yapıda dikalsiyum fosfat dihidrat üretimi için Moss ve Schilb tarafından yapılan bir çalışmada [214], paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktör içindeki %23 P_2O_5 içeren fosforik asit çözeltisine, %8.7 CaO içeren bir kalsiyum hidroksit süspansiyonu yavaş yavaş ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında, reaktörün çevresindeki soğutucu ceket vasıtasıyla sıcaklık 40-45°C'lerde tutulmuş ve karışımın asiditesi sürekli olarak kontrol edilmiştir. Asidite, 0.015-0.03 meq/ml değerine ulaştığında, kalsiyum hidroksit beslemesine son verilerek, %0.5-2 kadar sodyum pirofosfat ilavesi ile stabilizasyon sağlanmıştır. Araştırmacılar, stabilizör olarak magnezyum fosfat kullanılması halinde bu maddenin, üretimden sonra kristallere ilave edilebileceğini belirtmişlerdir.

Nelson [215], %10-40 P_2O_5 içeren fosforik asite pirofosforik asit veya bu asitin fosforik asit içinde en az %1 kadar çözünebilen bir tuzunu ilave ederek, asitin ağırlıkça %1-6 kadar pirofosfat iyonu içermesini sağlamıştır. Daha sonra, stabilizör içeren bu fosforik asit çözeltisini, kalsiyum oksit ya da kalsiyum hidroksitle, 10-50°C aralığındaki bir sıcaklıkta nötraliye ederek, stabil yapıda dikalsiyum fosfat dihidrat üretmiştir.

Harnisch ve Cremer tarafından stabil yapıda dikalsiyum fosfat dihidrat üretimi için geliştirilen sürekli yöntemde [216], fosforik asite %35 kalsiyum içeren bir kalsiyum hidroksit ya da kalsiyum karbonat süspansiyonu ilave edilerek, karıştırılmaktadır. işlem sırasında, sıcaklık 45°C'nin altında, pH ise 2-5 aralığında olacak şekilde kontrol edilmiştir. Araştırmacılar, elde edilen kristallerin boyutlarının pH'a bağlı olduğunu ve pH'ın artmasıyla kristal boyutunun küçüldüğünü belirtmişlerdir. Birinci reaktörde elde edilen karışım, ikinci bir reaktöre alınmış, burada yeniden kireç ilavesi ile pH artırılmaya devam edilmiş ve pH'ın 5 olduğu anda karışıma %0.6-0.8 kadar pirofosfat ilavesiyle stabilizasyon sağlanmıştır. İkinci reaktörde pH=7 değerine çıkarılarak dikalsiyum fosfat dihidrat üretilmiştir.

Yine Harnisch ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada [217], stabilizasyonun daha iyi olması için, stabilizörün üretim

sırasında %0.8 ve ürün elde edildikten sonra da öğütölme sırasında %0.4 kadar ilave edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Stabil yapıda ve ağırlıkça %40-70 kadarı 40 μ m'den büyük olan, beyaz dikalsiyum fosfat dihidratın üretildiği bir çalışmada, fosforik asit ve süspansiyon yoğunluğu 1.46'dan bir kalsiyum karbonat süspansiyonu, pH:2.4-2.6 aralığında olacak şekilde reaksiyona sokulmuş, reaksiyonun tamamlanmasından sonra dikalsiyum fosfat üretimi için gereken toplam kalsiyumun geri kalan miktarı, %35'lik kalsiyum klorür ya da kalsiyum nitrat çözeltisi halinde ilave edilmiştir. Bu çalışmada da pH=8.2-8.6 değerine kadar çıkmakta, ancak pH'ın 5 olduğu anda karışıma sodyum silikat veya magnezyum pirofosfat gibi bir stabilizörün ilave edilmesiyle, elde edilecek dihidrat formundaki kristallerin stabilizasyonu sağlanmaktadır [218].

Susuz dikalsiyum fosfat üretimi, seyreltik fosforik asitin kireçle nötralizasyonunun 70°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilmesiyle ya da dikalsiyum fosfat dihidratın dehidratasyonu ile yapılmaktadır. Dikalsiyum fosfat dihidratın dehidratasyonu iki ayrı şekilde uygulanabilmektedir. Bunlar, dikalsiyum fosfat dihidrat kristallerini içeren sulu süspansiyonların 90°C sıcaklığa ısıtılmasıyla ya da katı haldeki dihidratın, 180-200°C'lerdeki sıcak hava akımı içinde ısıtılmasıyla uygulanan dehidratasyon işlemleridir [195].

Moss ve Schilb [214], dikalsiyum fosfat dihidrat üretimi için yaptıkları çalışmada, elde edilen dihidratın dehidratasyonunu da inceleyerek, uygun koşulları belirlemişlerdir. Bu amaçla, dikalsiyum fosfat dihidrat, 2-38 μ m aralığında olacak şekilde öğütüldükten sonra, hava giriş sıcaklığı 260-538°C aralığında olan püskürtmeli kurutucuda dehidratasyon sağlanmıştır. Araştırmacılar, dikalsiyum fosfat dihidratın önce 75°C'deki bir fırında otuz saat, daha sonra 300°C'de yarım saat bekletilmesiyle de dehidratasyonun sağlandığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada, susuz dikalsiyum fosfat üretiminin, fosforik asit ve kirecin 70°C'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonuyla yapılması yerine, dihidratın dehidratasyonu ile gerçekleştirilmesinin, elde edilen ürünün daha az aşındırıcı özellik göstermesine neden olduğu belirtilmiştir.

Svanoe [219], spesifik gravitesi 1.15-1.30 olan asidik bir kalsiyum fosfat çözeltisine, kalsiyum karbonat ve fosforik asitten oluşan bir karışımı ilave ederek, $P_2O_5:CaO$ mol oranı 0.5 olan doygun bir çözelti hazırlamış ve bu doygun çözeltiyi 75-100°C'ye ısıtarak, boyutları 10 μm 'den daha büyük olan dikalsiyum fosfat kristalleri elde etmiştir. Kristallerin ayrılmasından ele geçen çözelti ise sisteme geri gönderilmiştir.

Zusser ve Belokon [220], susuz dikalsiyum fosfat üretmek için, fluor içermeyen %50-54 H_3PO_4 konsantrasyonlarındaki fosforik asit ile öğütülmüş kireçtaşıını 80-85°C sıcaklıklarda, şiddetli bir şekilde karıştırarak üç dakika süreyle reaksiyona sokmuşlardır. Daha sonra, bu karışımı döner fırına alarak, bir saat içinde reaksiyonun tamamlanmasını sağlamışlardır.

Fosfor üretimi için kullanılacak kalsiyum ortofosfatların üretiminde, elde edilecek ürünün saflığı ve fiziksel özellikleri önemli faktörlerdir. Fosfor üretimi için kullanılacak susuz dikalsiyum fosfatın üretimi için uygulanan yöntem, genel olarak, saf kalsiyum klorür ile diamonyum fosfatın 45°C veya daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonu sonunda üretilen dikalsiyum fosfat dihidratın dehidratasyonuna dayanmaktadır. Bu konuda Bruce ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [221], saflaştırılmış diamonyum fosfat çözeltisi, saf kalsiyum klorür çözeltisine ilave edilerek, pH=6.7-7.0 değerlerine kadar çıkarılmıştır. 18-20°C sıcaklıkta gerçekleştirilen bu reaksiyondan sonra, elde edilen dikalsiyum fosfat dihidrat kristalleri filtrasyonla ana çözeltiden ayrılmış ve yıkanmıştır. Daha sonra, kristaller pH'ı 3.5 olan bir süspansiyon elde etmek üzere seyreltik bir fosforik asit çözeltisi ile karıştırılmış ve süspansiyonun sıcaklığı 3°C/dakika hızla artırılarak 95°C'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta beş dakika bekletilen karışım filtre edilerek kristaller ana çözeltiden ayrılmış, yıkanmış ve 100-120°C'de kurutulmuştur. Bu şekilde elde edilen susuz dikalsiyum fosfat kristallerinin boyutlarının 8-8.5 μm olduğu belirtilmiştir.

Panos ve Angel [222], %85 H_3PO_4 içeren fosforik asitin %97 CaO içeren kireçle reaksiyonu sırasında açığa çıkan buharların bir hava akımı ile ortamdan uzaklaştırılmasının, susuz dikalsiyum fosfatın toz halinde elde edilmesine olanak sağladığını belirlemişlerdir.

Grams [223], Skauli ve Isaksen [224], fosforik asitin 70°C'nin üstündeki sıcaklıklarda kalsiyum karbonatla gerçekleştirilen reaksiyonu sırasında, susuz dikalsiyum fosfatın doğrudan doğruya çözelti içinde oluşturulmasını incelerken, Griffith ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [225], seyreltik fosforik asit çözeltisine, Ca/PO_4 oranı 1/1 ve $\text{pH} > 5$ oluncaya kadar bir kireç süspansiyonu ilave edilmiştir. Bu çalışmada önce dikalsiyum fosfat dihidratın oluşumu için sıcaklık yeterince düşük tutulmuş, daha sonra karışım 85-100°C'ye ısıtılarak, dihidratın süspansiyon içinde dehidratasyonu sağlanmış ve boyutları 12-13 μm olan susuz dikalsiyum fosfat kristalleri elde edilmiştir.

Yem endüstrisinde, gıda ya da ilaç üretiminde kullanılabilecek kalitede saf dikalsiyum fosfat üretiminde, genellikle ısıl yöntemle üretilen saf fosforik asit kullanılmaktadır. Yaş yöntem fosforik asit, içerdiği safsızlıklar nedeniyle, saf kalsiyum fosfatların üretiminde pratik olarak kullanılmamakta ve bu asitin tek kademede nötralizasyonu ile üretilen dikalsiyum fosfat, sadece gübre olarak kullanılabilecek kalitede olmaktadır. Yaş yöntem fosforik asitten, saf dikalsiyum fosfat üretimi için yapılan çalışmalar, genellikle iki kademeli nötralizasyona dayanmaktadır. Bu proseslerde, yaş yöntem fosforik asit önce belirli bir pH değerine kadar nötralize edilerek, gübre olarak kullanılabilecek kalitede bir ürün çöktürülmekte, daha sonra yapılan nötralizasyonla da yem endüstrisi için uygun kalitede dikalsiyum fosfat elde edilmektedir.

Perelman ve Nikanova [226], yaş yöntem fosforik asiti $\text{pH}=2-4$ değerlerine kadar kalsiyum hidroksitle nötralize ederek, demir ve alüminyum fosfatları halinde, fluoru ise kalsiyum fluorür halinde çöktürerek ayırmışlardır. Araştırmacılar, bu kademede elde ettikleri çözeltinin tekrar nötralize edilmesiyle, yem endüstrisi için uygun kalitede dikalsiyum fosfat elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Knight tarafından yapılan benzer bir çalışmada da [227], ilk nötralizasyon kademesinin $\text{pH}=3.1$ değerine kadar yapılması sonucu, fluorun büyük bir kısmının çöktürülerek ayrılabilirdiği, daha sonra nötralizasyonun $\text{pH}=6.5$ değerine kadar devam ettirilmesiyle, fluor içeriği %0.08'den düşük olan bir dikalsiyum fosfat üretilbildiği belirtilmektedir. İki kademeli nötralizasyona dayanan benzer yöntemler, Atkin [228], Jin Sung

[229], Dimitrievski ve arkadaşları [230] tarafından da ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kozak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [231], yaş yöntem fosforik asitten kalsiyum karbonatla nötralizasyon sonucu dikalsiyum fosfat üretiminde, asitin içerdiği demir ve alüminyum nedeniyle, reaksiyon karışımının çok kıvamlı bir yapıya dönüştüğü, bu nedenle sürekli prosesin mümkün olmadığı belirtilmiştir.

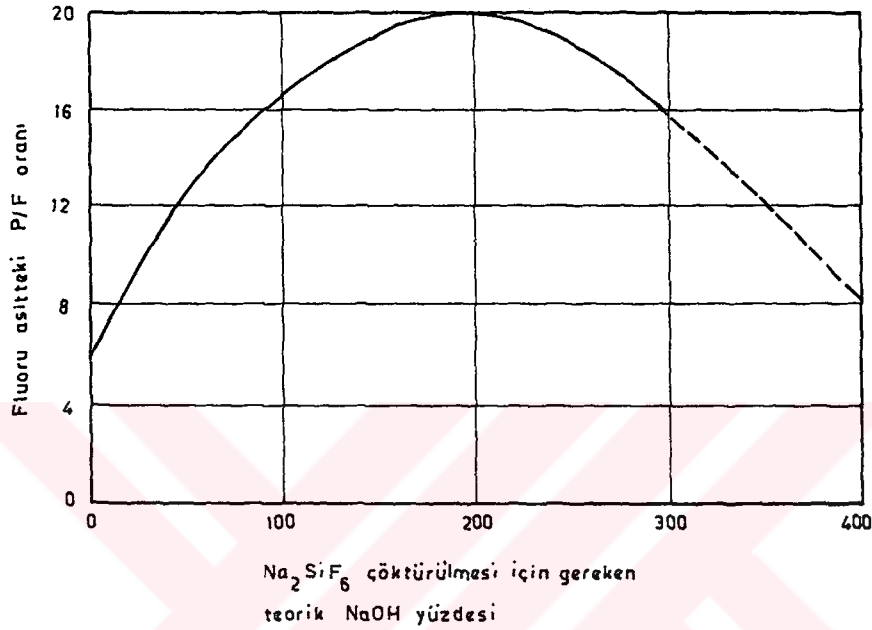
Dikalsiyum fosfat üretiminden önce yaş yöntem fosforik asitin flor içeriğinin uygun bir yöntemle azaltılması, yem endüstrisi için uygun bir ürün elde etmek için sıkça önerilen bir yoldur. Ancak, distilasyon ya da kimyasal çöktürmeye dayanan bu yöntemlerin özel sistemler gerektirmesi veya fosfor kaybına neden olması, saf dikalsiyum fosfat üretiminde yaş yöntem asitin, ısıl yöntemle elde edilen saf fosforik asitin yerini almasını ekonomik olarak olanaksızlaştırmaktadır.

Yem endüstrisinde kullanılacak dikalsiyum fosfatın elementel P/F oranının, 100'den az olmaması, tercihen 200 civarında olması gerekmektedir. Flor içeren asidik fosfat çözeltilerinin, sodyum ya da potasyum klorür gibi bir alkali metal tuzu ile muamele edilmesi, çözeltinin elementel P/F oranını en fazla 50'ye kadar çıkarabilmektedir. Alkali metal iyonlarının aşırısının ilave edilmesi ise, daha fazla çözünebilen alkali metal-fluorür bileşikleri oluşturarak, bu oranın daha fazla düşmesine neden olmaktadır [232].

Ionescu ve arkadaşları [233], %47-53 P_2O_5 ve %0.5-1.0 kadar flor içeren fosforik asiti diatomitle karıştırarak, florun hepsinin SiF_6^{2-} haline dönüşmesini sağlamışlardır. Daha sonra çözeltiye sodyum karbonat veya trisodyum fosfat ilavesi ile, flor, sodyumfluorosilikat halinde çöktürülmüştür. Fluorosilikatın kolay çökmesini sağlamak amacıyla, karışıma poliakrilamid ilave edilerek 40-50°C'de bekletilip, filtre edilmiştir. Filtrasyondan ele geçen fluoru giderilmiş çözelti bir kalsiyum karbonat tabakası üzerine püskürtülüp, %90 dikalsiyum fosfat ve %10 monokalsiyum fosfat içeren bir ürün elde edilmiştir.

Yaş yöntem fosforik asite sodyum hidroksit ilavesiyle florun sodyum fluorosilikat halinde çöktürülerek giderilmesi, elementel P/F

oranının en fazla 20'ye çıkmasını sağlamaktadır. Bu değer, Şekil 3-5'-den görülebileceği gibi, gereken teorik sodyum iyonu miktarının %200'-ünün kullanılması durumunda elde edilmektedir. Daha fazla sodyum hidroksit ilavesi ise, P/F oranının, 15'den daha düşük değerler almasına neden olmaktadır.

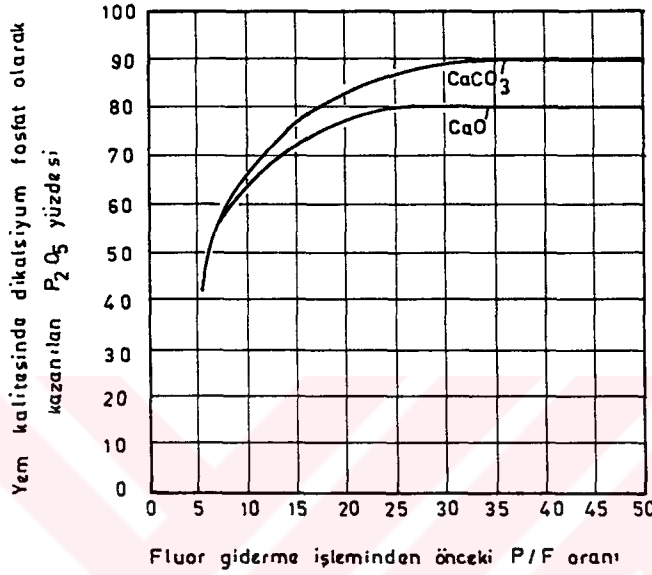


Şekil 3-5 NaOH ilavesiyle Fosforik Asitten Fluor Giderilmesi [234].

Saf dikalsiyum fosfat üretiminde kullanılacak yaş yöntem fosforik asitin fluor içeriğinin, sodyum bileşiklerinin kullanılmasıyla istenen değerlere düşürülebilmesi nedeniyle, bu amaç için kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit ya da kalsiyum karbonat gibi bazik bir kalsiyum bileşiğinin kullanılması düşünülmüştür. Belirtilen kalsiyum bileşikleri, asit içindeki fluorla birlikte, demir ve alüminyum gibi safsızlıklarla da reaksiyona girerek, fluor bakımından zengin olan bir çökelti oluşturmaktadır. Ancak, fosforik asitin iki kademeli nötralizasyonu ile saf dikalsiyum fosfat üretimi amacıyla kullanılan bu işlemde, önemli miktarda P_2O_5 kaybı söz konusudur. Fluorun giderilmesi için bu yöntemin kullanılmasından önce, yaş yöntem fosforik asitin P/F oranının diğer uygun bir yöntemle 25-50 arasında bir değere ayarlanmasıyla, söz konusu P_2O_5 kayıplarının azaltılabileceği belirlenmiştir.

Şekil 3-6'da görüldüğü gibi, fluoru ön bir işlemle giderilmemiş ve P/F oranı 6 olan yaş yöntem fosforik asit, bir kalsiyum bileşiği

ile nötrale edildiği zaman, asitin P_2O_5 içeriğinin %55'den fazlası bu ilk fluorca zengin çökelti ile birlikte kaybolmaktadır. Buna karşılık, asitin P/F oranının önceden 15 civarına ayarlanmasıyla, P_2O_5 'in %70'inden fazlası asit içinde kalmakta ve bunun saf dikalsiyum fosfat halinde çöktürülmesi mümkün olmaktadır [234].



Şekil 3-6 Fosforik Asite Kalsiyum Bileşikleri ilavesiyle Fluor Giderilmesinde Başlangıç P/F Oranının P_2O_5 Verimine Etkisi [234].

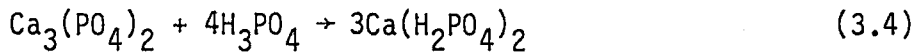
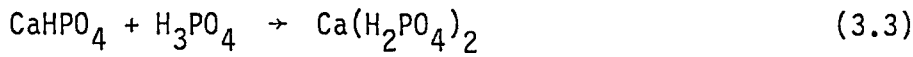
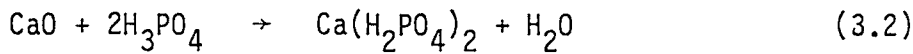
Yaş yöntem fosforik asitten, fluor, demir, alüminyum gibi safsızlıkları içermeyen bir dikalsiyum fosfatın üretilmesi için önerilen diğer bir yöntemde [235], ara ürün olarak ürefosfat çöktürülmektedir. Yaş yöntem fosforik asitin, üre/ H_3PO_4 oranı 1/1 olacak şekilde üreyle reaksiyona sokulması sonucu, asitteki safsızlıkların hemen hemen hiçbirini içermeyen üre fosfatın selektif olarak çöktürülmesi mümkündür. Ana çözeltiden ayrılan saf üre fosfat kristalleri, suda çözündürülüp, Ca^{+2}/PO_4^{-3} oranı 1/1 olacak şekilde bir kalsiyum tuzuyla muamele edildiğinde, fluor içeriği %0.05 seviyesinde olan dikalsiyum fosfat elde edilmektedir.

3.3. Seçilen Yöntemin Genel Çerçevesi

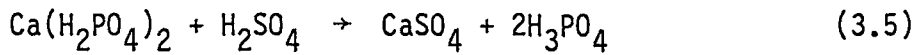
Fosforik asitin gübre dışındaki en önemli kullanım alanları, dikalsiyum fosfat (CaHPO_4 veya $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olarak) ve sodyum tripolifosfat ($\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_8$) üretimidir. Bu üretimlerde, ya saf fosforik asit kullanılması, ya da asitin üretim sırasında temizlenmesi gereklidir. Fosforik asitin bir diğer kullanım alanı da gıda endüstrisidir. Bu endüstride kullanılan asitin de saf olması gerekmektedir.

Bu çalışma, yaş yöntemle üretilen ve çözünmüş halde ya da askıdaki organik ve inorganik maddeleri safsızlık olarak içeren fosforik asitin, gübre dışındaki teknik amaçlarla kullanılmak üzere saflaştırılması amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla seçilen yöntem, oldukça saflaştırılmış yapıdaki ortofosforik asit ve dikalsiyum fosfat üretimi için Saeman [200] tarafından geliştirilen yöntemin, uygun bir şekilde modifiye edilmesine dayanmaktadır. Aşağıdaki reaksiyon denklemleri, Saeman tarafından önerilen yöntemi kısaca ifade etmektedir.

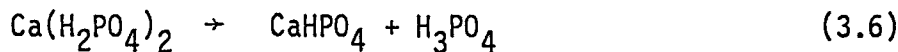
Kısmi nötralizasyon ile monokalsiyum fosfat üretimi:



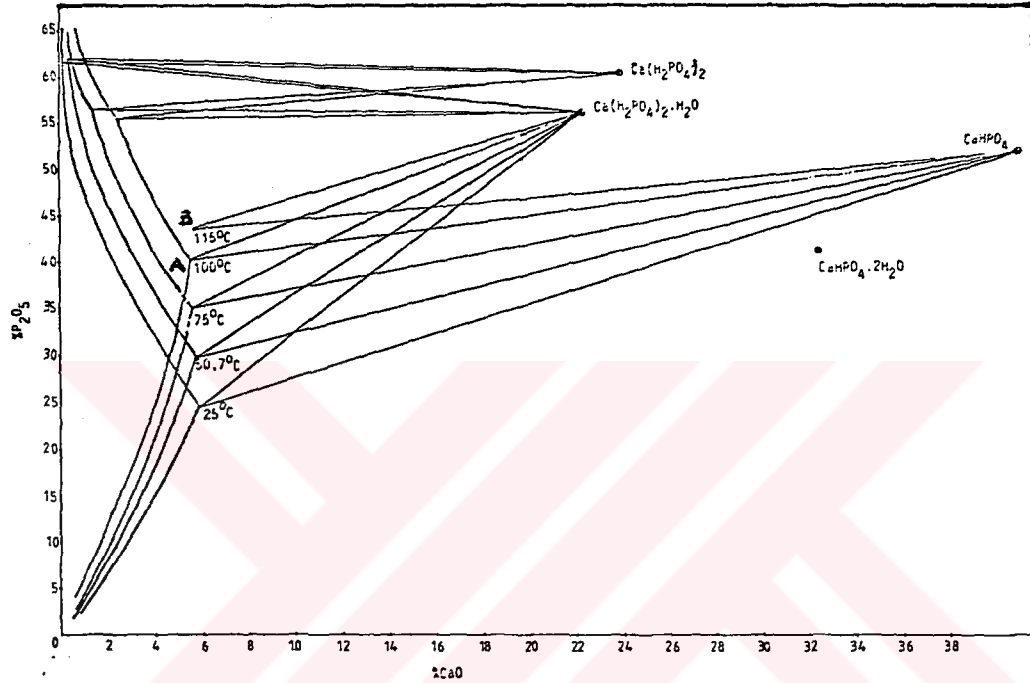
Monokalsiyum fosfatın fosforik asite dönüştürülmesi:



Monokalsiyum fosfatın termal dekompozisyonu:



Şekil 3-7'de verilen ve $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin denge izotermle-
rini gösteren diyagramın kullanılmasıyla monokalsiyum fosfat monohid-
rat ve dikalsiyum fosfat üretimi için çeşitli yöntemler önerilebilir.



Şekil 3-7 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ Sistemi Denge İzotermi [236].

Bu yöntemler:

- Sıcakta (100 veya 115°C'de), fosforik asite kireç (veya eşdeğer bir kalsiyum tuzu) ilave edilerek, monokalsiyum fosfat monohidrat ve susuz dikalsiyum fosfatça doygun (A veya B bileşiminde) bir çözelti hazırlanması. Bu çözeltinin ortam sıcaklığına soğutulmasıyla, monokalsiyum fosfat monohidratın kristallendirilerek, çöken safsızlıkların kristallerden hidrolik olarak ayrılması (Saeman Yöntemi) ve arta kalan çözeltiye, yeniden kireç ilave edilerek dikalsiyum fosfatın çöktürülmesidir.
- Sıcakta yukarıdakine benzer şekilde hazırlanan iki tuzca doygun çözeltiden çöken safsızlıkların, sıcakta filtrasyonla ayrılıp, elde

edilen berrak çözeltinin soğutulmasıyla saf monokalsiyum fosfat monohidratın kristallendirilmesi ve artakalan çözeltiye yine kireç ilave edilerek dikalsiyum fosfatın çöktürülmesidir.

- c) Kireçle ön çöktürmesi yapılarak kısmen saflaştırılan çözeltinin filtre edilmesinden sonra, ortam sıcaklığında veya biraz daha yüksek sıcaklıklarda kireçle muamele edilmesiyle, monokalsiyum fosfat monohidratın doğrudan reaksiyonla kristallendirilmesidir. Bu yöntemde de arta kalan çözeltideki fosfat değerlerinin kazanılması, diğer yöntemlerde olduğu gibi ek kireç ilavesiyle dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi şeklinde yapılmaktadır.

Tüm bu yöntemlerde safsızlıkları içeren çamur yüksek miktarda P_2O_5 içerdiğinden, gübre üretiminde kullanılabilecek, monokalsiyum fosfat monohidrat tuzu ise, ya sülfürik asitle reaksiyona sokularak (3.5) reaksiyonuna göre fosforik asite, ya da (3.6) reaksiyonuna göre dekompozisyonla dikalsiyum fosfata ve fosforik asitçe zengin bir çözeltiye dönüştürülecektir. Bu son durumda elde edilen fosforik asitçe zengin çözeltinin, içerdiği kalsiyumun giderilmesi için sülfürik asitle muamele edilerek, çöken kalsiyum sülfatın ayrılması ile saf fosforik asit haline dönüştürülmesi mümkündür.

Nötralizasyon reaktifi olarak kalsiyum karbonat, kalsiyum hidroksit veya kalsiyum oksitten herhangi birinin kullanılması mümkünse de, kalsiyum karbonatın aşırı köpürme yapması nedeniyle kullanılması zorlaşmaktadır. Kalsiyum oksit kullanılması durumunda, su girdisi olmadığı için, kalsiyum hidroksite oranla verimin artacağı belirgin olacaktır. Birlikte, kristal-çözelti süspansiyonunun yüksek katı içerikli olması halinde, reaktörden çekilmesi ve ayrılmasının güçleşeceği gözönüne alınmalıdır.

Bu çalışmanın temel amacı,

- a) Yaş yöntem fosforik asitin kireçle ön nötralizasyonu sırasında safsızlıkların davranışlarının incelenmesi ve mümkün olan en saf monokalsiyum fosfat üretimi için gerekli reaksiyon şartlarının belirlenmesi.

- b) Saf monokalsiyum fosfat üretiminin maksimum verimle gerçekleştirilebilmesi için, kristalizasyon üzerine sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve bu kademedeki safsızlıkların davranışının belirlenmesi.
- c) Monokalsiyum fosfat çözeltisinden dikalsiyum fosfat üretimi için ön saflaştırma kademesinin incelenmesi ve P_2O_5 kayıplarının minimize edilmesi
- d) Dikalsiyum fosfat üretimi
- e) Elde edilen sonuçlara göre, monokalsiyum fosfat ve dikalsiyum fosfat üretimi için uygun yöntemin geliştirilmesidir.

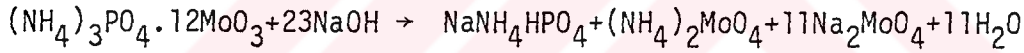
Kalsiyum fosfatlardan fosforik asit üretimi endüstriyel olarak çok iyi belirlendiği için, monokalsiyum fosfat ve dikalsiyum fosfattan saf fosforik asit üretimi ayrıca incelenmemiştir.

BÖLÜM 4. ANALİTİK YÖNTEMLER

4.1. Kullanılan Analitik Yöntemler

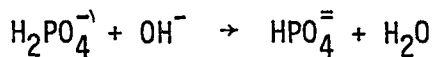
P_2O_5 Analizi: Deneylerde kullanılan yaş yöntem fosforik asitin ve çevrimin çeşitli kademelerinde elde edilen kalsiyum ortofosfatlar ve bunların doymuş çözeltilerinden oluşan numunelerin P_2O_5 analizleri için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar, amonyum fosfomolibdat yöntemi ve pH titrasyonu yöntemidir.

Amonyum Fosfomolibdat Yöntemi: Bu yöntem, çözeltide ortofosfat iyonu halinde bulunan P_2O_5 'in, amonyum fosfomolibdat kompleksi $((NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3)$ şeklinde çöktürülmesinden sonra, sarı renkteki bu çökeltinin,



reaksiyonuna göre, 0.324 N NaOH çözeltisi ile titre edilmesine dayanmaktadır. Titrasyonda, kompleksin çözünmesi için gereken sodyum hidroksit çözeltisinin 5-8 ml fazlası ilave edilmekte, daha sonra bu fazlalık 0.324 N HNO_3 çözeltisi ile geri titre edilerek reaksiyona giren sodyum hidroksit miktarı hassas olarak belirlenmektedir.

pH Titrasyonu Yöntemi: Çözünebilen fosfat tuzlarının rutin analizleri için hızlı bir yöntem olarak çok kullanılan bu yöntem, fosfor içeren asitlerin moleküler ağırlıklarına ve oksidasyon kademelerine bağlı olmaksızın her fosfor atomuna karşılık bir tane kuvvetli asidik hidrojen atomu içermelerine dayanmaktadır. Fosforu ortafosfat halinde içeren numunelerden hazırlanan çözeltiler, içerdikleri katyonların uzaklaştırılması için hidrojen formundaki bir katyon değiştirici reçineden geçirildikten sonra, cam elektrotlu bir pH metrede, primer ve sekonder fosfatların oluşumuna karşılık gelen pH=4.6-9.2 aralığında,



reaksiyonuna göre, sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmektedir. İyon değıştiriciden geçirilen numunelerin P_2O_5 konsantrasyonları, önce çözeltinin pH'ının sodyum hidroksit çözeltisiyle 9.2'ye ayarlanıp, sonra standart hidroklorik asit çözeltisiyle pH=4.6'ya kadar titre edilmesiyle de belirlenebilir [237].

CaO Analizi: Kalsiyum ortofosfat katı fazları ve bunların doygün çözeltilerinden oluşan deney numunelerinin CaO konsantrasyonları, kalsiyum iyonlarının amonyaklı çözeltilerde amonyum oksalat ilavesiyle kalsiyum oksalat halinde çöktürölmesi ve bu çökeltilinin sülfürik asit ilavesiyle çözölmesinden sonra



reaksiyonuna göre, standart $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilmesiyle belirlenmiştir. Ancak, deneylerde kullanılan ham fosforik asitlerdeki CaO konsantrasyonları çok düşük olduğundan bu yöntem uygulanamamış, bunun yerine bu asitlerden hazırlanan analiz numunelerinin uygun miktarları bir katyon değıştirici reçineden geçirilmiş, daha sonra reçine tarafından tutulan Ca^{+2} ve diğer katyonlar hidroklorik asit çözeltisi ile geri alınmıştır. Bu asidik çözeltiler kuruluğa kadar buharlaştırılıp, asit giderildikten sonra su ile çözölmüş ve önce amonyak ilavesiyle demir ve alüminyum iyonları çöktürölerek ayrılmıştır. Demir ve alüminyumu giderilmiş olan bu çözeltilerdeki kalsiyum ise EDTA çözeltisi ile kompleksometrik titrasyon yapılarak belirlenmiştir [237].

Fluor Analizi: Fluor analizi için kullanılan yöntemde, numuneler öncelikle perklorik asit (veya sülfürik asit) ve kuvars tozu varlığında su buharı distilasyonuna tabi tutularak, fluor hekzafluorosilik asit halinde 135°C'de distillenmiştir. Hekzafluorosilik asit halinde distillenen fluor, fluorür spesifik elektrodu kullanılarak potansiyometrik titrasyon yöntemiyle ya da direkt potansiyometrik yöntemle belirlenmiştir.

Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi: Bu yöntemde, yaklaşık olarak 50-100 ml'lik hacimlerde 1-100 mg aralığında olacak şekilde fluorür içeren analiz numunelerinin pH'ları 4.5-5 civarına ayarlandıktan sonra, %50-70 kadar etanol içerecek şekilde etanol ilave edilmiş ve 0.005-0.1 M $La(NO_3)_3$ çözeltisi ile dijital bir pH/mV

metrede titre edilerek titrasyon eğrileri çizilip, fluorür konsantrasyonları belirlenmiştir.

Direkt Potansiyometrik Yöntem: Bu yöntemde, öncelikle standart fluorür çözeltileri hazırlanarak bunların elektrot potansiyelleri pH/mV metrede ölçülmekte ve yarı logaritmik bir kağıtta elektrot potansiyelleri lineer ekseninde, standartların fluorür konsantrasyonları logaritmik ekseninde yer alacak şekilde kalibrasyon eğrisi çizilmektedir. Ancak, yüksek konsantrasyonlardaki farklı elektrolit çözeltilerinde fluorür spesifik elektrodun sabitinin değişmesi nedeniyle ve fluorür iyonlarıyla stabil kompleksler oluşturarak ölçümlerde hatalara neden olan çeşitli iyonların (Fe, Al gibi) etkisini ortadan kaldırmak için, hem standart çözeltilere hem de numunelere toplam iyonik gücü ayarlayan tampon çözelti (TISAB) eşit hacimlerde ilave edildikten sonra, elektrot potansiyeli ölçümleri yapılmaktadır [238].

Sülfat Analizi: Sülfat konsantrasyonlarının belirlenmesinde, %0.005 veya daha fazla SO_3 içeren numunelerde hassas sonuçlar veren, gravimetrik BaSO_4 yöntemi uygulanmıştır [237].

Krom, Vanadyum, Demir ve Alüminyum Analizleri: Bu elementlerin analizleri için Perkin Elmer 3030 Modeli atomik absorpsiyon cihazı kullanılmış, krom analizlerinde hava + asetilen gaz karışımıyla ve 357.9 nm dalga boyunda, vanadyum analizlerinde N_2O + asetilen gaz karışımıyla ve 318.4 nm dalga boyunda, demir analizlerinde hava + asetilen gaz karışımıyla ve 248.3 nm dalga boyunda, alüminyum analizlerinde ise N_2O + asetilen gaz karışımıyla ve 309.3 nm dalga boyunda çalışılmıştır [239].

4.2. Hammaddenin Karakterizasyonu

Hammadde olarak kahverengi-siyah renkli konsantre fosforik asit kullanılmıştır. Endüstride sadece gübre amaçlı kullanımı olan bu asitin, Bölüm 4.1.'de verilen analitik yöntemlere göre belirlenen kimyasal analiz sonuçları Tablo 4-1'de verilmiştir.

Tablo 4-1 Kullanılan Yaş Yöntem Fosforik Asitin Bileşimi

Bileşen	Bileşim (%)
P ₂ O ₅	54.50
CaO	0.01
MgO	0.72
F	0.14
Al ₂ O ₃	0.13
Fe ₂ O ₃	0.43
Cr	0.036
V	0.052
SO ₃	2.90
Askıdaki katı madde	0.09

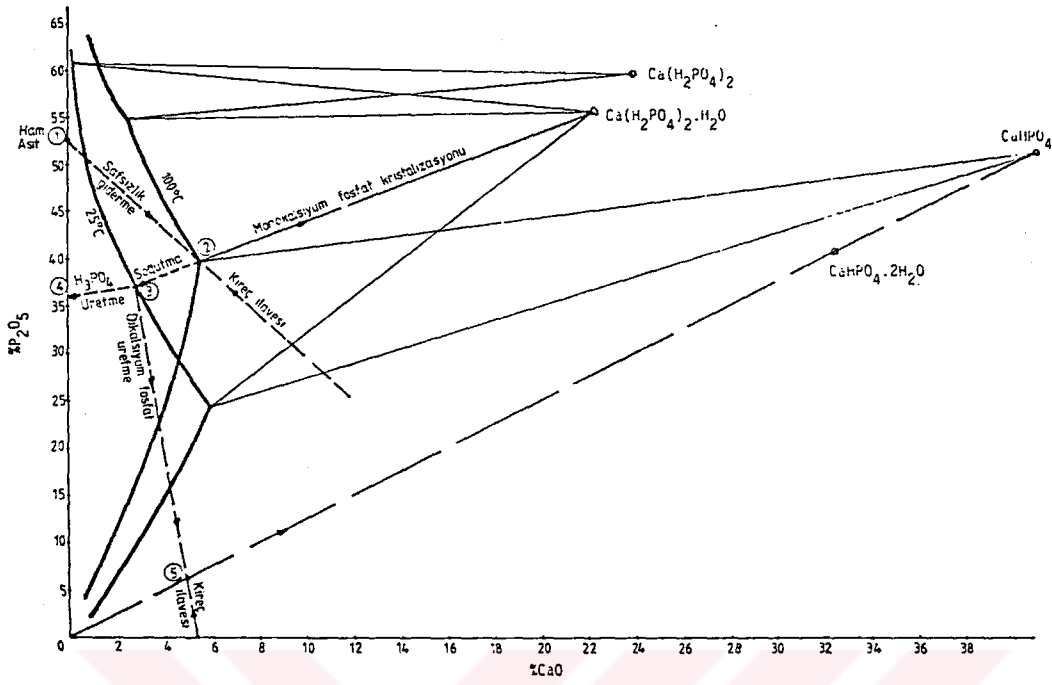
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Yaş Yöntem Fosforik Asitten Sıcakta Safsızlık Giderme İşlemin- den Sonra Soğutmayla Monokalsiyum Fosfat Üretimi

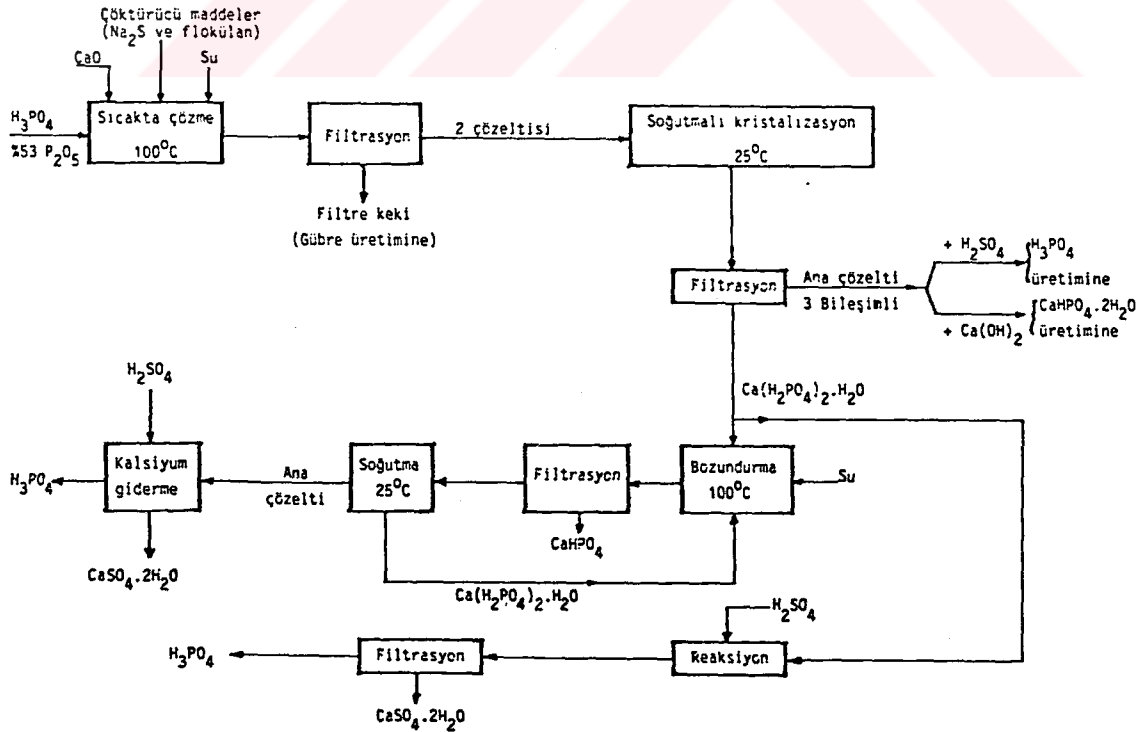
Temelde Saeman Prosesine [200] benzeyen bu yöntem, belirtilen yöntemden sadece safsızlıkların ayrılması yönünden farklıdır. Şekil 5-1, yöntemin temelini, $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde göstermektedir. Buna göre, ham konsantre fosforik asit (1 noktası), CaO veya Ca(OH)_2 ilavesi ile kısmen nötralle edilerek 100°C 'de doymuş hale getirilecek (2 noktası) ve oluşan çökeltiler sıcakta filtrasyonla ayrılacaktır. Bileşimi (2.) noktasına karşı gelen çözeltinin ortam sıcaklığına soğutulmasıyla, saf $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallenerek, çözünebilir safsızlıkları içeren çözeltiden (3 noktası) filtrasyonla ayrılacaktır. (3) bileşimli çözeltiden, ya sülfürik asitle reaksiyona sokulup içerdiği kalsiyum giderilerek nispeten saf fosforik asit elde edilecek, ya da kireç ilavesiyle dikalsiyum fosfat çöktürülecektir. Üretilen monokalsiyum fosfat monohidrat tuzu ise, ya sülfürik asit etkisi ile saf fosforik asit haline dönüştürülecek, ya da sıcakta su ile bozundurularak saf dikalsiyum fosfat çökeltilisi ve fosforik asit çözeltisi elde edilecektir. Şekil 5-2'de bu yöntemin akım diyagramı görülmektedir.

Yapılan deneylerde, sabit miktarlarda yaş yöntem fosforik asite, değişen miktarlarda su ve kalsiyum oksit ilave edilerek, reaksiyon sonunda oluşan safsızlıkları taşıyan filtre keki miktarları, sıcak doymuş çözelti bileşimleri ve bu çözeltiden kristallendirilen monokalsiyum fosfat monohidrat miktarları belirlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 5-1'de verilmiştir.

Tablo 5-1'deki sonuçlar, ilk bakışta safsızlıkları içeren filtre kekinin miktarının, ortama ilave edilen su miktarına bağlı olup, kireç miktarından hemen hemen bağımsız olduğunu düşündürmektedir. Kullanılan kireç miktarının oluşan filtre kekinin miktarı üzerinde etkin olması, ya $\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 'ı çöktürmek için gereken teorik kireç



Şekil 5-1 Yaş Yöntem Fosforik Asitten Sıcakta Safsızlık Giderme, Soğutma ile $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Yönteminin Yürüyüşü.



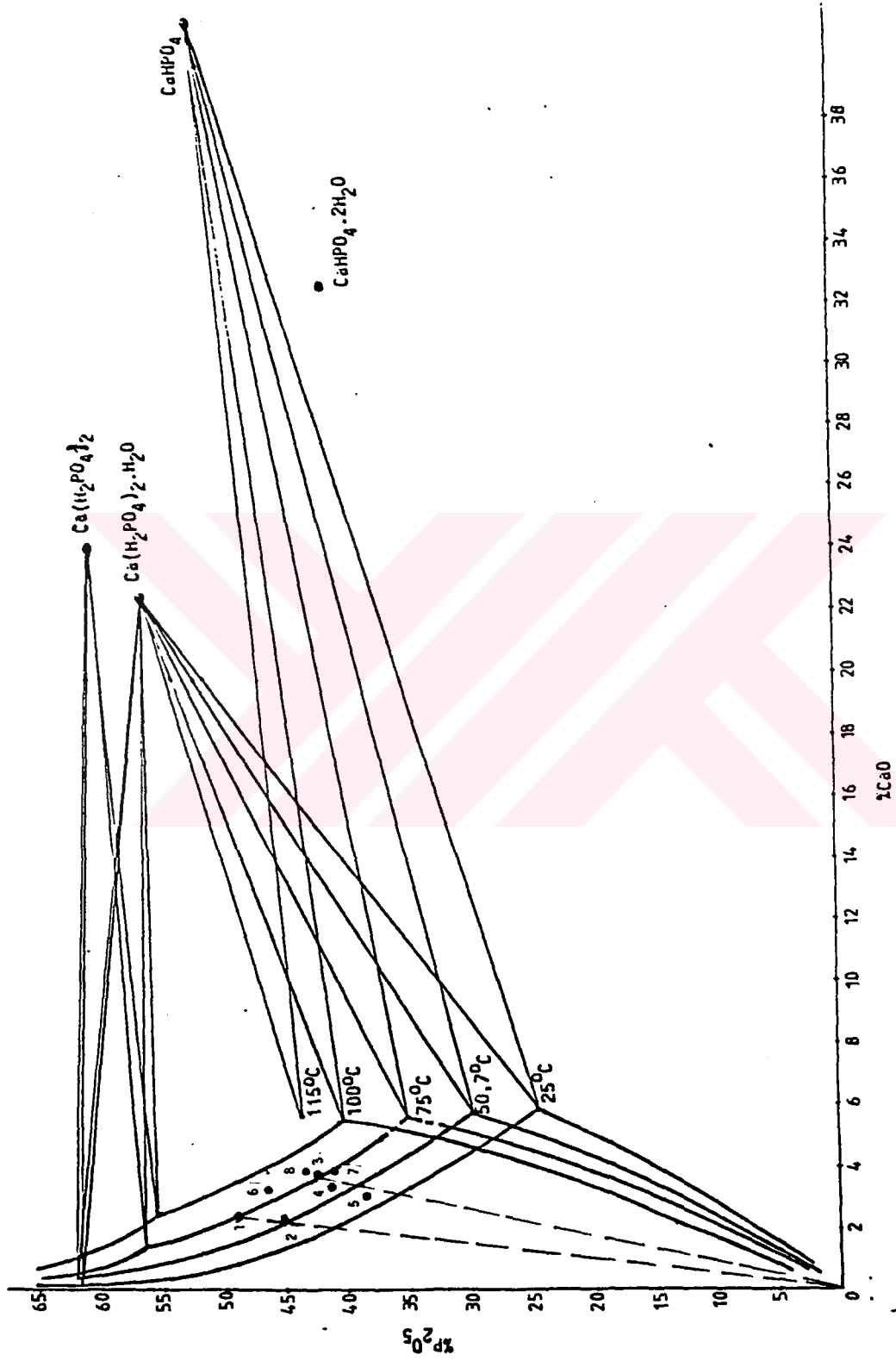
Şekil 5-2 Sıcakta Kireçle Safsızlık Giderme, Soğutarak $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Üretimini Öngören Yöntemin Akım Şeması.

Tablo 5-1 Ham Fosforik Asitin CaO ile Reaksiyonu Sonucu Safsızlıkların Giderilmesi ve Ham Monokalsiyum Fosfat Monohidrat Üretimi.

Kullanılan H_3PO_4 : 1000 g Reaksiyon Süresi : 1 saat Reaksiyon ve Filtrasyon Sıcaklığı : 110°C Kristalizasyon Sıcaklığı : 25°C								
Deney No	Kullanılan CaO miktarı (g)	Kullanılan su miktarı (g)	Filtre edilen safsızlık(kek) miktarı (g)	Öretilen sıcak çözelti bileşimi (%)	Sıcak doymun çözeltide kalan P_2O_5 oranı (%)	Öretilen ham $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ miktarı (g)	Atık çözelti bileşimi (%)	Teorik sıcak çözelti bileşimi (%)
1	50	100	298,6	P_2O_5 : 49,00 CaO : 2,45	80,4	126,0	-	P_2O_5 : 49,70 CaO : 2,70
2	50	200	220	P_2O_5 : 45,27 CaO : 2,30	88,0	86,0	-	P_2O_5 : 45,50 CaO : 2,50
3	71,2	248	193,2	P_2O_5 : 42,70 CaO : 3,78	83,1	234,4	P_2O_5 : 41,50 CaO : 2,00	P_2O_5 : 43,10 CaO : 4,00
4	71,2	300	215,8	P_2O_5 : 41,40 CaO : 3,42	87,5	126,8	P_2O_5 : 39,90 CaO : 2,20	P_2O_5 : 41,30 CaO : 3,80
5	71,2	400	230	P_2O_5 : 38,60 CaO : 3,26	88,9	-	-	P_2O_5 : 38,40 CaO : 3,60
6	90	60	387,6	P_2O_5 : 46,30 CaO : 3,40	58,0	126,2	P_2O_5 : 45,00 CaO : 0,99	P_2O_5 : 49,70 CaO : 6,30
7	90	192,6	304,4	P_2O_5 : 41,00 CaO : 3,95	68,8	150,8	-	P_2O_5 : 44,30 CaO : 5,70
8	90	250,8	214	P_2O_5 : 42,85 CaO : 3,87	85,7	213,0	P_2O_5 : 41,90 CaO : 1,68	P_2O_5 : 42,30 CaO : 5,40

miktarından daha az, ya da oldukça fazla kireç kullanılması durumunda ortaya çıkmaktadır. Deneylerde, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 'ı çöktürmek için gerekli teorik miktardan fazla kireç kullanılmıştır. Bu durumda, filtre keki miktarındaki değişmelerin tutulan ana çözeltiden kaynaklandığı açıktır. Sabit kireç miktarlarında yapılan deneylerde, kullanılan su miktarının artmasıyla, elde edilen çözeltinin bileşimindeki seyrelmeye bağlı olarak viskozitesi ve yoğunluğu azalmakta, filtrasyon işlemi kolaylaşmakta ve katı yüzeyinde tutulan ana çözelti miktarı da azalmaktadır. Şekil 5-3'de, kullanılan su miktarına bağlı olarak elde edilen çözelti bileşimlerindeki seyrelme etkisi $CaO-P_2O_5-H_2O$ sisteminde gösterilmiştir.

Filtrasyon sonucu elde edilen ve safsızlıkları içeren filtre kekinin yıkanması, büyük bir kısmının suda çözünebilir yapıda olduğunu göstermiş ve bunun da muhtemelen monokalsiyum fosfattan meydana geldiğini düşündürmüştür. Bunun nedeni, sıcak filtre kekinin tuttuğu ana çözeltinin suyunun buharlaşması ve kısmen de soğuma nedeniyle, monokalsiyum fosfatın kristallenmesidir. Deneylerde, filtre kekinin yalnız $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 'tan oluştuğu kabulüyle, elde edilen sıcak



Şekil 5-3 Kullanılan Su Miktarının Elde Edilen Sıcak Çözelti Üzerindeki Seyreltme Etkisi.

çözeltiler için teorik bileşimler hesaplanmış ve bu değerler de Tablo 5-1'de, kıyaslama amacıyla verilmiştir. 6, 7 ve 8 numaralı deneylerde elde edilen çözelti bileşimleri, teorik çözelti bileşimlerine uymamaktadır. Bunun nedeni, kullanılan kireç miktarının fazla, su miktarının ise az olması nedeniyle, özellikle kirecin ilave edildiği anda kalsiyum konsantrasyonundaki fazlalık nedeniyle, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ yanında dikalsiyum fosfatın çökmesinin de mümkün olmasıdır [7]. Bunun yanında, yüksek viskoziteli çözeltinin filtrasyonu sırasında monokalsiyum fosfatın da soğuma nedeniyle çökmesi mümkündür.

Deneylerde sıcak çözeltilerin soğutulmasıyla kristallendirilen monokalsiyum fosfat, yeşil renkli olup, P_2O_5 içeriği %50-54 arasında değişmektedir. Monokalsiyum fosfat kristalizasyonundan ele geçen ana çözelti ise koyu yeşil renkli olup, bileşimleri genellikle 25°C izotermindeki doygunluk değerlerine oldukça uymaktadır.

Bu yöntem, reaksiyon ve filtrasyonun yüksek sıcaklıkta yapılması nedeniyle işlem güclüğü göstermesi ve üretilen ham monokalsiyum fosfattaki P_2O_5 'in sisteme giren P_2O_5 'in ancak %20-25'ini oluşturması, renginin oldukça yeşil olması ve bu rengi gidermek için yapılacak yıkamanın verimi iyice düşürmesi nedeniyle, uygun bir üretim yöntemi olarak görülmemektedir.

5.2 Ham Fosforik Asitin Kireçle Ön Temizlenmesi

Tablo 5-1'de sonuçları verilen deneyler, safsızlık giderme kademesinin minimum P_2O_5 kaybı ile gerçekleştirilebilmesi için, bu kademenin, sıcakta doygun çözelti bileşimlerine ulaşılmadan, uygun miktardaki kireç ve su ilavesiyle yapılabileceğini göstermiştir. Sıcakta doygun olan çözelti bileşimleri ile çalışılmadığı için de, daha düşük sıcaklıklarda safsızlık giderme mümkün olmaktadır. Ancak çöktürmenin iyi olması, yoğunluk ve viskozitenin düşmesi göz önüne alınarak reaksiyon sıcaklığı $75-80^\circ\text{C}$ aralığında seçilmiştir. Tablo 5-2'de, bu şartlarda elde edilen deneysel sonuçlar görülmektedir. Aynı tabloda, ortama ilave edilecek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ halinde tamamen çökmesi durumunda elde edilecek çözeltilerin hesaplanmış bileşimleri de,

kıyaslama amacıyla verilmiştir.

Tablo 5-2 Ham Fosforik Asitteki Safsızlıkların $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Kullanımı ile Giderilmesinde, Su ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarlarının Etkisi.

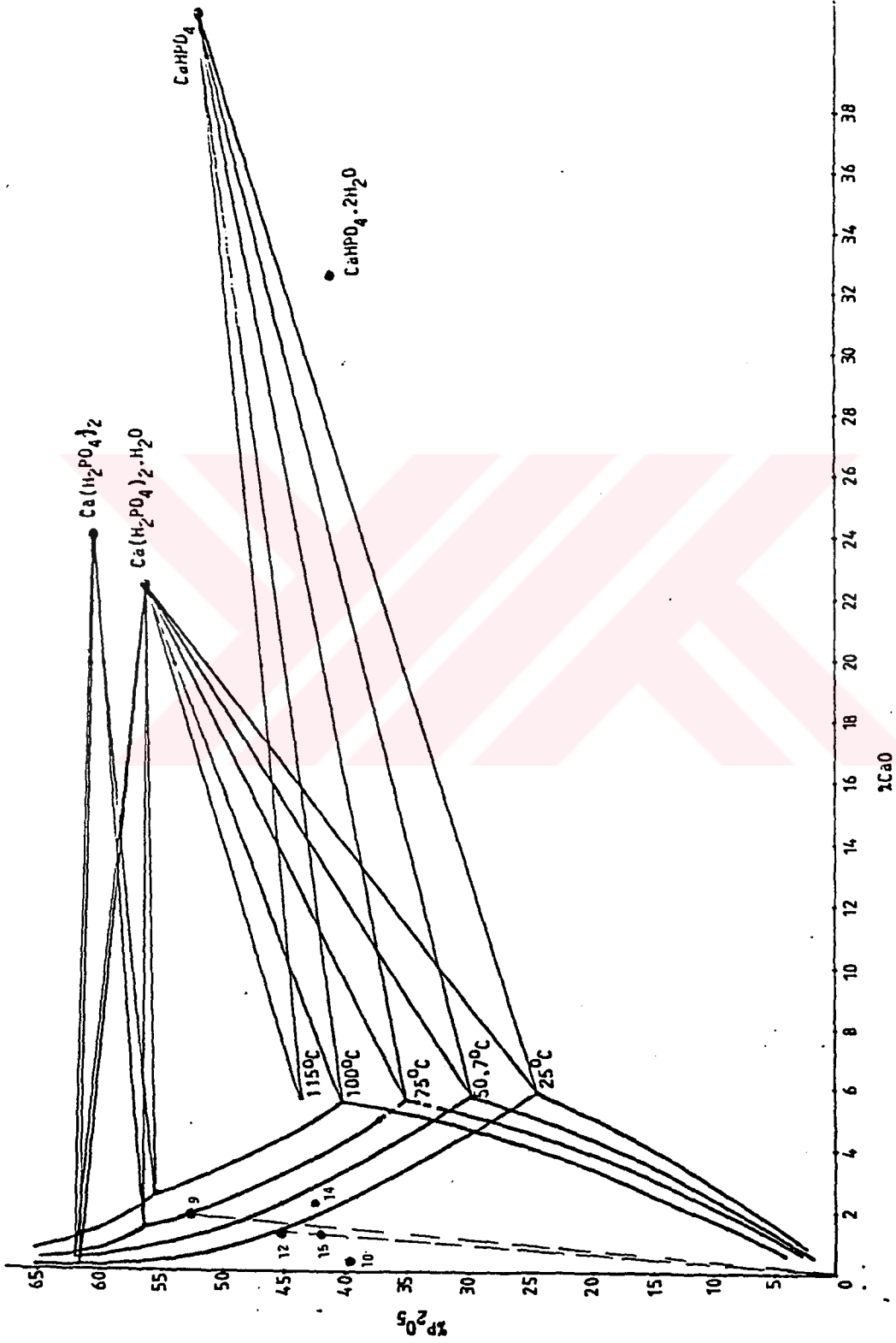
Kullanılan H_3PO_4 : 1000 g
 Reaksiyon Süresi : 1 saat
 Reaksiyon Sıcaklığı : 80°C
 Filtrasyon Sıcaklığı : Ortam sıcaklığı

Deney No	Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı (g)	Kullanılan su miktarı (g)	Elde edilen filtre keki miktarı (g)	Oretilen çözelti bileşimi (%)	Çözeltide kalan P_2O_5 oranı (%)	Teorik çözelti bileşimi (%)
9	40	-	264	P_2O_5 : 52.80 CaO : 1.80	77.3	P_2O_5 : 55.19 CaO : 1.02
10*	40	340	218	P_2O_5 : 39.64 CaO : 0.65	86.9	P_2O_5 : 41.05 CaO : 0.76
11	50	140	338	P_2O_5 : 49.70 CaO : -	79.9	P_2O_5 : 47.90 CaO : 1.49
12	50	200	276	P_2O_5 : 45.40 CaO : 1.27	83.4	P_2O_5 : 45.50 CaO : 1.48
13	50	210	270	P_2O_5 : 45.00 CaO : 1.20	84.0	P_2O_5 : 45.10 CaO : 1.47
14*	50	240	258	P_2O_5 : 42.70 CaO : 2.24	83.1	P_2O_5 : 44.00 CaO : 1.43
15	50	250	208	P_2O_5 : 42.20 CaO : 1.16	86.9	P_2O_5 : 43.68 CaO : 1.41

* Reaksiyon süresi 30 dakika.

Tablo 5-2'den aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilmektedir.

- Kısa süreli (30 dakika) reaksiyonlarda $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ çökmesi tamamlanamamakta ve çözelti kalsiyum sülfatça aşırı doymun halde kalmaktadır. 14 numaralı deney sonuçlarından bu durum açıkça görülmektedir.
- 9 numaralı deney sonucundan görüldüğü gibi, yüksek viskoziteli ve yüksek katı/çözelti oranına sahip olan ortamda reaksiyon tamamlanamamakta ve yukarıdakine benzer olarak kalsiyum sülfatça aşırı doymun halde kalmaktadır.
- Reaksiyon ortamına ilave edilen su miktarı başlangıca göre %20-25 seviyesinde olduğunda, reaksiyon en az 1 saatte tamamlanmaktadır. Bu durum, 12, 13 ve 15 numaralı deneylerde görülmektedir.



Şekil 5-4 Kullanılan Su Miktarının Elde Edilen Çözelti Üzerindeki Seyreltme Etkisi.

- d) Deneyssel olarak bulunan çözelti bileşimleri ile teorik olarak hesaplanan bileşim arasında, hem P_2O_5 hem de CaO bakımından bir azalma söz konusudur. Bu durum, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ile birlikte çok az da olsa izomorf olarak kalsiyum fosfatların çöktüğünü göstermektedir.
- e) Tablôdaki sonuçlara göre, çözeltide kalan P_2O_5 oranının, verilen karışımlar için %83-87 arasında olduğu, fazla su ilave edilmesinin seyrelmeye neden olduğu, Şekil 5-4'ten de görüldüğü gibi açıktır. Bu nedenle, 1000 g H_3PO_4 başına 50 g $Ca(OH)_2$ ve 200 g H_2O ilave etmenin, en uygun safsızlık ayırma ortamını verdiği sonucuna varılmıştır. Bu yolla, ortam sıcaklığında ($25^{\circ}C$) dahi monokalsiyum fosfat çökmesi olmadan sülfat iyonlarının giderilebileceği belirlenmiştir.

Ön temizleme işleminin reaksiyon süresine bağımlılığının daha ayrıntılı olarak incelenmesi amacıyla, sabit reaktan oranlarında fakat değişken reaksiyon sürelerinde benzer deneyler yapılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 5-3'te görülmektedir.

Elde edilen deney sonuçlarına göre, reaksiyon süresinin artmasıyla filtre edilen safsızlık miktarı (ıslak katı faz) azalmaktadır. Çözelti bileşiminin, analitik hatalar içinde küçük değişimler göstermesi dışında, hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar, reaksiyon süresinin artmasıyla $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ kristallerinin büyüdüğünü ve daha az ana çözelti tuttuğunu göstermektedir. Reaksiyon süresinin iki saati aşmasından sonra ise, filtre edilen safsızlık miktarı sabitleşmektedir. Sonuç olarak, kireçle ön temizleme işleminde yaş yöntem konsantre fosforik asitin her kilogramı başına 50 g $Ca(OH)_2$ ve 200 g H_2O kullanılması gerektiği ve reaksiyonun $80^{\circ}C$ 'de iki saatte gerçekleştirilebileceği belirlenmiştir.

Ham fosforik asitin içerdiği Pb, Cu, As, Cd v.b. safsızlıklar, kireçle yapılan ön temizleme işleminde çözelti içinde kalmaktadır. Bunların varlığı, çözelti içinden H_2S geçirilmesi sonucu oluşan bulanıklıktan anlaşılmaktadır. Ayrıca ön temizleme işleminde, gerekli olan toplam kirecin kademeli olarak ilave edilmesiyle yapılan deneylerde elde edilen çözeltilerin ağır metal içeriklerinin belirlenmesinden de, bunların, kullanılan kireç miktarına bağlı olmaksızın çözelti

Tablo 5-3 Ham Fosforik Asitin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile Ön Temizlenmesinde Reaksiyon Süresinin Etkisi

Kullanılan H_3PO_4 : 1000 g

Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 50 g

Kullanılan H_2O : 200 g

Reaksiyon Sıcaklığı : 80°C

Deney No	Reaksiyon süresi (saat)	Filtre edilen safsızlık miktarı (ıslak katı) (g)	Üretilen çözelti bileşimi (%)	Çözeltide kalan P_2O_5 oranı (%)
16	1	276	P_2O_5 : 45.40 CaO : 1.27	83.4
17	1.5	206	P_2O_5 : 43.00 CaO : 1.13	84.7
18	2.0	179	P_2O_5 : 44.10 CaO : 1.22	88.3
19	2.5	176	P_2O_5 : 43.50 CaO : 1.15	87.3
20	3.0	177.2	P_2O_5 : 44.60 CaO : 1.23	89.4

içinde kaldıkları görülmüştür. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 5-4'te görülmektedir.

Tablo 5-4 Ham Fosforik Asitin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile Ön Temizleme Kademesinde, İlave Edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarının Safsızlıklar Üzerindeki Etkisi.

Kullanılan H_3PO_4 : 1000 g

Kullanılan H_2O : 200 g

Reaksiyon Süresi : 2 saat

Reaksiyon Sıcaklığı : 75°C

Deney No	Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı (g)	Elde edilen fazın cinsi	Miktar (g)	Bileşim (%)				
				P_2O_5	CaO	SO_3	F	Ağır metal sülfürleri
21	20	Çözelti	1144	45.22	0.104	0.890	0.110	0.0305
		Filtre keki	76.0	35.49	16.21	27.17	-	-
22	30	Çözelti	1136	43.75	0.440	0.370	0.120	0.0326
		Filtre keki	93.6	35.43	17.76	28.87	-	-
23	40	Çözelti	1144	42.50	0.890	0.150	0.130	0.0342
		Filtre keki	126.0	34.07	15.01	23.97	-	-
24	50	Çözelti	1136	43.45	1.890	0.084	0.120	0.0290
		Filtre keki	114.0	35.31	17.57	27.20	-	-

Not: Filtre keki ıslak katı faz olarak alınmıştır.

Tablo 5-4'deki deney sonuçlarına göre, kireçle ön temizleme işleminde fluör ve ağır metallerin çökelmediği görülmüştür. Ayrıca, kademeli çöktürme sırasında asitin SO_3 konsantrasyonunun azaldığı, buna karşılık kalsiyum konsantrasyonunun arttığı açıkça görülmektedir.

Asidik bölgede, ağır metallerin birçoğu Na_2S ilavesi ile sülfürleri halinde çöktürülebilmektedir. Bu çöktürme işlemi, reaksiyon sıcaklığı olan $80^\circ C$ 'de daha iyi olmaktadır. Ağır metallerin çöktürülmesi için gerekli Na_2S miktarının belirlenmesi için, kireç ilavesiyle yapılan ön temizleme işlemi sırasında fosforik asite değişen miktarlarda Na_2S katılmış ve filtrasyonla safsızlıkların ayrılmasından sonra elde edilen berrak çözeltiden H_2S geçirilerek bulanıklık olup olmadığı kontrol edilmiştir. Deneyler sonucu, her kilogram ham fosforik asit için 2 g Na_2S 'ün yeterli olduğu belirlenmiştir. Sonuçları Tablo 5-4'de verilen deneylerde, asit içindeki ağır metallerin Na_2S ilavesiyle çöktürülmesinin, ön temizleme işleminden sonra elde edilen berrak çözeltide yapılması halinde, bunların filtrasyonunun oldukça güç olduğu görülmüştür. Bu nedenle, gerekli miktardaki Na_2S 'ün, ön temizleme işlemi sırasında ortama ilave edilmesi ve çöken ağır metal sülfürlerinin diğer safsızlıklarla birlikte filtre edilmesinin daha uygun olduğuna karar verilmiştir.

Ham fosforik asitin kireçle yapılan ön temizleme işlemi sırasında, içerdiği sülfat, krom, demir, alüminyum ve fluör safsızlıklarının değişiminin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde, benzer şartlarda ön temizleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda, safsızlıkların filtrasyonla ayrılmasından elde edilen filtre kekleri ve berrak çözeltilerin miktar ve bileşimleri belirlenerek, safsızlıkların dağılımı incelenmiştir.

Tablo 5-5'de verilen deney sonuçlarına göre, kireç ilavesiyle yapılan ön temizleme işleminde asitteki Cr, Al, Fe ve F'un giderilemediği, bu safsızlıkların hemen hemen tümüyle çözeltide kaldığı görülmektedir. Ancak, filtre kekinin tuttuğu ana çözelti nedeniyle, belirtilen safsızlıkların çok küçük miktarları filtre keki ile birlikte sistemden ayrılmaktadır. Kademeli olarak yapılan kireç ilavesiyle monokalsiyum fosfatın kristalizasyon bölgesine yavaş yavaş girilmesi de, belirtilen safsızlıkların çözeltide kalan miktarlarında

Tablo 5-5 Ham Fosforik Asitin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile Ön Temizleme Kademesinde ilave Edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarına Bağlı Olarak, Asit İçindeki Safsızlıkların Değişiminin İncelenmesi.

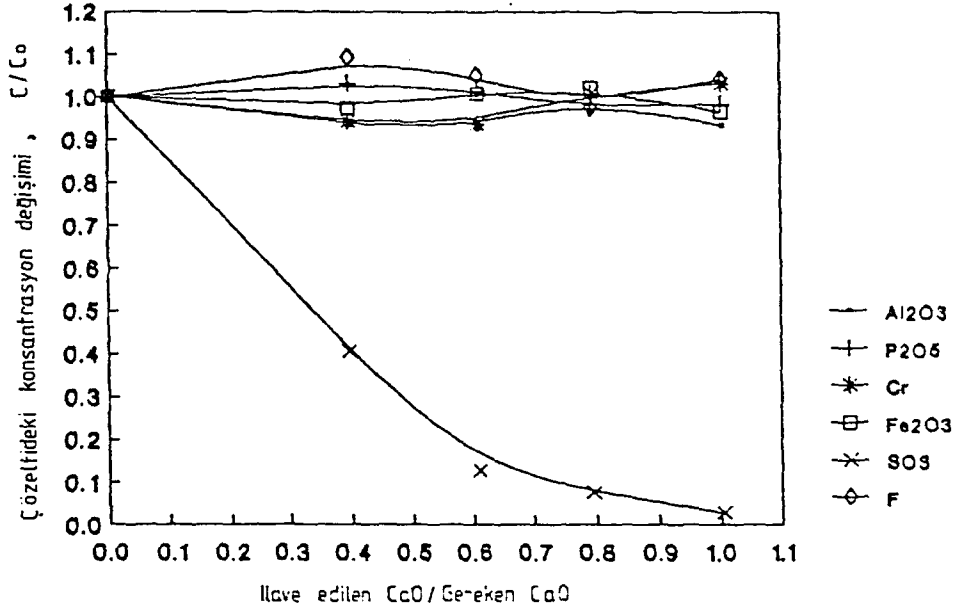
Kullanılan H_3PO_4 : 1000 g
 Kullanılan H_2O : 200 g
 Reaksiyon Süresi : 2 saat
 Reaksiyon Sıcaklığı : 75°C

Deney No	Kullanılan CaO miktarı (g)	Elde edilen fazın cinsi	Miktar (g)	Bileşim (%)						
				P_2O_5	CaO	SO_3	Cr	Al_2O_3	Fe_2O_3	F
25	15	Cözelti	1114	46.90	0.081	0.98	0.0283	0.101	0.349	0.128
		Filtre keki (ıslak katı)	101	33.51	13.25	19.35	0.0311	0.094	0.273	-
26	23	Cözelti	1092	46.20	0.362	0.31	0.0281	0.110	0.361	0.123
		Filtre keki	131	32.48	14.34	20.25	0.0263	0.077	0.242	-
27	30	Cözelti	1084	44.20	0.841	0.19	0.0303	0.108	0.366	0.114
		Filtre keki	146	34.85	13.73	18.67	0.0282	0.095	0.265	-
28	38	Cözelti	1042	44.70	1.457	0.07	0.0310	0.101	0.346	0.122
		Filtre keki	196	39.70	11.54	14.60	0.0230	0.109	0.277	-

Not: Filtre keki ıslak katı faz olarak alınmıştır.

değişiklik yapmamaktadır. Bu kademedede, sadece ham fosforik asitteki serbest sülfürik asitten kaynaklanan sülfat iyonları çökerek ayrılmaktadır. Kullanılan kireç miktarının artmasıyla, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ halinde çökerek ayrılan sülfat iyonu miktarı artmakta ve ön temizleme kademesi için daha önce belirlenen gerekli toplam kireç miktarının kullanılması halinde, yaklaşık olarak %98-99'u giderilmektedir. Ayrıca bu kademedede, asite kahverengi bir renk veren askıdaki organik maddeler de, filtrasyon işleminde filtre keki tarafından tutulmakta ve berrak yeşil bir asit elde edilmektedir. Ön temizleme işleminde, değişik iyonların giderilme derecesinin incelenebilmesi amacıyla, reaksiyon ortamına ilave edilen su da göz önüne alınarak başlangıçta asitte var olan iyonların konsantrasyonları yeniden hesaplanmış ve değişik oranlardaki kalsiyum oksit ilavesiyle elde edilen ön temizlenmiş fosforik asit çözeltilerinin analizlerinden, safsızlıkların başlangıça göre değişim oranları hesaplanarak Şekil 5-5'te gösterilmiştir.

Tablo 5-4 ve 5-5'in birlikte incelenmesinden çıkan diğer bir sonuca göre, çözeltilerde kalan CaO ve SO_3 'ün molar konsantrasyonlarının çarpımı $2.2-3.6 \times 10^{-5}$ değerini vermektedir. Bu değer, 80°C'de CaSO_4 'ün çözünürlük çarpımı olarak verilen $|240| 4.9 \times 10^{-5}$ değerine



Şekil 5-5 Ön Temizleme İşleminde Safsızlıkların Değişim Oranlarının İlave Edilen CaO Oranına Göre İncelenmesi.

oldukça iyi uymaktadır. Bu sonuç, olayın kantitatif olarak gerçekleştiğini göstermesinin yanında teknolojik olarak bir proses kontrol kolaylığı da oluşturmaktadır. Ön temizleme işleminin kontrolü, Ca veya SO₃ konsantrasyonlarının birinin takip edilmesi ile yapılabilecektir. Hangisinin seçileceği, sürekli üretim yönteminde hangisinin daha kolay takip edilebileceğine bağlıdır. Filtre kekinin X-ışınları difraktometresi ile incelemesi sonucu elde edilen diyagram EK-A'da Şekil A.1 de verilmiştir.

5.3. Kireçle Ön Temizlenmesi Yapılmış Olan Fosforik Asitten Monokalsiyum Fosfat Monohidrat Kristalizasyonu.

Ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asitin ortalama bileşimi, %43-45 P₂O₅, %1.1-1.2 CaO civarındadır. Bu asitten, yeniden Ca(OH)₂ ilavesiyle monokalsiyum fosfat monohidrat üretilebilir. Ca(OH)₂ ilavesiyle yeniden kalsiyum sülfat çökmesi söz konusu olmadığından, monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonu için, önceden sıcak doymuş çözeltinin hazırlanıp, filtre edilmesinden sonra soğutulularak kristalizasyonuna gerek yoktur. Kristalizasyon, çözeltiye doğrudan kireç ilavesiyle yapılabilir.

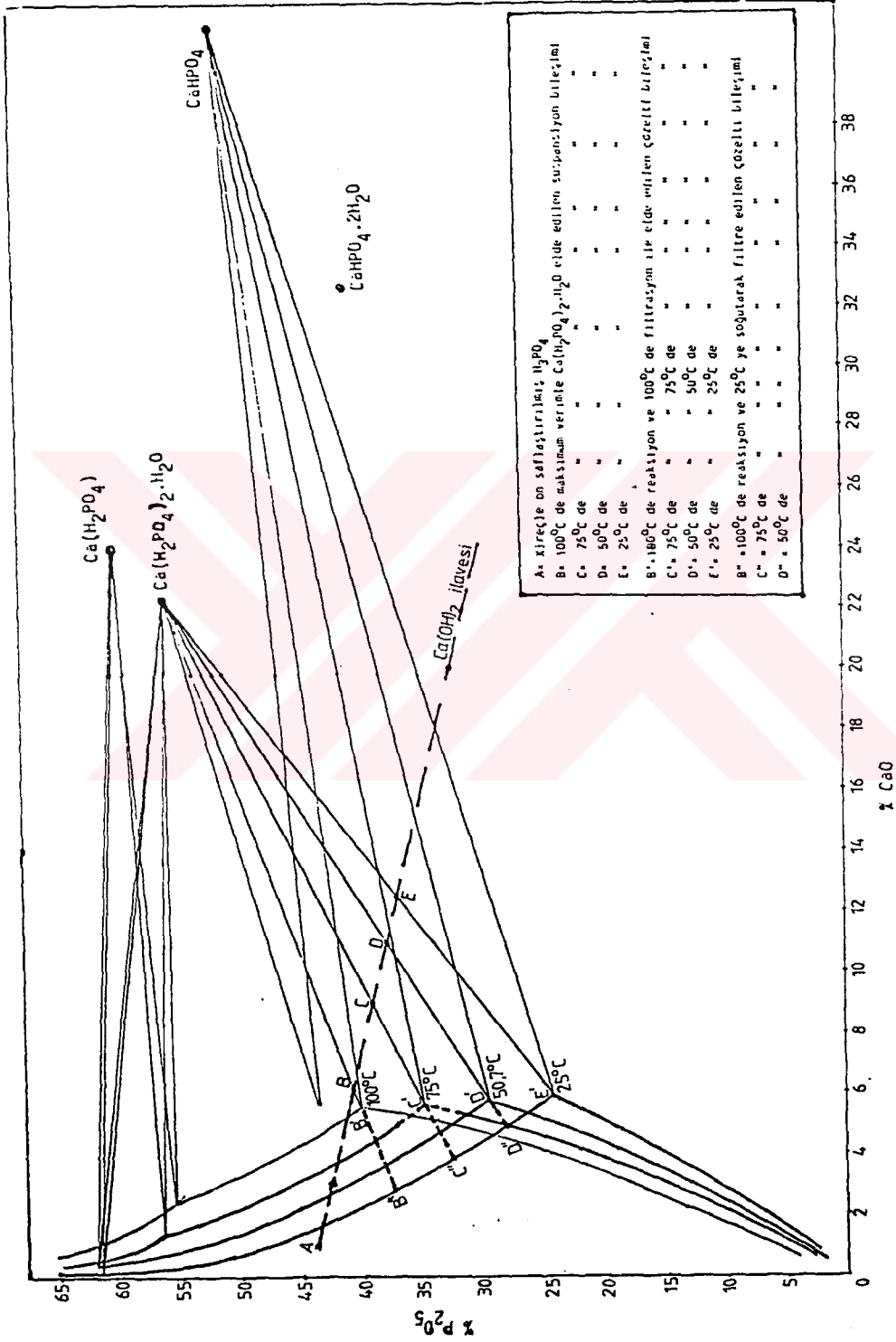
Sistemin temelini anlamak için, $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ sisteminden durumun incelenmesi gerekecektir. Şekil 5-6, bu sistemi ve kireç ilavesiyle yapılan kristalizasyon olaylarını göstermektedir. Bu şekle göre:

- Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon verimi azalmaktadır. ($E'E/E'P > D'D/D'P > C'C/C'P > B'B/B'P$). Kristalizasyon sonucu birim çözeltiden elde edilebilecek $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarları kaldırma kuralına göre diyagramdan hesaplanabilir.
- Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe, soğuma ile üretilecek $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarı etkin hale geçmektedir.
- Son çözelti sıcaklıkları aynı (25°C) olmak üzere, reaksiyon sıcaklığı düştükçe, reaksiyon ve soğuma kademelerinden elde edilecek toplam $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verimi artmaktadır.

En iyi reaksiyon sıcaklığı, 25°C veya ortam sıcaklığıdır. Ancak, bu kadar düşük sıcaklıkta iki ters etki görülmektedir. Bunlar:

- a) Çözelti viskozitesi yüksek olmakta, bu nedenle filtre edilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri daha fazla ana çözelti tutmakta ve daha fazla kirlenmektedir.
- b) 25°C 'de reaksiyon sonucu oluşan süspansiyondaki katı madde oranı teorik olarak %40 civarındadır. Katı yüzeyinde çözeltinin adsorpsiyonu nedeniyle, pratikte bu oran çok daha yüksek olacaktır. Bu durumda, bu yüksek katı içerikli süspansiyonun kristalizörden çekilmesi pratik olarak çok zor olacaktır. Endüstriyel işlemlerde, kristalizörden çıkan süspansiyonun %15-20 seviyesinde katı içermesi istenir. Tablo 5-6, çeşitli reaksiyon ve kristalizasyon sıcaklıklarındaki süspansiyonların teorik katı madde oranlarını vermektedir.

Tablo 5-6'daki değerler incelendiğinde, 100°C 'de kireç ile yapılan reaksiyon sonucu, üretimin ve süspansiyon yoğunluğunun çok düşük olduğu, ancak bu karışımın 25°C 'ye soğutulması ile uygun bir süspansiyon elde edilebileceği görülür. 75°C 'de yapılan reaksiyonda da, sıcakta filtrasyondan sonra yapılan soğutmayla, süspansiyonda uygun bir katı oranı elde edilebilmektedir. 50 ve 25°C 'lerdeki reaksiyonlarda ise, süspansiyon yoğunluğu çok fazladır ve karışım lapa halindedir.



Şekil 5-6 Kireçle ön Temizlenmesi Yapılmış Konsantre Fosforik Asitten, Çeşitli Sıcaklıklarda Kireç İlavesiyle Ca(H₂PO₄)₂·H₂O Kristalizasyonu.

Tablo 5-6 Çeşitli Reaksiyon ve Kristalizasyon Sıcaklıklarında, Süspansiyondaki Teorik Katı Madde Oranları

Reaksiyon sonunda soğutma sıcaklığı (°C)	Reaksiyon sıcaklığı (°C)			
	100	75	50	25
100	% 3.9	-	-	-
75	% 9.7	%19.4	-	-
50	%13.9	%23.8	%31.1	-
25	%17.4	%27.6	%34.7	%39

Ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asitten $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretiminde göz önüne alınması gereken diğer husus, ilave edilecek kireç miktarı ve verimdir. Değişik çözelti bileşimleri ve değişik reaksiyon sıcaklıkları için ilave edilecek kireç ve elde edilecek $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarları, Şekil 5-6'daki diyagramın kullanılmasıyla hesaplanabilir. Yapılan hesaplama sonuçları Tablo 5-7'de verilmiştir.

Ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asitten, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çöktürülmesinde, yaklaşık olarak Tablo 5-7'deki kireç miktarları kullanılmıştır. Tablo 5-8'de 25, 50, 75°C'lerde gerçekleştirilen reaksiyondan sonra 25°C'ye soğutma ile yapılan monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonuna ait deneysel sonuçlar verilmektedir.

Tablo 5-8'de verilen deneysel değerler, Tablo 5-7'deki hesaplanmış değerlerle karşılaştırılırsa, oluşan katı fazın %55-70 civarında ana çözelti tuttuğu görülmektedir. Bunun nedeni, kristallerin spesifik yüzeyinin fazla olması, çözelti viskozitesi ve yoğunluğunun yüksek olmasıdır.

50°C'de ve özellikle de 25°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu oluşan karışım tamamen lapa halindedir ve işlenmesi zordur. Bu durumda, katı faza geçen P_2O_5 oranının düşmesine rağmen, işlem kolaylığı açısından reaksiyon sıcaklığının 75°C olarak alınması uygun görülmektedir. 75°C'de yapılan reaksiyonda $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu oldukça başarılı olmaktadır. Ancak, oluşan kristal lapasındaki katı madde oranı deneysel olarak %43 (Teorik %28) civarında bulunmuştur. Kristal lapasındaki katı madde oranını düşürmenin yolu, kristalizasyon sonucu oluşan ana çözeltiyi uygun katı-sıvı oranı elde edinceye kadar geri döndürmektedir. Şekil 5-7 bu sistemi şematik olarak

Tablo 5-7 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Üretiminde Çözelti Bileşimindeki ve Reaksiyon Sıcaklığındaki Değişime Göre Kullanılacak Kireç ve Üretilecek Madde Miktarlarının Belirlenmesi.

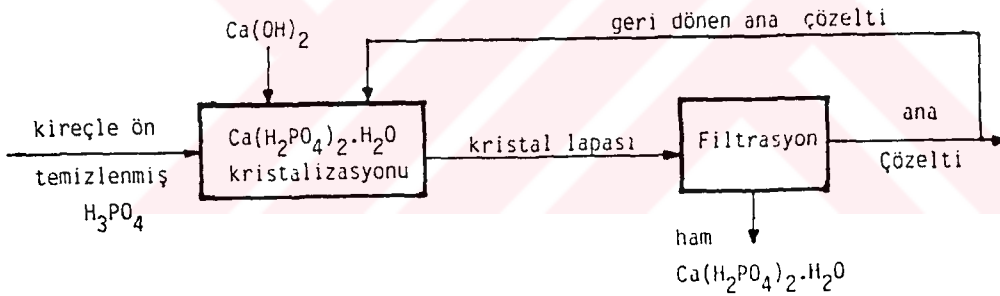
Temel : 1000 g işlenecek çözelti.

İşlenecek çözelti bileşimi (z)	Reaksiyon sıcaklığı °C	Eklenecek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı (g)	Üretilecek $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Miktarı	Reaksiyon sıcaklığında soğutma ile	25°C'ye soğutma ile Toplam	25°C'ye soğutma sonucu elde edilen ana çözeltinin miktarı Bileşimi (g) (z)
P_2O_5 : 46 CaO : 1,1	25	192,8	533,6	-	533,6	659,2 P_2O_5 : 24,20 CaO : 5,8
	50	166,0	424,5	37,7	462,2	703,8 P_2O_5 : 28,4 CaO : 4,80
	75	135,2	294,1	83,1	377,2	758 P_2O_5 : 32,7 CaO : 3,9
	100	93,0	128,0	135,8	263,8	829,2 P_2O_5 : 37,6 CaO : 2,7
P_2O_5 : 45 CaO : 1,1	25	186,4	507,3	-	507,3	679,7 P_2O_5 : 24,20 CaO : 5,80
	50	159,0	394,6	39,0	433,6	725,4 P_2O_5 : 28,4 CaO : 4,00
	75	127,2	260,3	85,6	345,9	781,2 P_2O_5 : 32,7 CaO : 3,9
	100	83,8	88,8	140,3	229,1	854,7 P_2O_5 : 37,6 CaO : 2,7
P_2O_5 : 44 CaO : 1,1	25	180,2	480,8	-	480,8	700 P_2O_5 : 24,2 CaO : 5,8
	50	151,8	365,0	39,8	404,8	747 P_2O_5 : 28,4 CaO : 4,8
	75	119,2	226,6	88,1	314,7	804,5 P_2O_5 : 32,7 CaO : 3,9
	100	74,5	50,2	144,1	194,3	880,1 P_2O_5 : 37,6 CaO : 2,7
P_2O_5 : 43 CaO : 1,1	25	174	454,4	-	454,4	720,2 P_2O_5 : 24,7 CaO : 5,8
	50	144,8	335,2	41,1	376,3	768,6 P_2O_5 : 28,4 CaO : 4,8
	75	111,2	192,7	90,7	283,4	827,8 P_2O_5 : 32,7 CaO : 3,9
	100	65,0	7,1	152,4	159,5	905,5 P_2O_5 : 37,6 CaO : 2,7
P_2O_5 : 42 CaO : 1,1	25	167,8	427,9	-	427,9	740,3 P_2O_5 : 24,2 CaO : 5,8
	50	137,8	305,3	42,4	347,7	790,1 P_2O_5 : 28,4 CaO : 4,8
	75	103,2	159,0	93,2	252,2	851,0 P_2O_5 : 32,7 CaO : 3,9
P_2O_5 : 41 CaO : 1,1	25	161,6	401,4	-	401,4	760,6 P_2O_5 : 24,2 CaO : 5,8
	50	130,6	275,7	43,1	318,8	811,8 P_2O_5 : 28,4 CaO : 4,8
	75	95,2	125,2	95,7	220,9	874,3 P_2O_5 : 32,7 CaO : 3,9

Tablo 5-8 Kireçle Ön Temizlenmesi Yapılmış Asitten, Kireç İlavesi ile $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Ait Deneysel Değerler.

Kullanılan ön temizlenmiş H_3PO_4 : 1000 g						
Reaksiyon süresi : 1 saat						
Son soğutma sıcaklığı : 25°C						
Deneysel No	Ön temizlenmiş asit bileşimi (%)	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı (g)	Oretilen $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Oretilen son çözelti bileşimi (%)
				Miktarı (g)	Bileşimi (%)	
29	P_2O_5 : 44.07 CaO : 1.22 Renk : Koyu yeşil	75	123	486	P_2O_5 : 49.60 CaO : 14.53 Renk : Açık yeşil	P_2O_5 : 33.90 CaO : 3.37 Renk : Koyu yeşil
30	P_2O_5 : 43.48 CaO : 1.15 Renk : Koyu yeşil	50	156	661	P_2O_5 : 46.70 CaO : 11.80 Renk : Açık yeşil	P_2O_5 : 30.42 CaO : 3.80 Renk : Koyu yeşil
31	P_2O_5 : 45.17 CaO : 1.42 Renk : Koyu yeşil	25	180	829	P_2O_5 : 45.89 CaO : 18.14 Renk : Açık yeşil	P_2O_5 : 27.08 CaO : 4.89 Renk : Koyu yeşil

olarak göstermektedir.



Şekil 5-7 Ana Çözelti Geri Dönümü ile Kristalizasyonda Uygun Katı-Sıvı Oranının Elde Edilmesi.

Bu yöntem, ortama su ilavesiyle katı-sıvı oranının ayarlanması-na göre, verim açısından daha yararlıdır. Sistem dengeye eriştikten (yeterli ana çözelti birikimi sağlandıktan) sonra, önceki ile aynı miktarda ana çözelti sistemi terkedecektir. Geri dönümün sistemin verimi üzerinde etkisi yoktur. Belirtilen yöntem, laboratuvar çapında başarı ile uygulanmıştır.

Monokalsiyum fosfat üretiminde, reaksiyon sıcaklığının düşmesiyle katı faza geçen P_2O_5 yüzdesi artmaktadır. Bu açıdan düşünülünce, reaksiyonun 25°C'de veya ortam sıcaklığında gerçekleştirilmesi verimi önemli ölçüde arttıracaktır. Teorik olarak %40 seviyesinde olan

katı madde oranı, geri dönüşümlü süreçte %20-25 seviyesine ayarlanabileceği için, reaksiyon sıcaklığı olarak 25°C'nin seçilmesi avantajlı olacaktır.

Tablo 5-9 Ön Temizlenmesi Yapılmış Fosforik Asit Bileşimi

Bileşen	Bileşim (%)
P ₂ O ₅	44.0
CaO	1.415
SO ₃	0.065
Cr	0.028
Al ₂ O ₃	0.150
Fe ₂ O ₃	0.300
F	0.095

Bileşimi Tablo 5-9'da verilen ön temizlenmesi yapılmış fosforik asitten 25°C'de monokalsiyum fosfat monohidratın kristalizasyonunda, asit içindeki safsızlıkların davranışlarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde, gerekli olan kireç porsiyonlar halinde ilave edilerek elde edilen katı fazların ve çözeltilerin bileşimleri belirlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 5-10'da verilmiştir.

Tablo 5-10 Monokalsiyum Fosfat Monohidrat Kristalizasyonunda, İlave Edilen Kireç Oranına Bağlı Olarak Safsızlıkların Değişiminin İncelenmesi.

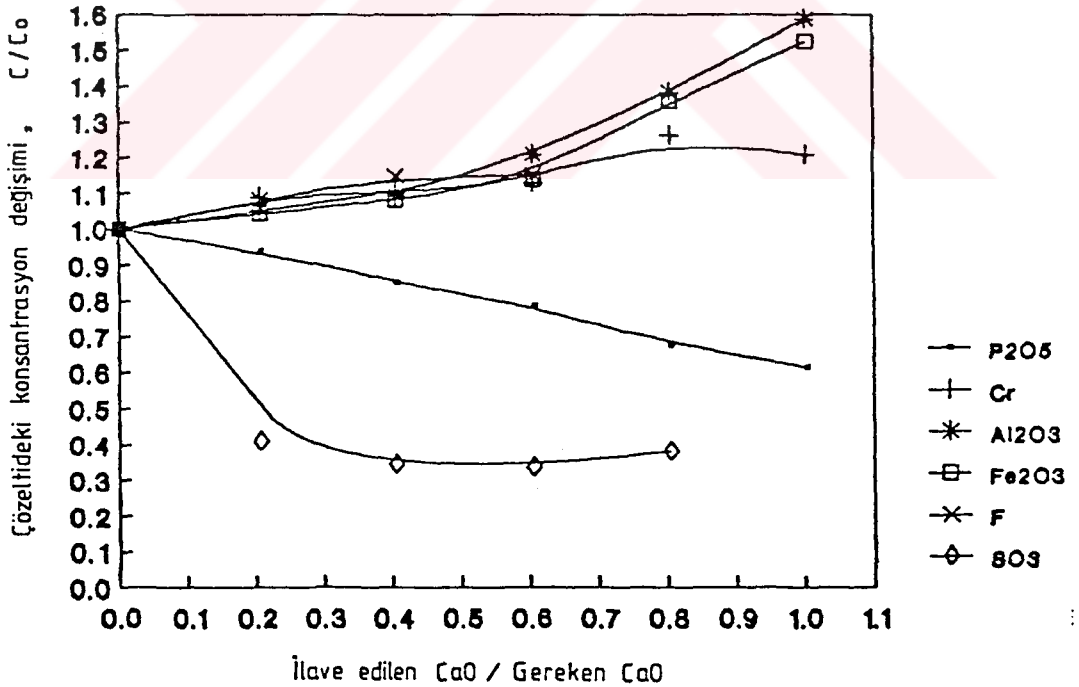
Kullanılan Ön Temizlenmiş H₃PO₄ : 1000 g
İlave Edilmesi Gereken Toplam
CaO Miktarı : 135.4 g
Reaksiyon Sıcaklığı : 25°C
Reaksiyon Süresi : 24 saat

Deney No	Kullanılan CaO oranı	Elde Edilen fazın cinsi	Miktar (g)	Bileşim (%)						
				P ₂ O ₅	CaO	SO ₃	Cr	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
32	1/5	Çözelti	841.6	41.25	1.77	0.027	0.0305	0.1580	0.313	0.1026
		Katı	186.4	50.06	14.62	0.233	0.0138	0.0638	0.154	0.0420
33	2/5	Çözelti	766.8	37.50	2.31	0.023	0.0309	0.1640	0.324	0.1090
		Katı	288.2	52.63	17.85	0.164	0.0138	0.0682	0.150	0.0440
34	3/5	Çözelti	648.2	34.59	2.90	0.022	0.0316	0.1810	0.341	0.1093
		Katı	433.8	50.19	17.83	0.118	0.0161	0.0814	0.175	0.0620
34	4/5	Çözelti	480.0	29.73	3.99	0.025	0.0353	0.2070	0.407	-
		Katı	628.9	46.21	16.53	0.103	0.0158	0.0778	0.171	0.058
36	5/5	Çözelti	422.0	27.08	4.89	-	0.0338	0.2380	0.457	-
		Katı	714.0	45.89	18.14	0.094	0.0169	0.0976	0.189	0.065

* Çözelti: Ca(H₂PO₄)₂·H₂O ana çözeltisi
Katı : Ca(H₂PO₄)₂·H₂O ıslak katı fazı

Tablo 5-10'daki sonuçlara ve bu sonuçlara göre çizilen ve ilave edilen kirecin oranına bağlı olarak safsızlıkların çözeltilerdeki konsantrasyonlarındaki değişim oranını gösteren Şekil 5-8'e göre, ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asit içindeki Cr, Al, Fe ve F safsızlıkları, monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonu sırasında çökelmeyerek, çözeltide kalmaktadır. Ön temizleme sırasında büyük bir kısmı giderilmiş olan sülfat iyonları ise, bu kademede de çökerek katı faza geçmekte ve böylece çözeltideki konsantrasyonu çok düşük seviyelere inmektedir.

Islak monokalsiyum fosfat monohidratın analiz sonuçlarına göre, ilave edilen kireç oranı arttıkça, katı fazdaki Cr, Fe, Al ve F safsızlıklarının konsantrasyonlarında artış olmaktadır. Bunun nedeni, kullanılan kireç oranının artmasıyla kristaller tarafından tutulan ana çözelti miktarının artmasıdır. Bu artış, elde edilen kristallerin partikül boyutu ile ilgili olup, reaksiyon ortamında yaratılan aşırı doygunluğun fonksiyonudur.



Şekil 5-8 Monokalsiyum Fosfat Monohidrat Kristalizasyonunda Çözeltide Kalan Safsızlıkların, İlave Edilen Kireç Oranına Bağlı Olarak Değişimi.

Deneylerde elde edilen monokalsiyum fosfat monohidrat kristallerinin renkleri, açık yeşildir. Bunun nedeni, ham fosforik asitten gelen ve ön temizleme sırasında tamamen çözeltide kalan Cr(III) tuzlarıdır.

Monokalsiyum fosfat kristalizasyonunda da krom tamamen çözeltide kaldığından, katı fazın açık yeşil renginin tutulan ana çözeltiden geldiği açıktır. Dolayısıyla, bu renk yıkama ile giderilebilecektir.

Saf monokalsiyum fosfat monohidrat tuzunun su ile yıkanması, bozunmaya neden olacağından, mümkün değildir. Ancak, üretilen monokalsiyum fosfat monohidrat, yüksek P_2O_5 içerikli ana çözeltiyi yapısında tuttuğundan, bu tuzun yıkanması mümkündür. Tablo 5-8'de gösterilen ve $75^{\circ}C$ 'deki reaksiyondan sonra $25^{\circ}C$ 'ye soğutmayla gerçekleştirilen kristalizasyonda elde edilen monokalsiyum fosfat monohidratın renginin giderilmesi için kullanılması gereken su miktarı, yaklaşık 250 g olarak belirlenmiştir. $25^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen reaksiyonla elde edilen ve miktarı daha fazla olan monokalsiyum fosfat monohidratın tuttuğu ana çözeltinin giderilmesi için ise, daha fazla suya gerek olduğu açıktır. Bu miktardaki su, katı fazın bozunmasına neden olacak kadar fazladır. Bu nedenle, yıkama işleminin su yerine seyreltik bir fosforik asit çözeltisi ile yapılması gerekmektedir. $CaO-P_2O_5-H_2O$ sisteminin incelenmesi (Şekil 3-7), bozunma olmaksızın yapılacak yıkama işleminde kullanılacak yıkama çözeltisinin, %12.5 P_2O_5 (%17 H_3PO_4) içerikli olması gerektiğini göstermektedir (Monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyon bölgesinin en alt sınırının, P_2O_5 eksenini kestiği nokta). Deneylerde, %17 H_3PO_4 içeren yıkama çözeltisi ile yapılan yıkamalarda, elde edilen yıkama çözeltisinin renginin açık yeşil olduğu ve ikinci bir yıkamada daha kullanılabileceği görülmüştür.

Ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asitten, geri dönüşlü proseste, teorik süspansiyon yoğunluğu yaklaşık olarak %20 değerine ayarlanarak $25^{\circ}C$ 'de monokalsiyum fosfat monohidrat çöktürülmüş ve kristallerin yeşil renginin giderilmesi için %15 P_2O_5 içeren yıkama asiti ile yıkanarak beyaz bir ürün elde edilmiştir. Bu deneye ait sonuçlar Tablo 5-11'de görülmektedir.

Geri dönüşlü proseste, reaktanların ilave edilme sırasının elde

Tablo 5-11 Geri Dönümlü Proseste, 25°C'de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu ve Elde Edilen Kristallerin Renginin Giderilmesi Amacıyla Yıkınması.

Deney No: 37		Reaksiyon Süresi : 2 saat			
	Miktar (g)	Renk	Bileşim (%)		Sisteme giren toplam P_2O_5 'e göre üründeki P_2O_5 'in yüzdesi (%)
			P_2O_5	CaO	
Kullanılan ön temizlenmiş H_3PO_4	1000	Koyu yeşil	44.79	1.445	-
Geri döndürülen çözelti	1082	Koyu yeşil	26.12	5.270	-
Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$	175.6	-	-	0.7568	-
Elde edilen ham $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1031.5	Acık yeşil	-	-	57
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ana çözeltisi	1226.3	Koyu yeşil	25.58	5.180	43
Kullanılan yıkama asiti	418.0	Beyaz(saf)	15.00	-	-
Yıkınmış $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	717.6	Beyaz	42.40	14.75	63.5 (yıkama kademesi için)
Yıkamadan çıkan çözelti	731.7	Yeşil	23.95	4.865	36.5 (yıkama kademesi için)

edilen monokalsiyum fosfat monohidrat kristallerinin boyutlarını etkileyebileceği düşünülmüştür. Pulsu ve çok kırılğan bir yapıya sahip olan monokalsiyum fosfat monohidrat kristallerinin boyutlarının, herhangi bir boyut analizi yöntemiyle belirlenmesi çok güçtür. Bu nedenle, kristal boyutlarının filtrasyon hızını ve tutulan ana çözelti miktarını da etkileyeceği göz önüne alınarak, filtrasyon hızlarının ölçümlerinden, kristal boyutları hakkında fikir sahibi olmak mümkün görülmüştür. Sıkıştırılabilen filtre pastaları için aşağıda verilen genelleştirilmiş filtrasyon ifadesi kullanılmıştır [24].

$$\frac{V^m}{F^2} = \frac{\Delta P^n \cdot t}{A}$$

Bu ifade, sabit basınç ve sabit filtre alanı için kullanıldığında, süzüntü hacminin logaritmasının, filtrasyon süresinin logaritmasına bağlı olarak değişimi doğrusal olacak ve süzüntü hacminin üssü m ile elde edilen doğruların kayımından, hangi şartlardaki filtrasyonun daha iyi olduğu belirlenebilecektir.

Bu amaçla yapılan deneyler üç farklı şekilde yürütülmüştür. Bunlardan ilkinde, 25°C 'de monokalsiyum fosfat ve dikalsiyum fosfat katı fazlarıyla dengede olan ve proseste geri döndürülen çözelti olarak isimlendirilen çözeltiye kireç ilavesiyle, toplam bileşim önce dikalsiyum fosfat kristalizasyon alanına sokularak, 25°C 'de iki saat karıştırmayla denge sağlanmıştır. Daha sonra bu karışıma, ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asit belirli hızda ilave edilerek monokalsiyum fosfat monohidratın oluşması sağlanmıştır.

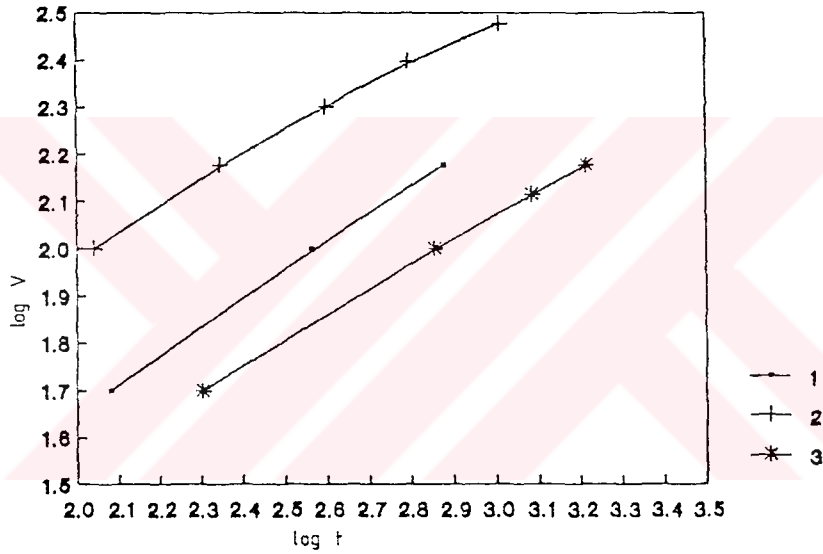
İkinci deney grubunda ise, ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asite kireç ilave edilerek, 25°C 'de monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonu gerçekleştirilmiş, daha sonra, geri dönen çözelti ilavesiyle süspansiyon yoğunluğu ayarlanmıştır.

Bu iki grubun kendi aralarında kıyaslanması amacıyla yapılan, 38 ve 39 numaralı deneylerde kullanılan ön temizlenmesi yapılmış fosforik asit ile geri döndürülen çözelti bileşimleri Tablo 5-12'de verilmiştir. 38 ve 39 numaralı deneylerde, reaktanların ilave sırasının elde edilen ürünlerdeki safsızlıkların konsantrasyonları üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, filtrasyon hızı ölçümlerinin yanı sıra elde edilen monokalsiyum fosfat monohidrat kristalleri ve ana çözeltile- rin kimyasal analizleri de yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5-13 de, genelleştirilmiş filtrasyon eşitliğine göre çizilen doğrular da Şekil 5-9'da gösterilmiştir.

Şekil 5-9'da, (1) numaralı doğru, geri döndürülen çözeltiye kireç ilavesiyle dikalsiyum fosfatın çöktürülmesinden sonra, bu karışımın ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asitin ilave edilmesiyle monokalsiyum fosfat monohidratın çöktürüldüğü 38 numaralı deneydeki filtrasyon hızlarını, (2) numaralı doğru ise ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asite kireç ilavesiyle monokalsiyum fosfat monohidratın çöktürülmesinden sonra, geri döndürülen çözelti ilavesiyle süspansiyon

Tablo 5-12 Kullanılan Ön Temizliği Yapılmış H_3PO_4 ve Geri Dönen Çözelti Bileşimleri

Bileşen	Ön Temizliği Yapılmış H_3PO_4 Bileşimi (%)	Geri Döndürülen Çözelti Bileşimi (%)
P_2O_5	43.74	26.98
CaO	1.32	4.95
SO_3	0.062	0.107
Cr	0.026	0.054
V	0.024	?
Al_2O_3	0.160	0.0684
Fe_2O_3	0.290	0.535



Şekil 5-9 38, 39 ve 40 Numaralı Deneylerin Filtrasyon Hızı Ölçümlerinin, genelleştirilmiş Filtrasyon Eşitliğine Göre Elde Edilen Doğruları.

yoğunluğunun ayarlandığı 39 numaralı deneydeki filtrasyon hızlarını göstermektedir. Bu doğruların karşılaştırılmasından, 39 numaralı deneyde filtrasyon hızının daha iyi olduğu, dolayısıyla bu şartlarda elde edilen monokalsiyum fosfat monohidrat kristallerinin boyutlarının daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, büyük boyutlu kristallerin daha az ana çözelti tutması nedeniyle, ana çözeltiden gelen Cr, Fe ve Al miktarlarının, 38 numaralı deneyde elde edilen monokalsiyum fosfat monohidrat kristallerine oranla daha az olduğu da Tablo 5-13'te verilen sonuçlardan görülmektedir.

Tablo 5-13 Reaktanların ilave sırasının, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Filtrasyon Hızları Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi.

Kullanılan ön temizlemesi yapılmış H_3PO_4 : 1000 g
 Kullanılan geri döndürülen çözelti : 1800 g
 Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 180 g
 Reaksiyon sıcaklığı : 25°C
 *Teorik süspansiyon yoğunluğu : %11
 Filtre yüzey alanı : 108 cm²

Deney No	Filtrasyon hızı		Monokalسيوم فوسفات monohidrat ana çözeltisi								Monokalسيوم فوسفات monohidrat (ıslak katı)									
	Süzüntü hacmi	Zaman	Miktar		Bileşim (%)				Miktar		Bileşim (%)				Miktar		Bileşim (%)			
	V(ml)	t(s)		(g)	P ₂ O ₅	CaO	SO ₃	Cr	V	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		(g)	P ₂ O ₅	CaO	SO ₃	Cr	V	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
38	50	120																		
	100	363	1828		26.01	4.96	0.053	0.054	0.0079	0.545	0.502	1152		38.87	12.58	0.145	0.045	-	0.493	0.310
	150	761																		
39	100	110																		
	150	222	1992		26.22	4.95	0.081	0.053	0.0047	0.565	0.514	988		40.58	13.27	0.140	0.029	-	0.329	0.294
	200	395																		

* (Kristal ağırlığı/Çözelti ağırlığı) x 100.

Reaktanların ilave sırasının, filtrasyon hızı üzerinde yukarıda belirlenen etkisinin kontrol edilmesi amacıyla yapılan bir seri deneyde de, sadece filtrasyon hızları ölçülerek, karşılaştırılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 5-14'de ve yine genelleştirilmiş filtrasyon eşitliğinin kullanılmasıyla elde edilen doğrular, 40 numaralı deney için Şekil 5-9'da (3 numaralı doğru), 41, 41', 42, 42' numaralı deneyler için de Şekil 5-10'da (sırasıyla 4, 5, 6 ve 7 numaralı doğrular) gösterilmiştir.

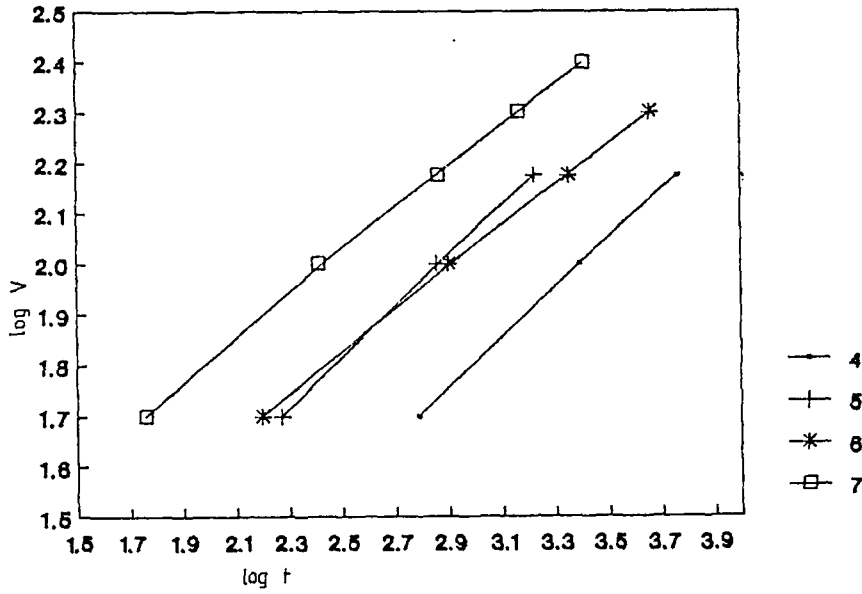
Tablo 5-14 Reaktanların İlave Sırasının $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Filtrasyon Hızı Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi.

Deney No	Reaktan ilavesi sırası	Teorik süspansiyon yoğunluğu (%)	Filtrasyon yüzey alanı $F(\text{cm}^2)$	Etkin basınç farkı $\Delta P(\text{mm Hg})$	Reaksiyon Sıcaklığı : 25°C	
					Süzüntü hacmi $V(\text{ml})$	Filtrasyon süresi $t(\text{s})$
40	1.Grup	14	108	640	50	201
					100	716
					130	1211
					150	1637
41	1.Grup	12	61	620	50	609
					100	2463
					150	5753
41'	1.Grup	6	61	620	50	187
					100	720
					150	1680
42	2.Grup	12	61	620	50	157
					100	795
					150	2250
					200	4570
42'	2.Grup	6	61	620	50	57
					100	258
					150	730
					200	1457
					250	2565

* 1.Grup: Geri döndürülen çözelti + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaksiyon karışımına ön temizlemesi yapılmış H_3PO_4 ilavesiyle yürütülen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu.
2.Grup: Ön temizlemesi yapılmış H_3PO_4 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaksiyon karışımına, geri dönen çözelti ilavesiyle süspansiyon yoğunluğunun ayarlanması.

Şekil 5-10'daki 4 ve 6 numaralı doğruların karşılaştırılması ve aynı şekilde 5 ve 7 numaralı doğruların karşılaştırılması, daha önce de belirlendiği gibi, ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asite kireç ilavesiyle monokalsiyum fosfat monohidrat kristallerinin oluşturulmasından sonra, geri döndürülen çözelti ile süspansiyon yoğunluğunun ayarlanması şeklinde yürütülen deneylerde, filtrasyon hızlarının daha iyi ve buna bağlı olarak da kristal boyutlarının daha büyük olduğunu doğrulamaktadır.

Reaktanların ilave sırasının monokalsiyum fosfat monohidrat kristallerinin boyutları üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan üçüncü gruba ait deneyde, ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asit önce geri döndürülen çözelti ile seyreltilmiş, daha sonra kireç



Şekil 5-10 41, 41', 42, 42' Numaralı Deneylerin Filtrasyon Hızı Ölçümlerinin, Genelleştirilmiş Filtrasyon Eşitliğine Göre Elde Edilen Doğruları.

ilavesiyle monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonu yapılmıştır. Bu deneyde, elde edilen kristallerin ana çözeltiden filtrasyonla ayrılması sırasında filtrasyon hızı ölçümleri yapılmış ve 2. gruba ait deney de kıyaslama amacıyla 3. grup deney şartlarında tekrarlanmıştır. Böylece, daha önce kendi aralarında kıyaslaması yapılmış olan 1. ve 2. grup yöntemlerden filtrasyon hızı açısından daha avantajlı olduğu belirlenen 2. grup yöntemle karşılaştırma yapılabilmektedir. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 5-15'te verilmiştir.

Tablo 5-15'deki filtrasyon hızı ölçümlerinin genelleştirilmiş filtrasyon eşitliğine göre elde edilen filtrasyon hızı doğruları da Şekil 5-11'de gösterilmiştir.

Şekil 5-11'de, 8 numaralı doğru (43. numaralı deney) ile 9 numaralı doğru (44 numaralı deney) karşılaştırıldığında, ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asitin geri döndürülen çözelti ile seyreltilmesinden sonra, kireç ilave edilmesiyle monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonunun gerçekleştirildiği yöntemin (3. Yöntem), daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir.

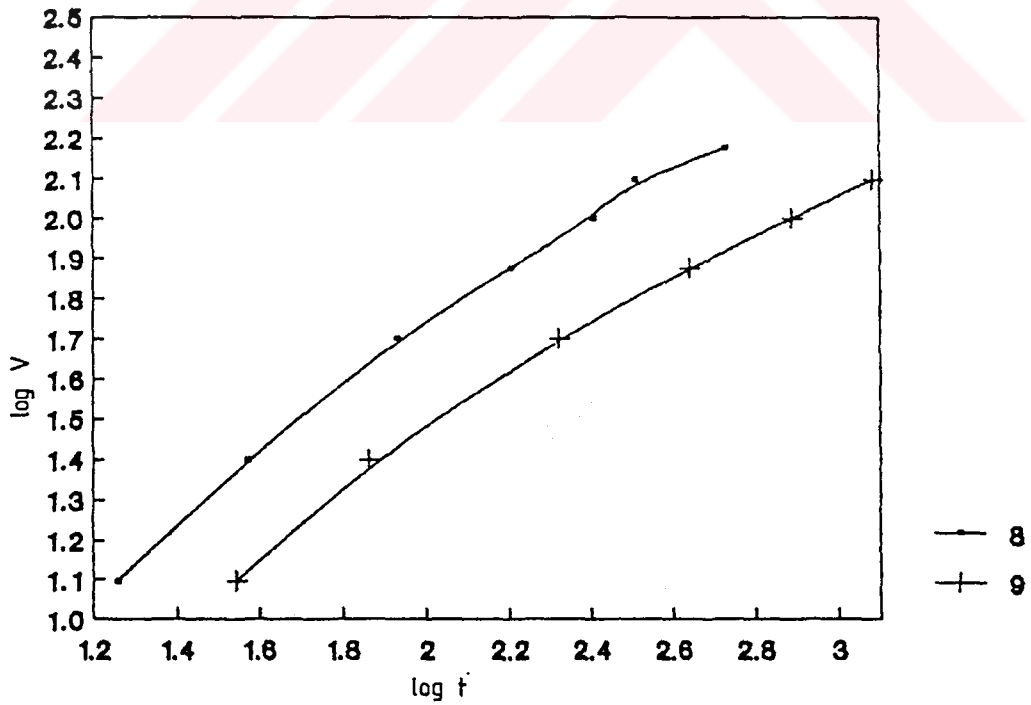
Monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonunda göz önüne

Tablo 5-15 Reaktanların ilave Sırasının $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Filtrasyon Hızı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.

Reaksiyon Sıcaklığı : 25°C

Deney No	Reaktan ilavesi sırası *	Teorik süspansiyon yoğunluğu (%)	Filtrasyon yüzey alanı $F(\text{cm}^2)$	Etkin basınç farkı $\Delta P(\text{mm Hg})$	Süzüntü hacmi $V(\text{ml})$	Filtrasyon süresi $t(\text{s})$
43	3. Grup	26	61	500	12.5	18
					25.0	37
					50.0	85
					75.0	160
					100.0	255
					125.0	378
					150.0	537
44	2. Grup	26	61	500	12.5	35
					25.0	73
					50.0	210
					75.0	438
					100.0	775
					125.0	1204

* 3. Grup: Ön temizlenmesi yapılmış H_3PO_4 + geri döndürülen çözelti karışımına kireç ilavesiyle monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonu.



Şekil 5-11 43 ve 44 Numaralı Deneylerin Filtrasyon Hızı Ölçümlerinin, Genelleştirilmiş Filtrasyon Eşitliğine Göre Elde Edilen Doğruları.

alınması gereken bir faktör de, kireçle yapılan reaksiyonun süresidir. Reaksiyon süresi kısa olduğu zaman, ortamda kalan serbest kireç nedeniyle kristal lapası yapışkan hale gelmekte ve özellikle 25°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bu durum sorun yaratmaktadır. Bunun önlenmesi için reaksiyon süresinin en az bir saat, tercihen iki saat olması gerekmektedir.

Monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonu üzerinde reaksiyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerin sonuçları Tablo 5-16'da verilmiştir.

Tablo 5-16'da verilen deney sonuçlarına göre, elde edilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin miktarı ve bileşimleri, reaksiyon süresinden bağımsız olarak aynı kalmaktadır. Ayrıca, reaksiyonun iki saatte tamamlandığı ve reaksiyon süresinin daha fazla artırılmasının herhangi bir yarar sağlamadığı da görülmektedir. Reaksiyon süresinin artırılması, karıştırmanın etkisiyle partiküllerin kırılmasına neden olarak az da olsa ters bir etki yapmaktadır.

Ön temizlenmesi yapılmış olan fosforik asitten, 25°C'de kireç ilavesiyle monokalsiyum fosfat monohidratın çöktürülmesinde, ilave edilmesi gereken toplam kireç miktarının hepsinin bir defada ilave edilmesi durumunda, elde edilen monokalsiyum fosfat monohidratın bileşimi dikalsiyum fosfat bölgesine kaymaktadır. Bunun nedeni, muhtemelen kireçle reaksiyon sırasında çözeltinin ısınması sonucu, lapa halindeki karışımın bileşiminin susuz dikalsiyum fosfat ve monokalsiyum fosfat monohidrattan oluşan iki katı fazın bulunduğu bölgeye girmesidir. Süspansiyon yoğunluğunun çok fazla olması nedeniyle de lapa halindeki karışım da dikalsiyum fosfatın tekrar monokalsiyum fosfata dönüşmesi güçleşmekte, ya da çok uzun süre gerektirmektedir. Bu etkinin incelenmesi için yapılan deneylerin sonuçları Tablo 5-17'de verilmiştir.

Deneylerde, gerekli olan toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in 2/5'si, 3/5'ü, 4/5'ü ilave edildikten sonra sıcaklık ölçümleri yapılmış, daha sonra karışım 25°C'ye soğutulurak geri kalan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilip, karışımlar ortam sıcaklığında iki gün bekletilmiştir. Tekrar 25°C'ye ısıtılan karışımlar, 1.5 saat karıştırıldıktan sonra süzülerek katı faz ana çözeltiden ayrılmıştır. İlk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinden sonra karışımların sıcaklıkları

Tablo 5-16 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerinde Reaksiyon Süresinin Etkisinin İncelenmesi.

Kullanılan ön temizliği yapılmış H_3PO_4 : 1000 g
 Kullanılan geri döndürülen çözelti : 1400 g
 Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 167 g
 Reaksiyon sıcaklığı : 25°C

Deney No	Reaksiyon süresi saat	Kullanılan ön temizlenmiş H_3PO_4 bileşimi (%)	Kullanılan geri döndürülen çözelti bileşimi (%)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ana çözeltisi					$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ıslak katı)	
				Filtrasyon hızı * $\frac{V \text{ (ml)}}{t \text{ (s)}}$	Miktar (g)	pH	Yoğunluk (g/cm ³)	Bileşim (%)	Miktar (g)	Bileşim (%)
45	2	P_2O_5 : 42.12 CaO : 1.22	P_2O_5 : 22.05 CaO : 5.73	30 183 50 450 75 963	1410	2.1	1.3454	P_2O_5 : 24.75 CaO : 5.36	1090	P_2O_5 : 36.06 CaO : 12.79
46	4	P_2O_5 : 42.12 CaO : 1.22	P_2O_5 : 22.05 CaO : 5.73	30 267 50 695 75 1535	1410	2.1	1.3439	P_2O_5 : 24.53 CaO : 5.22	1111	P_2O_5 : 35.96 CaO : 12.66
47	5	P_2O_5 : 42.12 CaO : 1.22	P_2O_5 : 22.05 CaO : 5.73	30 215 50 565 75 1177	1450	2.2	1.3448	P_2O_5 : 23.65 CaO : 5.29	1050	P_2O_5 : 36.12 CaO : 12.70
48	24	P_2O_5 : 42.12 CaO : 1.22	P_2O_5 : 22.05 CaO : 5.73	30 245 50 593 75 1320	1430	2.2	1.3420	P_2O_5 : 23.95 CaO : 5.16	1080	P_2O_5 : 36.06 CaO : 12.60

* $\Delta P = 400 \text{ mm Hg}$

Tablo 5-17 25°C'de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Üretiminde Gerekli Olan Toplam Kirecin Kademeli İlave Edilmesinin Reaksiyon Karışımının Sıcaklığı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.

Kullanılan Ön Temizlenmiş H_3PO_4 : 1000 g							
Kullanılan Geri Döndürülen Çözelti: 1210 g							
Gerekten Toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 172.7 g							
Reaksiyon Sıcaklığı : 25°C							
Deney No	Ön temizlemesi yapılmış H_3PO_4 bileşimi (%)	Kullanılan geri dönen çözelti bileşimi (%)	İlk kademede ilave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı	İlk kademeden sonra karışımın sıcaklığı (°C)	Toplam kireç ilavesinden sonra çözeltinin Miktarı (g)	Bileşimi (%)	Öretilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ıslak katı) Miktarı (g)
49	P_2O_5 : 43.9	P_2O_5 : 23.5	2/5	39	1150	P_2O_5 : 24.76	P_2O_5 : 36.84
	CaO : 1.49	CaO : 6.45				CaO : 5.42	CaO : 12.72
50	P_2O_5 : 43.9	P_2O_5 : 23.5	3/5	44	1160	P_2O_5 : 24.36	P_2O_5 : 37.30
	CaO : 1.49	CaO : 6.45				CaO : 5.48	CaO : 12.98
51	P_2O_5 : 43.9	P_2O_5 : 23.5	4/5	49	1170	P_2O_5 : 24.43	P_2O_5 : 37.96
	CaO : 1.49	CaO : 6.45				CaO : 5.66	CaO : 13.23

sırasıyla 39°C, 44°C ve 49°C'ye yükselmiştir. Bu kademedeki toplam bileşimler ise sırasıyla %31.73 P_2O_5 , %6.4 CaO ; %31.26 P_2O_5 , %7.42 CaO ; %30.8 P_2O_5 , %8.4 CaO değerlerini almaktadır. Bu toplam bileşimlere karşılık gelen noktalar Şekil 3-7'deki diyagrama yerleştirildiğinde, susuz dikalsiyum fosfat ve monokalsiyum fosfat monohidrat katı fazlarının bulunduğu iki katı fazlı bölgeye girme tehlikesinin, sadece gereken toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in 4/5'ünün ilave edilmesi durumunda (sıcaklık 50°C) söz konusu olduğu görülmektedir. Gerekli olan toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in hepsinin birden ilave edilmesi durumunda bu tehlike daha kesin bir şekilde ortaya çıkacaktır. Ancak, Tablo 5-17'deki katı faz bileşimlerinin hepsi monokalsiyum fosfat monohidrat (ıslak) bileşimine uymaktadır. Bunun nedeni, reaksiyon karışımlarının uzun bir süre bekletilmesi sonucunda, başlangıçta çökmüş olan dikalsiyum fosfatın tekrar monokalsiyum fosfat monohidrata dönüşümünün mümkün olmasıdır. Ancak, monokalsiyum fosfat monohidratın 25°C sıcaklıkta çöktürülmesi işleminde, daha önce belirlenen iki saatlik reaksiyon süreleri için, önce gerekli olan toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in 3/5'ünün ilave edilmesi, daha sonra karışımın 25°C'ye soğutulup geri kalan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in ilavesinden sonra da reaksiyon süresince bu sıcaklığın (25°C) kontrol edilmesi gerekecektir.

25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen monokalsiyum fosfat monohidrat kristalleri asetonla yıkanarak üzerindeki ana çözelti giderilmiş ve havada kurutulan bu kristaller X-ışınları difraktometresi ile incelenmiştir. Elde edilen diyagram EK A'da

Şekil A.2'de verilmiştir.

5.4. Monokalsiyum Fosfat Monohidrat Kristalizasyonundan Çıkan Çözeltinin Değerlendirilmesi-Dikalsiyum Fosfat Çöktürülmesi

Monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonundan çıkan çözelti %25-30 seviyesinde P_2O_5 içerir. Bu çözeltinin iki şekilde değerlendirilmesi mümkündür. Bunlardan ilki, bu çözeltiye sülfürik asit ilavesiyle çözeltinin içerdiği kalsiyumun $CaSO_4$ halinde çöktürülerek ayrılması ve fosforik asit üretilmesidir. Üretilen fosforik asit krom içeriğinden dolayı koyu yeşil renkli olduğundan kullanılması zordur. Ancak bu asit, gübre fabrikalarında üretilen filtre asidine katılarak TSP üretiminde kullanılabilir. Çözeltinin değerlendirilmesinin ikinci yolu ise, bu çözeltiye yeniden kireç ilavesiyle dikalsiyum fosfat üretmektir.

Monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonundan çıkan ve Cr (III) tuzlarını içeren koyu yeşil renkli çözeltiden dikalsiyum fosfat kristalizasyonunun sakıncalı yanı, Cr (III) tuzlarının kireçle reaksiyon sırasında $Cr(OH)_3$ halinde çökmeleri ve elde edilen dikalsiyum fosfat ürününün bu nedenle yeşil olmasıdır. Dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi sırasında $Cr(OH)_3$ 'in çökmesinin önlenmesi amacıyla, kireç ilavesinden önce çözeltinin H_2O_2 veya $KMnO_4$ ile muamele edilmesiyle Cr (III) tuzlarının Cr (VI) haline yükseltgenmesi düşünülmüş, ancak bu amaçla yapılan çalışmalardan sonuç elde edilememiştir.

Dikalsiyum fosfatın yeşil rengini önlemenin bir diğer yolu da, EDTA katkısı ile Cr (III) tuzlarının komplekslenerek, dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi sırasında çözeltide kalmasının sağlanmasıdır. Yapılan çalışmalarda EDTA katkısı ile de yeterli kompleksleme sağlanamamıştır.

Pratik olarak, dikalsiyum fosfatın çözünürlüğünün olmadığı kabul edilebilir. Buna göre, çözeltideki fosfat değerlerinin hepsini dikalsiyum fosfat halinde çöktürmek için gerekli olan $Ca(OH)_2$ miktarı, çözeltinin P_2O_5 ve CaO konsantrasyonları göz önüne alınarak hesaplanabilir.

Bu işlem sırasında reaktörde oluşan süspansiyon yoğunluğunun %20 seviyesinde tutulması için, ortalama yeterli miktarda su da beslemek gerekmektedir.

Dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi sonucunda, çözeltinin pH'ının 8'e kadar yükseldiği belirlenmiştir. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'ün çökmesi ise $\text{pH}=3.5$ civarında başlayıp, $\text{pH}=4$ civarında tamamlanmaktadır. Bu nedenle, dikalsiyum fosfatın iki ayrı kısım halinde çöktürülebileceği düşünülmüştür. Krom içeren çözelti, önce tüm yeşil renk çökeltiye geçecek şekilde kireçle muamele edilip, kalan çözeltiden temiz dikalsiyum fosfat çöktürülecektir.

Deneyisel çalışmada, dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi için gereken toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının 1/5, 1/4, 2/4, 3/4 ve tamamının ilave edilmesiyle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen çökeltilerin ve çözeltilerin analizleri yapılarak, başlangıçta çözeltide mevcut olan safsızlıkların dağılımı incelenmiştir. Deneylerde kullanılan monokalsiyum fosfat kristalizasyonundan çıkan çözeltinin bileşimi Tablo 5-18'de, deney sonuçları ise Tablo 5-19'da gösterilmiştir.

Tablo 5-18 Dikalsiyum Fosfatın Kademeli Olarak Çöktürülmesinde Kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisi Bileşimi

Bileşen	Bileşim (%)
P_2O_5	22.50
CaO	5.73
Cr	0.01286
V	0.00479
Al_2O_3	0.3510
Fe_2O_3	0.1615
F	0.0268

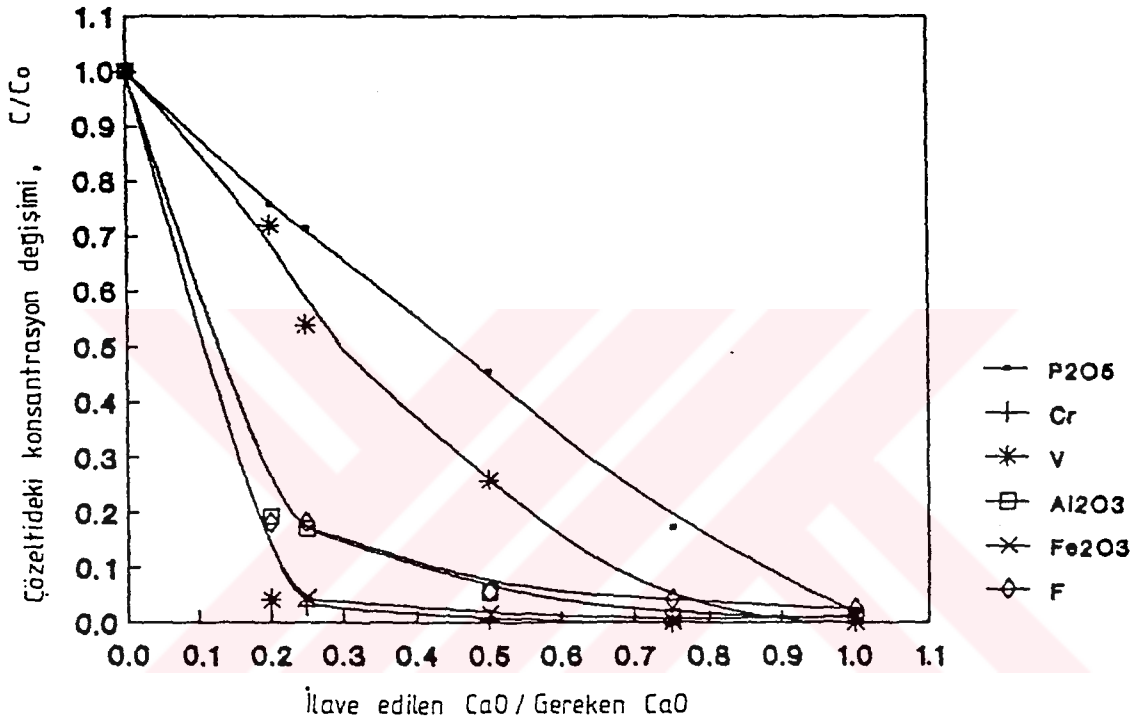
Deneylerde, safsızlıkların giderilme derecesinin incelenebilmesi amacıyla, reaksiyon ortamına ilave edilen su da göz önüne alınarak, başlangıçta çözeltide bulunan safsızlık konsantrasyonları yeniden hesaplanmış ve değişik oranlardaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesiyle elde edilen çözeltilerin analiz sonuçlarından safsızlıkların değişim oranları hesaplanarak, Şekil 5-12'de gösterilmiştir. Şekilde, dikalsiyum fosfatın çökmesi sırasında değişik safsızlıkların çökme oranları açıkça görülmektedir. Benzer hesaplamaların katı faz yapısının göz önüne alınarak

Tablo 5-19 Dikalsiyum Fosfatın Kademeli Olarak Çöktürülmesinde Safsızlıkların Davranışının İncelenmesi

Kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisi : 1000 g
 Kullanılan H_2O Miktarı : 1697 g
 Gerekli Olan Toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 158,7 g
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25°C

Deney No	Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı	Dikalsiyum fosfat ana çözeltisi						Dikalsiyum fosfat katı fazı(ıslak katı)											
		Miktar (g)	pH	Yoğunluk (g/cm ³)	Bileşim (%)					Miktar (g)	Bileşim (%)								
					P ₂ O ₅	CaO	Cr x10 ⁴	V x10 ⁴	Al ₂ O ₃ x10 ⁴		Fe ₂ O ₃ x10 ⁴	F x10 ⁴	P ₂ O ₅	CaO	Cr x10 ⁴	V x10 ⁴	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
52	1/5	2508	3.4	1.0914	6.34	1.78	2.02	12.8	250	24.7	18	221	29.87	20.21	559	71.5	1.304	0.703	0.101
53	1/4	2463	3.4	1.0859	5.96	1.66	1.44	9.6	220	28.5	18	274	28.57	17.09	458	89.0	1.094	0.564	0.082
54	2/4	2207	3.6	1.0512	3.81	0.97	0.27	4.6	72	10.2	5.5	571	24.70	16.93	224	66.0	0.594	0.444	0.045
55	3/4	1969	5.2	1.0137	1.45	0.13	-	-	14	3.6	4.3	848	23.16	17.20	56	56.0	0.410	0.189	0.031
56	4/4	1714	8.0	1.0000	0.17	0.09	-	-	15	7.0	2.5	1144	19.41	15.50	112	42.0	0.304	0.140	0.023

yapılamamasının nedeni, dikalsiyum fosfatın çökmesi sırasında ortamdaki incelenen safsızlıkların da birlikte çökmesi nedeniyle katı faza yapışan ana çözelti için düzeltme yapılamamasıdır.



Şekil 5-12 Dikalsiyum Fosfatın Kademeli Olarak Çöktürülmesinde İlave Edilen Ca(OH)_2 Oranına Bağlı Olarak Safsızlıkların Değişimi.

Şekil 5-12'den görülebileceği gibi, dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi için gerekli olan Ca(OH)_2 'in 1/5'inin ilave edilmesiyle gerçekleştirilen reaksiyon sonunda, krom ve demirin %95'inden fazlası, alüminyum ve florun ise yaklaşık %80'i giderilebilmektedir. Buna karşılık vanadyum, ilave edilen Ca(OH)_2 oranına bağlı olarak giderek artan oranlarda çökmektedir. Çözeltide mevcut P_2O_5 'in ise, katı faza yapışan ana çözeltiden kaynaklanan kayıp hariç olmak üzere yaklaşık olarak %23'ü kaybedilmektedir.

Bu çalışmada dikalsiyum fosfatın kademeli olarak çöktürülmesiyle daha saf bir yapıda üretilmek istenmesinin nedeni, endüstride hayvan yemi üretiminde kullanılan bu maddenin kanserojen olduğu bilinen krom bileşiklerinden arındırılmış olarak üretilmek istenmesidir.

Dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi sırasında, daha az P_2O_5 kaybı ile safsızlıkların giderilebilmesi için, ya bu safsızlıkların çözünürlüklerinin artırılması ya da çözünürlüklerinin azaltılması gereklidir. Dikalsiyum fosfat çöktürülmesinde de en önemli safsızlık olarak krom göz önüne alındığı için, bu konu özellikle krom açısından incelenmiştir. Literatürün incelenmesi sonucu, $Cr(OH)_3$ 'ün çözünürlüğünün klorür iyonu içeren çözeltilerde arttığı belirlenmiştir. Tablo 5-20, $Cr(OH)_3$ in klorür iyonu içeren ve içermeyen ortamlardaki çözünürlük değerlerini vermektedir.

Tablo 5-20 $Cr(OH)_3$ 'ün Klorür İyonu İçeren ve İçermeyen Çözeltilerdeki Çözünürlük Değerleri [242].

pH	$Cr(OH)_3$ 'ün Çözünürlüğü (g/l Cr)	
	Klorür iyonu içermeyen ortam	Klorür iyonu içeren ortam
2	10^{-2}	-
3	10^{-5}	10^2
4	10^{-8}	10^0
5	10^{-11}	$10^{-2.5}$
6	-	$10^{-4.5}$

Tablo 5-20'de verilen değerler karşılaştırıldığında, klorür iyonlarının $Cr(OH)_3$ 'ün çözünürlüğünü artırdığı görülmektedir. Bu durumda, monokalsiyum fosfat monohidrat çöktürülmesinden sonra ele geçen ve Cr (III) tuzlarını içeren çözeltiye belirli konsantrasyonda klorür iyonu ilave edilmesi halinde, pH=4-5 arasında $Cr(OH)_3$ 'ün çözünürlüğünün 10^0 - $10^{-2.5}$ g/l Cr gibi oldukça yüksek değerler göstermesi, kromun hemen hemen hepsinin çözeltide kalacağını düşündürmüştür. Deneylerde, monokalsiyum fosfat monohidrat kristalizasyonundan kalan çözeltiye içerdiği P_2O_5 'in hepsini dikalsiyum fosfat halinde çöktürmek için gerekli miktarda $Ca(OH)_2$, süspansiyon yoğunluğunun %20 seviyesinde olması için yeterli miktarda su ve değişen miktarlarda NaCl ilave edilerek, çöktürülen dikalsiyum fosfatların renkleri incelenmiştir. Deney sonuçları Tablo 5-21'de verilmektedir.

Tablo 5-21 Klorür İyonu Konsantrasyonunun, Dikalsiyum Fosfatın Yeşil Rengi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisi : 1000 g

Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarı : 164 g

Kullanılan Su Miktarı : 2194 g

Reaksiyon Sıcaklığı : Ortam

sıcaklığı

Reaksiyon Süresi : 2 saat

Deney No	Kullanılan NaCl miktarı (g)	CaHPO ₄ .2H ₂ O Ana Çözeltisi		CaHPO ₄ .2H ₂ O Katı Fazı	
		pH	Renk	Miktar (g)	Renk
57	149.25	5.55	Sarı	987.31	Yeşil
58	298.50	5.10	Sarı	967.16	Yeşil
59	447.76	5.05	Sarı	1008.95	Yeşil
60	597.00	5.00	Sarı	1020.89	Yeşil

Deney sonuçları, düşünülenin aksine, klorür iyonu içeren ortamda kromun çözeltide kalmayıp, dikalsiyum fosfatla birlikte çöktüğünü göstermektedir. Bundan sonra yapılan deneylerde, sabit bir klorür iyonu konsantrasyonunda, dikalsiyum fosfatın kademeli olarak çöktürülmesi incelenerek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'ün çökmesinin hangi kademede tamamlandığı, katı fazın yeşil renginin incelenmesiyle araştırılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5-22'de görülmektedir.

Tablo 5-22 Sabit Konsantrasyonda Klorür İyonu İçeren $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Çözeltisinden $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun Kademeli Olarak Çöktürülmesi.

Kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisi : 1000 g

Kullanılan Su Miktarı : 2194 g

İlave Edilen NaCl Miktarı : 597 g

Reaksiyon Sıcaklığı : Ortam

sıcaklığı

Reaksiyon Süresi : 3 saat

Deney No	Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı (g)	CaHPO ₄ .2H ₂ O Ana Çözeltisi		CaHPO ₄ .2H ₂ O Katı Faz	
		pH	Renk	Miktar (g)	Renk
61	44.78	2.2	Sarı	264.2	Yeşil
62	89.55	2.4	Sarı	573.1	Açık yeşil
63	134.33	3.2	Sarı	832.8	Açık yeşil

pH=4 değerinde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'in çözünürlüğü 1 g/l Cr değerinde olduğu için, daha düşük deney ortamı pH'larında (2.2-3.2) kromun hepsinin çözeltide kalması beklenmiş, ancak Tablo 5-22'de verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi pH=2.2 değerinde elde edilen katı faz, daha yüksek pH'larda elde edilen katı fazlara göre daha koyu yeşil bir renk göstermiştir. Bu durumda, monokalsiyum fosfat monohidrat üretiminden çıkan çözeltiden kromun, klorür iyonları varlığında bir ön çöktürmeyle giderilmesi düşünülmüştür.

Klorür iyonu ilave edilen monokalsiyum fosfat monohidrat ana çözeltisinden dikalsiyum fosfatın kademeli olarak çöktürülmesinde, saf-sızlıkların değişiminin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ana çözeltisinin bileşimi Tablo 5-23'te ve bu deneylere ait sonuçlar da Tablo 5-24'te verilmiştir.

Tablo 5-23 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun Klorür iyonu İçeren Ortamda Kademeli Olarak Çöktürülmesinde Kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisi Bileşimi

Bileşen	Bileşim (%)
P_2O_5	21.87
CaO	4.68
Cr	0.055
V	0.00885
Al_2O_3	0.975
Fe_2O_3	0.594
F	0.05658

Bileşimi Tablo 5-23'te verilen monokalsiyum fosfat monohidrat ana çözeltisi, %50.72 P_2O_5 , %0.06 CaO, %1.06 MgO, %0.1 F, %0.56 Al_2O_3 , %0.30 Fe_2O_3 ve %0.49 SO_3 içeren berrak yeşil renkli fosforik asitten hazırlanmıştır. Bu asitin sülfat içeriğinin, bileşimi Tablo 4-1'de verilen kahverengi fosforik asite oranla oldukça düşük olması nedeniyle, kireç ilavesiyle yapılan ön temizleme işlemine gerek olmadan, doğrudan 25°C'de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu yapılarak, elde edilen ana çözelti filtrasyonla katı fazdan ayrılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5-24'te verilmiştir.

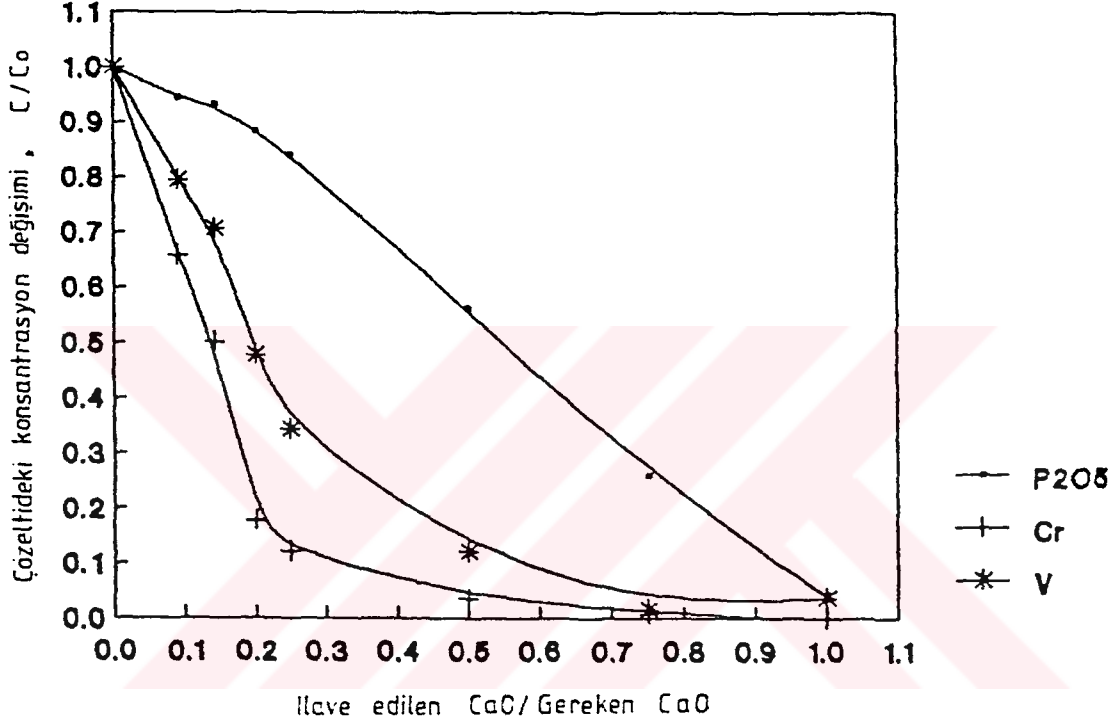
Tablo 5-24'te sonuçları verilen deneylerde, sadece, dikalsiyum fosfatın rengini bozan, kanserojen nitelikteki ağır metaller incelenmiştir. Şekil 5-13, Şekil 5-12'ye benzer olarak göz önüne alınan

Tablo 5-24 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisinden Klorür İyonu Varlığında $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun Kademeli Olarak Çöktürülmesinde Safsızlıkların Değişiminin İncelenmesi

Kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisi : 1000 g
 Kullanılan H_2O Miktarı : 2194 g
 İlave Edilen NaCl Miktarı : 597 g
 Gereken Toplam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarı : 167.6 g
 Reaksiyon Süresi : 2 saat
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25°C

Deney No	İlave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranı	Dikalsiyum fosfat ana çözeltisi				Dikalsiyum fosfat katı fazı (ıslak)			
		Miktar (g)	pH	Yoğunluk (g/cm^3)	Renk	Bileşim (%) P_2O_5 CaO $\text{Cr} \times 10^4$ $\text{V} \times 10^4$ Cl	Miktar (g)	Bileşim (%) P_2O_5 CaO $\text{Cr} \times 10^4$ $\text{V} \times 10^4$ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ (ağırlıkça)	
64	1/11	3744	1.6	1.2109	Yeşil	5.45 1.55 95.4 14.3 9.55	61.64	11.95 1.11 3241 258.2	10.760
65	1/7	3719	1.7	1.2079	Açık yeşil	5.37 1.69 72.8 12.7 9.46	94.03	15.27 1.69 3000 229.6	9.040
66	1/5	3666	2.05	1.2049	Açık yeşil	5.10 1.85 25.7 8.6 9.20	161.19	13.37 3.74 2847 231.6	3.570
67	1/4	3572	2.2	1.1979	Sarı	4.85 1.68 17.5 6.2 9.30	264.18	15.40 6.60 1804 176.8	2.330
68	2/4	3307	2.4	1.1773	Sarı	3.25 1.01 5.5 2.2 9.63	573.13	15.80 12.11 933 107.4	1.305
69	3/4	3093	3.2	1.1508	Sarı	1.50 0.23 1.3 0.3 10.02	832.84	17.60 14.23 659 81.6	1.237
70	4/4	2834	6.1	1.1328	Sarı	0.23 - - 0.7 10.46	1135.82	21.61 16.32 487 59.0	1.324

safsızlıkların çökme oranlarını göstermektedir. Şekil 5-13'ten görülen diğer bir özellik, bu deneylerde klorür iyonu içermeyen ortama göre dikalsiyum fosfat dihidratın çökmesinin geciktirilmiş olmasıdır. Bunun sonucu olarak da, aynı P_2O_5 kaybı için daha fazla kireç ilavesiyle ön çöktürme işleminin yapılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 5-13 Dikalsiyum Fosfatın Klorür İyonu İçeren Ortamda Kademeli Olarak Çöktürülmesinde İlave Edilen $Ca(OH)_2$ Oranına Bağlı Olarak Safsızlıkların Değişimi.

Dikalsiyum fosfat üretiminde safsızlık giderme kademesinde sodyum klorür konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla, monokalsiyum fosfat üretiminden çıkan çözeltiliye değişen miktarlarda sodyum klorür ilave edildikten sonra, dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi için gerekli olan toplam kireç miktarının $1/4$ 'i ilave edilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 5-25 'te verilmiştir.

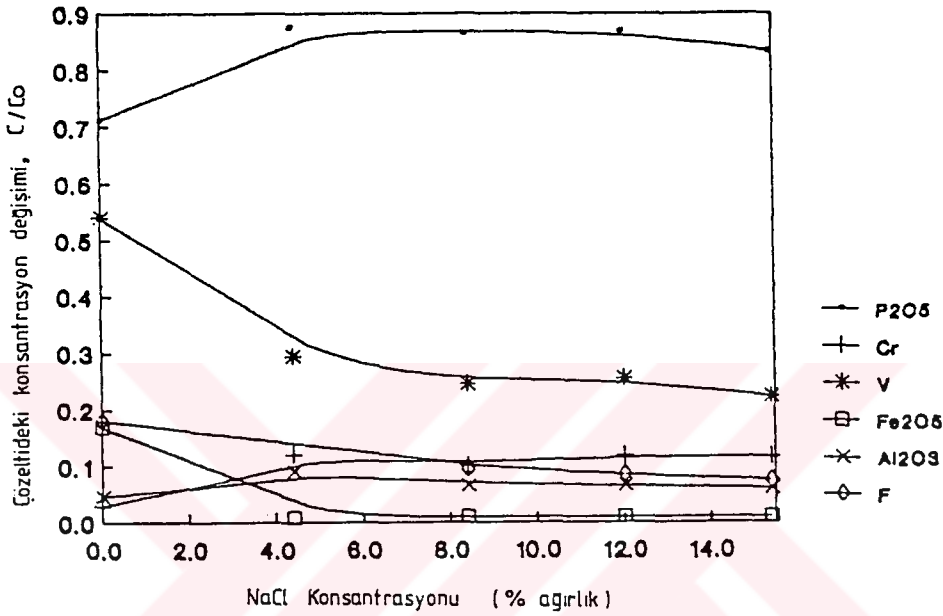
Tablo 5-25 Dikalsiyum Fosfat Üretiminde Safsızlık Giderme Kademesinde NaCl Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Kullanılan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ana Çözeltisi : 1000 g
 Kullanılan Su Miktarı : 2227 g
 Kullanılan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarı : 45.5 g
 Reaksiyon Sıcaklığı : 25°C

Deney No	Kullanılan NaCl miktarı (g)	Elde edilen ürünün cinsi *	Miktar (g)	pH	Yoğunluk (g/cm ³)	Bileşim (%)								
						P ₂ O ₅	CaO	Cr $\times 10^4$	V $\times 10^4$	Al ₂ O ₃ $\times 10^4$	Fe ₂ O ₃ $\times 10^4$	F	Cl	Na
71	149.3	Çözelti	3227	2.8	1.1218	5.59	1.97	19.4	5.9	261.8	16.2	-	2.72	1.76
		Katı	197	-	-	43.93	22.84	6519	580	46200	33200	0.54	3.50	2.99
72	298.5	Çözelti	3330	2.5	1.1478	5.30	1.85	15.5	4.7	183.7	18.4	0.0015	5.14	2.99
		Katı	245	-	-	40.11	20.74	5522	510	39500	26900	0.44	6.94	5.91
73	447.8	Çözelti	3479	2.2	1.1753	5.11	1.75	17.6	4.7	175.9	16.9	0.0013	7.41	4.50
		Katı	248	-	-	35.80	19.64	4843	450	36500	22900	0.43	10.28	7.01
74	597.0	Çözelti	3612	2.2	1.1978	4.71	1.63	16.5	3.9	153.0	16.4	0.0011	9.44	6.00
		Katı	267	-	-	36.38	19.53	4243	440	32100	17800	-	12.25	9.33

* Çözelti : Dikalsiyum fosfat ana çözeltisi
 Katı (kuru tartım): Dikalsiyum fosfat

Reaksiyon ortamına ilave edilen su ve sodyum klorür miktarının seyreltme etkisinin göz önüne alınmasıyla, dikalsiyum fosfat üretimine giren çözeltideki safsızlık konsantrasyonları yeniden hesaplanmış ve Tablo 5-25'teki analiz sonuçlarından, belirtilen safsızlıkların çözeltilerdeki değişim oranları hesaplanarak, kullanılan sodyum klorür konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 5-14'te gösterilmiştir.



Şekil 5-14 Dikalsiyum Fosfat Üretiminde Safsızlık Giderme Kademesinde NaCl Konsantrasyonunun Etkisi.

Şekil 5-14'ten, %4 NaCl konsantrasyonundan sonra çözeltide kalan safsızlık oranlarının (C/Co) pratik olarak sabit kaldığı görülmektedir. Ancak, sodyum klorür konsantrasyonundaki artış, çözeltinin pH'ının düşmesine neden olmaktadır.

Dikalsiyum fosfat kristalizasyonundan önce ortama sodyum klorür ilave edilmesinin yararlı olup olmadığını anlayabilmek için, Şekil 5-12 ve Şekil 5-13'ten aynı P₂O₅ kaybı için söz konusu olan safsızlık giderme oranları belirlenerek Tablo 5-26'da verilmiştir.

Şekil 5-12 ve 5-13 göz önüne alınarak bu tablodan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Monokalsiyum fosfat monohidrat üretiminden çıkan çözeltiden dikalsiyum fosfatın çöktürülmesi işleminde, klorür iyonu içermeyen çözelti-lerde krom giderme oranı, kullanılan Ca(OH)₂ miktarının artmasıyla

Tablo 5-26 Aynı P_2O_5 Kayıpları İçin Klorür İyonu İçeren ve Klorür İyonu İçermeyen Ortamlarda Safsızlıkların Giderilme Oranlarının Karşılaştırılması.

P_2O_5 Kaybı (%)	NaCl konsantrasyonu (% ağırlık)	Çözeltideki safsızlıkların değişim oranları C/Co	
		Cr	V
15.0	0.0	0.340	0.835
	15.7	0.130	0.395
20	0.0	0.140	0.765
	15.7	0.090	0.290
25	0.0	0.060	0.700
	15.7	0.060	0.230
30	0.0	0.030	0.530
	15.7	0.045	0.190

hızlı bir şekilde artmaktadır. Ancak %20'ye kadar olan P_2O_5 kayıplarında, ortama klorür iyonu ilave edilmesi (NaCl olarak) krom giderme oranını iyileştirmektedir.

- Klorür iyonu ilavesi, özellikle vanadyumun çökmesini kullanılan kireç miktarının artmasıyla tüm bölgede gözle görülebilir şekilde artmaktadır.
- Vanadyum konsantrasyonu düşük olan monokalsiyum fosfat monohidrat ana çözeltilerinden dikalsiyum fosfatın çöktürülmesinde, ortama klorür iyonu ilave edilmesinin büyük bir yararı olmayacaktır. Çünkü, ön saflaştırma işleminden sonra çöktürülen dikalsiyum fosfat bünyesinde önemli ölçüde ana çözelti ve sodyum klorür tutacak ve ayrı bir yıkama işlemi gerekecektir. Bu nedenle, sodyum klorür ilavesi sadece yüksek vanadyum konsantrasyonuna sahip çözeltiler için uygun görülmektedir.
- Fluor giderme oranı sodyum klorür konsantrasyonunun artmasıyla hafifçe artmaktadır. Ancak fluor giderme açısından iki yöntem arasında büyük bir fark görülmektedir.
- Sodyum klorür konsantrasyonunun artışı çözelti pH'ını düşürmesine rağmen, Fe_2O_3 ve Al_2O_3 giderilmesini etkilememektedir.
- Tüm safsızlıklar göz önüne alındığında, dikalsiyum fosfat üretiminde ön çöktürmeyle safsızlık giderme işleminin ağırlıkça %4-5 NaCl

içeren bir ortamda yapılmasının daha yararlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu şartlarda daha düşük P_2O_5 kaybı ile Cr ve V safsızlıklarının giderilmesi mümkün olduğu gibi, çözeltinin pH'ı da çok az değişmektedir.

- g) Dikalsiyum fosfat üretiminden önce dikalsiyum fosfatın kısmen çöktürülmesiyle çözeltideki safsızlıkların giderilmesinde en iyi sonuç, başlangıçtaki P_2O_5 'in %20'sinin çöktürülmesiyle elde edilmektedir. Bu işlem stokiometrik olarak hesaplanan kirecin %28'inin kullanılması ile yapılabilmekte ve çözeltide bulunan safsızlıklar yaklaşık olarak;

Cr : % 75

V : % 75

F : % 85

Fe_2O_3 : % 98

Al_2O_3 : % 85

civarında giderilebilmektedir.

Dikalsiyum fosfat üretim kademesinde elde edilen safsızlıkları taşıyan $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ve saf $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 'ın X-ışınları difraktometresinde yapılan incelemeleri sonucunda elde edilen diyagramlar Ek A'da Şekil A.3 ve Şekil A.4 de gösterilmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma sırasında elde edilen toplu sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.

1) İncelenen yöntem yaş yöntem fosforik asitin fosfat içeriğinin kalsiyum tuzları halinde seçimli kristalizasyonuna dayandığı için, bir ön saflaştırma kademesiyle ham asitin sülfat konsantrasyonunun düşürülmesi zorunludur. Ön saflaştırma kademesi 1000 kg ham fosforik asite, 200 kg su ve 50 kg Ca(OH)_2 ilave edilmesi ve reaksiyonun $75-80^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle yürütülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu kademedede, reaksiyon karışımına 2 kg Na_2S ilave edilmesiyle, asit içindeki ağır metaller de sülfürleri halinde çöktürülerek uzaklaştırılmaktadır.

2) Yukarıda belirtilen ön saflaştırma koşulları altında elde edilen çökeltinin kimyasal analizi ve X-ışınları difraktometresi ile yapılan incelemeleri sonucunda, çökeltinin sadece $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 'dan oluştuğu belirlenmiştir. Kullanılan yaş yöntem fosforik asitin sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak ön saflaştırılması yapılmış olan fosforik asitin bileşimi değişebilmesine rağmen, bu kademedede hiç bir zaman $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon sahasına girilmemesi gerekmektedir. Elde edilen ön saflaştırılmış asit %41-46 P_2O_5 ve %1.1-1.5 CaO konsantrasyonlarına sahiptir.

3) Ham fosforik asit içinde çözünmemiş halde bulunan organik safsızlar, ön saflaştırma kademesinde çöken $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 'ın filtrasyonu sırasında filtre keki tarafından tutulmakta, böylece berrak, koyu yeşil renkli bir çözelti elde edilmektedir.

Ham fosforik asit içindeki Cr, V, Fe, Al ve F safsızlıkları ise, ön saflaştırma kademesinde çökmekte ve tümüyle ön saflaştırması yapılmış olan fosforik asit içinde kalmaktadır.

4) Ham fosforik asit içindeki P_2O_5 'in %14-15 kadarı filtre keki tarafından tutulan ana çözelti nedeniyle, sistemden atık olarak

uzaklaşmaktadır.

5) Ön saflaştırılması yapılmış olan fosforik asite kireç ilavesiyle $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretiminde verim, reaksiyon sıcaklığının düşmesiyle artmaktadır. Bu kademede ekonomik bakımdan optimum sıcaklık 25°C 'dir. Bu sıcaklıkta, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunun uygun bir şekilde yapılabilmesi için kristalizasyon ana çözeltisinin geri çevrilmesiyle süspansiyon yoğunluğunun %20'ye düşürülmesi gereklidir.

6) Ön saflaştırması yapılmış olan fosforik asit içindeki Cr, V, Fe, Al ve F safsızlıkları, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu sırasında da çökmemektedir. Buna karşılık çok düşük seviyelere inmiş olan SO_3 konsantrasyonu azalmaya devam etmektedir.

7) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda, reaktanların ilave edilme sırasının, üretilen kristallerin boyutlarını ve saflığını ne şekilde değiştirdiği, filtrasyon deneyleriyle incelenmiş ve en uygun proses şartlarının kristalizasyona giren ön saflaştırılmış fosforik asitin önce geri döndürülen çözeltiyle seyreltilmesi, daha sonra kireç ilavesiyle kristalizasyonun sağlanması durumunda elde edildiği belirlenmiştir.

8) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu kademesinde, ön saflaştırılması yapılmış olan fosforik asitin kireçle nötralizasyonu sırasında reaksiyon ısısının yüksek olması nedeniyle, reaksiyon karışımının sıcaklığı artmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve CaHPO_4 'ın birlikte kristallendiği ikili sahaya girilmesine neden olduğundan, nötralizasyon işleminin önce gerekli olan toplam kirecin 3/5'ünün ilave edilmesi, daha sonra sıcaklığı yaklaşık olarak 44°C 'ye çıkan reaksiyon karışımının 25°C 'ye soğutulularak kalan kirecin ilave edilmesi şeklinde yürütülmesi gerekmektedir.

9) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda reaksiyon süresinin en az bir saat, tercihen iki saat olması gereklidir. Daha kısa reaksiyon sürelerinde, reaksiyona girmeyen kireç nedeniyle karışımın yapışkan hale geldiği ve kristallerin çok fazla ana çözelti tuttuğu belirlenmiştir.

10) Önerilen kristalizasyon yöntemi ile elde edilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri ağırlığının %50 civarında ana çözelti tutmaktadır.

11) $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ denge diyagramının incelenmesi sonucu, elde edilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin en az %12.5 P_2O_5 içerikli bir asitle, ters akımda yıkanması gerekmektedir. Ancak yıkama sırasında kristallerin çözünmesinin engellenmesi amacıyla, yıkama işleminin çalışma şartlarında $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve CaHPO_4 katı fazlarıyla dengede olan ve proste üretilen saf fosforik asitten hazırlanan doymuş bir çözeltiyle yapılmasının verim açısından daha uygun olduğu belirlenmiştir.

12) Bu yöntemle, yaş yöntem fosforik asitteki P_2O_5 'in %63'ü $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ halinde kristallendirilmektedir. Yukarıda belirtilen şartlarda yapılan yıkama işleminden sonra elde edilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin tipik bileşimi aşağıdaki gibidir.

% 45.68 P_2O_5
 % 16.87 CaO
 6 ppm V
 4 ppm Cr
 13 ppm Al_2O_3
 46 ppm Fe_2O_3
 16 ppm F
 % 0.093 SO_3

13) Yukarıda bileşimi verilen yıkanmış $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin sülfürik asitle bozundurulularak, hemihidrat prosesi koşullarında fosforik asite dönüştürülmesi sonucunda elde edilecek fosforik asit için hesaplanan tipik bileşim ise,

% 52.52 P_2O_5
 7.1 ppm V
 4.7 ppm Cr
 15 ppm Al_2O_3
 53 ppm Fe_2O_3
 19 ppm F

Bu bileşimin Tablo 1-4'te verilen termal fosforik asit bileşimi ve ekstraksiyon yöntemi ile saflaştırılan asit bileşimleri ile karşılaştırılmasından, fosforik asitin saflaştırılması için önerilen ve laboratuvar ölçüsünde denenen yöntemin tatmin edici olduğu görülmektedir. Bu karşılaştırma EK-B de Tablo B-1'de verilmiştir. Ayrıca, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin yıkama kademelerinin arttırılmasıyla, kristaller tarafından tutulan ana çözeltiden kaynaklanan safsızlıkların çok daha düşük konsantrasyon seviyelerine indirilmesi mümkün olduğu gibi, kristalizasyon şartlarının düzeltilmesiyle de daha büyük boyutlu ve daha saf kristallerin üretilmesi sonucu, daha saf bir asit üretilmesi de mümkün olabilecektir.

14) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonundan çıkan ve %25-30 seviyesinde P_2O_5 , %4.5-5 seviyesinde CaO içeren ana çözeltinin fosfat içeriği $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu ile değerlendirilmektedir.

15) Ham fosforik asitten gelen Cr, V, Al, Fe ve F safsızlıkları, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu sırasında çöktüğü için, yapılan çalışmada bu safsızlıkların fraksiyonlu olarak çöktürülmesi incelenmiştir. Belirtilen safsızlıkların uzaklaştırılma derecesi eklenen kireç miktarının fonksiyonudur. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonundan çıkan ana çözeltideki P_2O_5 'in hepsini $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ halinde çöktürmek için gerekli olan toplam kirecin 1/5'inin ilave edilmesiyle, çözeltideki Cr ve Fe'in %95'inden fazlası, Al ve F'un yaklaşık %80'i V'un yaklaşık olarak %30'unun çöktürülerek uzaklaştırıldığı ve bu işlemdeki P_2O_5 kaybının %25-30 civarında olduğu belirlenmiştir.

16) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda, ortama NaCl ilave edilmesinin P_2O_5 kaybını azalttığı, buna karşılık özellikle vanadyumun uzaklaştırılmasını artırdığı saptanmıştır. Aynı P_2O_5 kaybı için, NaCl'li ortamda yapılan safsızlık giderme işleminin, NaCl ilave edilmeyen duruma göre daha iyi olduğu görülmüştür.

17) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda, en iyi safsızlık giderme ortamı, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ana çözeltisine, reaksiyon karışımında ağırlıkça %4.4 NaCl olacak şekilde NaCl ilave edilmesi ve çözeltideki P_2O_5 'in %20-23'ünün çöktürülmesiyle elde edilmektedir. Stokiyometrik olarak hesaplanan kirecin %28'inin kullanımı ile gerçekleştirilen bu işlemde,

çözeltideki safsızlıklarından Cr'un %75'i, Fe'in %98'i, Al ve F'un %85'den fazlası, V'un %75'i ortamdan uzaklaştırılabilmektedir.

18) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üretim kademesinden önceki safsızlık giderme işlemlerinde NaCl kullanımı, özellikle yüksek vanadyum içerikli asitler için gereklidir.

19) Ortama ilave edilen NaCl, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri tarafından tutulan ana çözelti kayıpları hariç olmak üzere değişmeden çözelti içinde kalmakta ve saf $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üretiminden sonra geri dönüşümde tutulabilmektedir.

20) Safsızlıkların giderilmesinden sonra çözeltide kalan tüm P_2O_5 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ halinde çöktürülmektedir. Elde edilen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun tipik bileşimi aşağıdaki şekildedir.

% 41.28 P_2O_5

% 32.56 CaO

221 ppm V

48.5 ppm Cr

238 ppm Al_2O_3

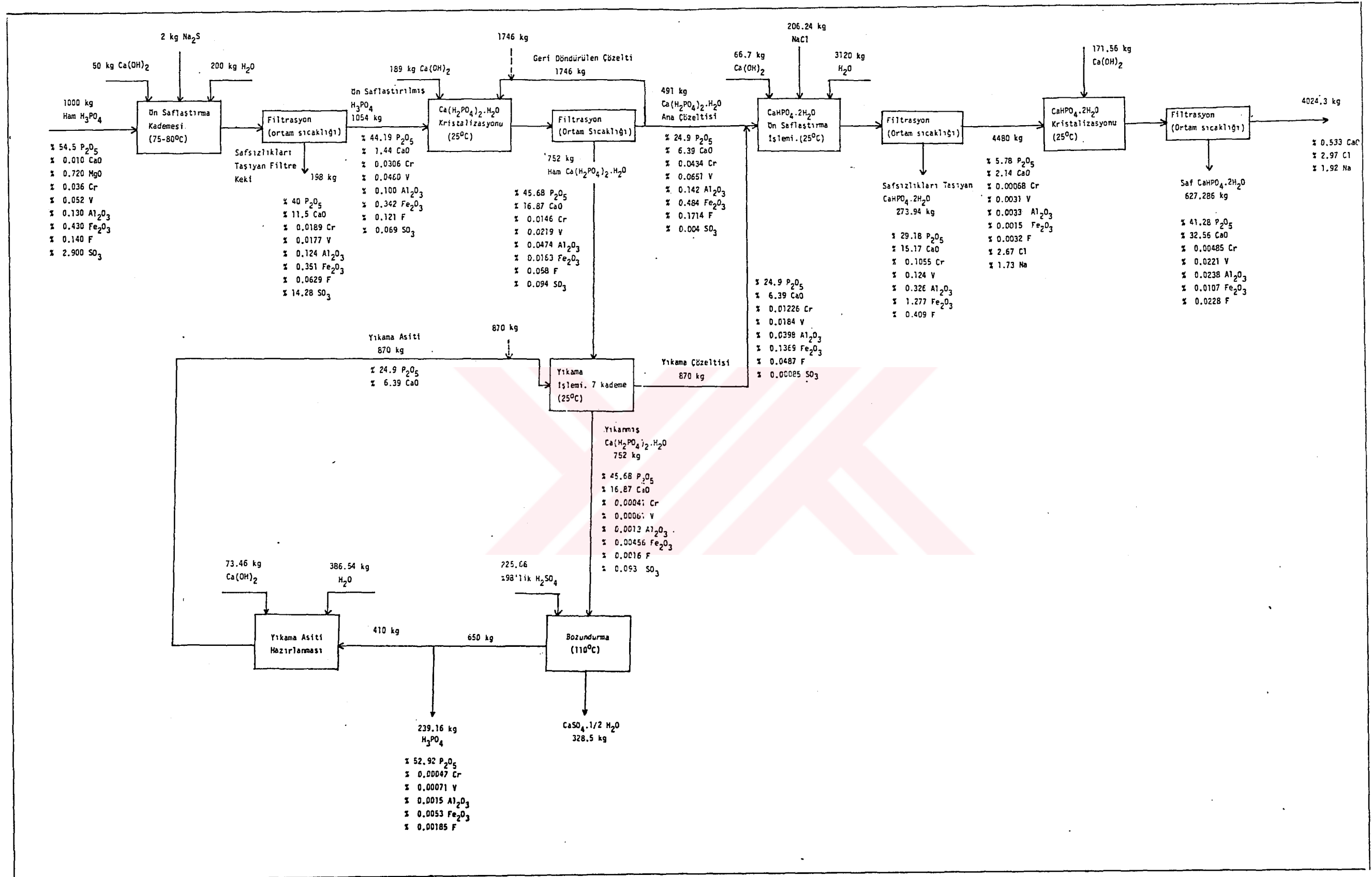
107 ppm Fe_2O_3

228 ppm F

Verilen bileşimden görüldüğü gibi, elde edilen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin P/F mol oranı 483 değerinde olmakta ve bu da yem endüstrisinde kullanılan $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'da olması gereken P/F=200 değerini karşılamaktadır.

21) Ham fosforik asitin P_2O_5 içeriğinin %47.5'i saf $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olarak değerlendirilmektedir.

22) Önerilen saflaştırma yöntemi, yaş konsantre fosforik asitten saf $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, saf $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve bunlardan saf fosforik asit üretimine olanak tanıyan esnek bir yöntemdir. Geliştirilen yöntemin kantitatif akım diyagramı aşağıda verilmiştir. Kantitatif akım diyagramının geliştirilmesinde kullanılan hesaplamalar EK-C de verilmiştir.



Önerilen Yöntemin Kantitatif Akım Diyagramı

KAYNAKLAR

- [1] NOYES,R., Phosphoric Acid by the Wet Process, Noyes Dev. Corp., New Jersey, 1967
- [2] PETERSON,J.A., Neutralization Precipitates Formed in the Disodium Phosphate Process for Purified Phosphates, 2nd. Intern. Congress on Phosphorus Compounds, Boston, Mass., April 21-25, 1980
- [3] DEKKER,M., Phosphoric Acid, Fertilizer Science and Technology Series, Vol I, Part II, New York, 1968
- [4] LOWE,E.J., Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Crystallization, 2nd. Intern. Congress on Phosphorus Compounds, Boston, Mass., April 21-25, 1980
- [5] Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, Vol 17, pp. 125, 1973
- [6] SAYIN,I., Yaş Yöntem ile Elde Edilen Fosforik Asitin Arıtılması, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi. Doktora Ön İnceleme Çalışması, Ocak, 1983
- [7] Development and Transfer of Technology Series, No.13, Fertilizer Manual, United Nations Industrial Development Organization, New York, 1980
- [8] TAPEROVA,A.A., J.Appl. Chem. (USSR), 13,5,664, 1940
- [9] TAPEROVA,A.A., SHULGINA,M.N., J.Appl. Chem. (USSR), 18, 9, 521, 1945
- [10] WAZER,V., Phosphorus and Its Compounds, Vol.II, Interscience Publishers, London, 1961
- [11] Development and Transfer of Technology Series, No. 8, Process Technologies for Phosphate Fertilizers, United Nations Industrial Development Organization, New York, 1978
- [12] ATKIN,S., PELLITTI,E., VILA,A.P., HEGEDUS,J., Ind. Eng. Chem., 53 (9), pp. 705, 1961
- [13] LARISON,E.L., Removing Fluorine From Crude Phosphoric Acid, US Patent 1, 972, 196, 1934; C.A. 28: 6536⁹'dan
- [14] HETRICK,A.B., US Patent 2, 165, 100, 1939
- [15] le BARON,I.M., NORTHCOTT,E., Defluorination of Phosphatic Materials, US Patent.2, 895, 799, 1959; C.A. 53: 18334 h'den

- [16] FLEMING, R.C., Defluorination of Phosphatic Material, U.S. Patent 2, 977, 196, 1961; C.A. 55: 16925 d'den
- [17] MANNING, P.D.V., Defluorinating Phosphatic Material, U.S. Patent 2, 933, 372, 1960; C.A. 54: 21685 d'den
- [18] SMALTER, D.J., U.S. Patent 3, 074, 780, 1963
- [19] MILLER, F.D., BIGGERS, E.D., Fluorine Removal From Wet Process Phosphoric Acid, U.S. Patent 3, 193, 351, 1965; C.A. 63: 9507 c'den
- [20] LAGERSTROM, G.B., Removing Contaminants, Especially Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid, Swed. 242, 605, 1972; C.A. 77: 138558 j'den
- [21] BABUBHAI, A.A., Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid Containing Aluminum, U.S. Patent 3, 718, 729, 1973; C.A. 79: 33236 r'den
- [22] KNIGHT, R.F., Phosphoric Acid Low in Fluorine, Brit. Patent 783, 230, 1957, C.A. 52: 5764 h'dan
- [23] WILLIAMS, W.B., TYNAN, D.E., Defluorinating Phosphoric Acid, U.S. Patent 2, 962, 357, 1960; C.A. 55: 6797 d'den
- [24] PARISH, W.R., Removal of Fluorine Compounds from Phosphoric Acid, U.S. Patent 3, 273, 713, 1966; C.A. 65: 18208 a'dan
- [25] Eerste Nederlandsche Cooperatieve Kimstmestfabriek, Removal of Fluorine from Phosphoric Acid, Neth. Patent 6, 413, 920, 1966; C.A. 65: 11835 g'den
- [26] RUSHTON, W.E., Defluorinated Phosphoric Acid, U.S. Patent 3, 544, 269, 1970; C.A. 74: 33153 h'dan
- [27] Von SEMEL, G., Concentration of Phosphoric Acid with Simultaneous Removal of Fluorine Impurities, Ger. Patent 2, 045, 180, 1972; C.A. 76: 156233 h'dan
- [28] BABUBHAI, A.A., Defluorination of Aluminum-Containing Phosphoric Acid from the Wet Process, Ger. Patent 2, 212, 576, 1972; C.A. 78: 18400 a'dan
- [29] KIDDE, G.E., Removal of Fluorine from Phosphoric Acid Solutions, Ger. Patent 2, 412, 167, 1975; C.A. 83: 90424 x'den
- [30] RUBIN, G.J., Defluorination of Phosphoric Acid, Can. Patent 964, 842, 1975; C.A. 83: 45349 a'dan
- [31] LYKOV, M.V., VARFOLOMEEV, V.A., Defluorination of Phosphoric Acid Solutions by Heating with Live Steam, USSR 508, 470, 1976; C.A. 85: 35173 r'den
- [32] BORISOV, V.M., KHROYOSHCHEV, S.V., ARKHİPOVA, L.N., KOPYLOV, V.A., LEMBRIKOV, V.M., PANOV, V.K., TYUTYAEVA, L.V., TSYBINA, M.N., Extensive Defluorination of Wet-Process

Phosphoric Acid, Khim. Prom-st., (Moscow) 1976, (11), 839-40; C.A. 87: 8063 q'dan

- [33] ARKHIPOVA, L.N., GUROVA, N.M., LAPINA, L.M., RAMM, V.M., SEREBRYANAYA, R.M., VINNIK, M.M., OKNINA, I.A., Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid, USSR, 598, 840, 1978; C.A. 88: 193851 b'den
- [34] BELOZEROV, L.P., MITROFANOV, A.D., LYKOV, M.V., Removing Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid by Treatment with Superheated Steam, USSR, 515, 722, 1976; C.A. 85: 126730 m'den
- [35] SENOTOVA, G.I., NOVIKOV, A.A., KOPYLOV, V.A., KHRIPUNOV, N.F., REPENKOVA, T.G., POZIN, M.E., Liberation of Fluoride Compounds During the Concentration of Wet-Process Phosphoric Acid, Zh. Prikl. Khim. Leningrad, 1976, 49 (6), pp. 1374-5; C.A. 85: 162565 v'den
- [36] ODINTSOVA, G.S., LAPTEV, V.M., VARSHAVSKII, V.L., Defluorination of Phosphoric Acid Solutions Containing Monocalcium Phosphate, Nauchno-Tekh. Konf. Tekhnol. Neorg. Veshchestv Miner. Udobr., 9 th 1974, 1, 104-5; C.A. 86: 123774 p'den
- [37] BORISOV, V.M., ARKHIPOVA, L.N., ALESHIN, A.M., KHRIPUNOV, N.F., KOPYLOV, V.A., PANOV, V.K., TSYBINA, M.N., LEMBRIKOV, V.M., YANKIN, V.M., BUROVA, V.I., Purification and Concentration of Wet-Process Phosphoric Acid, USSR, 542, 722, 1977; C.A. 96: 108759 u'dan
- [38] BORISOV, V.M., NOVIKOV, A.A., PANOV, V.K., KOPYLOV, V.A., MISHIN, N.I., Concentration and Defluorination of Hemihydrate-Process Phosphoric Acid Produced from Karatau Phosphorites, Khim. Prom-st (Moscow) 1977, (1), 28-9; C.A. 86: 142281 s'den
- [39] SENOTOVA, G.I., KOPYLOV, V.A., POZIN, M.E., Liberation of Fluoride Compounds into the Gas Phase During Concentration by Evaporation of the Orthophosphoric Acid-Hexafluoro-silicic Acid-Water System, Zh. Prikl. Khim., Leningrad, 1976, 49 (6), 1371-4; C.A. 86: 19037 q'dan
- [40] KIDDE, G.E., Ammonium Fluoride Process for defluorinating Phosphoric Acids and Production of Ammonium Fluosilicate, U.S. Patent 4, 046, 860, 1977; C.A. 87: 186616 e'den
- [41] RUSHTON, W.E., Defluorination of Wet-Process Acid, Chem. Eng. Prog., England, 1978, 74 (11), 52-4; C.A. 90: 89444 c'den
- [42] MUKHAMADKHODZHAEV, M.U., GAFUROV, K., UBAIDULLAEV, S.Z., Study of Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid From Karatau Phosphorites During Concentrating, Deposited Doc. USSR, 1978, VINITI 1249-78, 10 pp.; C.A. 91: 213245 z'den

- [43] MARKAZEN, Z.Kh., Liberation of Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid in the Production of Phosphorus Fertilizers and Feed Phosphates, Khim. Prom-st., ser: Fosfornaya Prom-st. 1980, (2), 20 (Russ); C.A. 93: 206959 y'den
- [44] WOLSTEIN, F., KOCH, G., Defluorination of Phosphoric Acid, Ger. Patent 2, 938, 850, 1980; C.A. 93: 222613 m'den
- [45] BESPALOVA, V.G., Behaviour of Fluorine Compounds During Evaporation of Hemihydrate-Process Phosphoric Acid Made from Apatite, Khim. Prom-st., ser: Prom-st. Miner. Udobr Sernoi Kisloty, 1980, (2), 6 (Russ); C.A. 93: 222546 s'den
- [46] BANTOV, D.V., SAMORODOV, E.G., BOGDANOVA, N.S., KUPRIYANOV, Yu.N., ZHIGARNOVSKII, B.M.; VAZHENIN, B.A., KHMICHENKO, V.I., KARMYSHOV, V.F., Fluorine Removal from Phosphoric Acid, USSR 842, 021, 1981; C.A. 95: 189452 z'den
- [47] KOCH, G., SCHEIBLER, E., WOLSTEIN, F., Reduction of the Fluoride Content in Phosphoric Acid to a Very Low Concentration, Proc. Int. Congr. Phosphorus Compd. Eng. 1980, 2nd, 809-17; C.A. 94: 194298 n'den
- [48] WOLSTEIN, F., KOCH, G., Defluorination of Phosphoric Acid, Ger. Patent 3, 009, 622, 1981; C.A. 96: 8839 h'den
- [49] BORISOV, V.M., PANOV, V.K., GRINEVICH, A.V., KHRYSHEV, S.V., PARFENOV, E.P., SAFONOV, A.V., Study of the Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid by the Blowing Method, Khim. Prom-st. Moscow, 1982, (11), 663-6; C.A. 98: 70968 u'dan
- [50] BORISOV, V.M., MALOVA, N.S., KURAPOVA, G.I., LARIN, N.S., GOSTEVA, V.P., CHEKIN, V.V., Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid, Khim. Prom-st., Moscow, 1983, (1), 25-8; C.A. 98: 145952 v'den
- [51] BOZADZHIEV, P., ZHECHEV, K., MIKHAILOV, B., GRUEV, K., SIMEONOVA, A., LALOVA, E., Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid, God. Vissh. Khim.-Tekhnol. Inst., Sofia, 1983, 29 (1), 132-5; C.A. 103: 39272 k'dan
- [52] RAJKOVIC, M.B., BAN, P., Purification of Phosphoric Acid Containing Small Amounts of Fluorine, Hem. Ind. Yugoslavia, 1984, 38 (9), 266-9; C.A. 102: 81025 m'den
- [53] SCHIMMEL, G., GRADI, R., HEYMER, G., Method and Apparatus for Removing Fluoride and Organic Compounds from Wet Process Phosphoric Acid, Ger. Patent 3, 325, 121, 1985; C.A. 102: 134356 d'den
- [54] ROSS, W.H., U.S. Patent 1, 329, 273, 1920
- [55] CAROTHERS, J.N., GERBER, A.B., U.S. Patent 1, 487, 205, 1924

- [56] FISKE, A.H., BRYAN, C.S., Purifying Phosphoric Acid, U.S. Patent 1, 858, 203, 1932; C.A. 26: 3880⁷'den
- [57] HODGES, W.A., U.S. Patent 2, 917, 367, 1959
- [58] HODGES, W.A., FLOYD, J.E., LANG, W.H., Sodium Fluosilicate and Fluorine-Free Phosphoric Acid, U.S. Patent 2, 883, 266, 1959; C.A. 53: 15504 f'den
- [59] TSUNEHICO, O., TADASHI, I., TAKANORI, Y., Recovering Sodium Fluosilicate from Wet-Process Phosphoric Acid, U.S. Patent 3, 800, 029, 1974; C.A. 81: 65730 e'den
- [60] PATAPOV, V.P., NERLOV, V.A., TIKHONOV, V.A., PETUKHOV, O.F., ROMADINA, V.A., Removal of Fluorine from Phosphoric Acid, USSR 785, 194, 1980; C.A. 94: 142026 c'den
- [61] DORNISH, M.O., SLADKOVA, M.V., The Removal of Fluorine and Silica from Technical Phosphoric Acid, J. Chem. Ind., Moscow, 12, 1160-1, 1935; C.A. 30: 1523⁷'den
- [62] LIHOU, D.A., F Compounds as by-Products of H₃PO₄ Manufacture, Birmingham Univ. Chem. Engr. 15 (2), 33-44, 1964; C.A. 61: 9193b'den
- [63] LIHOU, D.A., Fluorine Compounds as by-Products of Phosphoric Acid Manufacture, Chem. Process Eng. 45 (11), 604-11, 1964; C.A. 62: 3683 e'den
- [64] Prorea, Purifying Wet-Process Phosphoric Acid, Fr. Patent 1, 439, 223, 1965; C.A. 65: 19743 e'den
- [65] Chemische Fabrik Kalk G.m.b.H, Low Fluorine Phosphoric Acid, Fr. Patent 1, 595, 086, 1970; C.A. 74: 55752 e'den
- [66] AKIRA, F., MASAKATSU, S., HIROO, I., Refining Phosphoric Acid, Jpn. Patent 72 38, 596, 1972; C.A. 126397 p'den
- [67] ARKHIPOVA, L.N., ZAITSEV, V.A., SENIN, V.N., NOVIKOV, A.A., KOPYLOV, V.A., REPENKOVA, T.G., KUZNETSOV, Yu.K., LYUBIMOV, S.V., RODIN, V.I., NIYAZBEKOVA, B.S., Removing Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid, USSR 372, 173, 1973; C.A. 79: 21141 t'den
- [68] CASE, E.N., Recovery in Useful Form of Fluorine Values from Phosphate Rock While Producing Phosphoric Acid, U.S. Patent 3, 743, 725, 1973; C.A. 79: 106519 x'den
- [69] MONEY, C., KRUSTEVA, M., MINKOVA, N., KOSTOVA, D., TONCHEVA, M., Removal of Fluorine and Sulfate Ions from Extraction Phosphoric Acid for the Production of Feed and Alkali Metal Phosphates and Rare Earth Concentrates, God. Nauchnoizsled. Inst. Khim. Prom. Bulg., 1971; C.A. 79: 138257b'den

- [70] VELIMIR, C., MILENKO, B., TATARSKI, M., Influence of Temperature on Removing Fluorine from Phosphoric Acid with Sodium Chloride, Hem. Ind. 1974, 28 (6), 255-62; C.A. 81: 123671 z'den
- [71] GAFAROVA, A.F., ZAITSEV, V.A., SHOKIN, I.N., Defluorination of Phosphoric Acid by Precipitation, Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. 1973, 73, 18-20 (Russ); C.A. 81: 123672 a'dan
- [72] VELIMIR, C., MILENKO, B., Defluorination of Technical Phosphoric Acid by Sodium and Potassium Chlorides, Hem. Ind. 1974, 28 (1), 9-14; C.A. 81: 65683 s'den
- [73] ZAITSEV, V.A., GAFAROVA, A.F., GROMOV, V.B., SPITSYN, E.D., NOVIKOV, A.A., ARKHIPOVA, L.N., REPENKOVA, T.G., Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid by the Precipitation of Sodium and Potassium Fluorosilicate, Khim. Prom. Moscow, 1974, (7), 523-6; C.A. 82: 5655 w'den
- [74] EXPOSITO, B.C., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Ger. Patent 2, 436, 921, 1975; C.A. 83: 12906b'den
- [75] CASE, E.N., Defluorination of Commercial Phosphoric Acid, U.S. Patent 4, 026, 995, 1977; C.A. 87: 41301 p'den
- [76] MILENKO, B., VELIMIR, C., Fluorine Removal from Model Solutions of Phosphoric Acid by Sodium Chloride, Hem. Ind. 1979, 33 (2) 46-50; C.A. 91: 159708'den
- [77] KOPYLOV, V.A., TOKMAKOVA, T.V., BORISOV, V.M., Recovery of Sodium and Potassium Fluorosilicates from Wet-Process Phosphoric Acid, Khim. Prom-st., Moscow, 1979, (1), 26-8; C.A. 91: 23288 t'den
- [78] RODIN, V.L., ZAITSEV, V.A., KUZNETSOV, V.A., RUKHMAN, B.E., PALESHEVA, T.S., Separation of Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid Using Sodium Fluoride, Khim. Prom-st., Ser.: Fosfornava Prom-st., 1979, (1), 13-15, C.A. 91: 142677 d'den
- [79] RODIN, V.L., ZAITSEV, V.A., EFIMOV, S.E., Removal of Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid, USSR 697, 392, 1979; C.A. 92: 61147 z'den
- [80] BOZADZHIEV, P., MIKHAILOV, B., UZUNOVA, K., Production of Combined Fodder Phosphates, Khim. Ind., Sofia 1979, 51 (7), 304-5; C.A. 92: 162376 d'den
- [81] ZOTOV, B.C., ZAITSEV, V.A., ILGISONIS, I.I., KIPRIYANOV, Yu., I., LOBASHEV, A.M., RUMYANTSEV, I.I., EFIMOV, S.E., GROMOV, B.V., Solution for Fluorine Removal from Phosphoric Acid, USSR 842, 019, 1981; C.A. 95: 189453 a'dan
- [82] Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Recovery of Potassium Fluorosilicate in Wet-Process Phosphoric Acid Manufacture, Jpn. Patent 81 32, 320, 1981; C.A. 95: 117824 z'den

- [83] Chisso Corp., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Jpn. Patent 80 90, 408, 1980; C.A. 94: 3019 q'dan
- [84] DIAZ, N.G., REGIFE, V.J.M., Improvement of the Purification of Wet-Process Phosphoric Acid Produced up to Technical Quality, Span. Patent 492, 428, 1981; C.A. 96: 37778 t'den
- [85] BANIEL, A.M., Defluorinated Phosphatic Products, Israeli Patent 55, 281, 1981; C.A. 96: 54712 j'den
- [86] RODIN, V.I., TSYBINA, M.N., KRAINEV, N.I., ARKHIPOVA, L.N., NOVIKOV, A.A., Recovery of Fluorine During Production of Wet-Process Phosphoric Acid from Phosphate Raw Materials, Khim. Prom-st., Moscow, 1983, (7), 412, 16; C.A. 99: 178255 u'dan
- [87] NABIEV, M.N., GAFUROV, K., KOROSTELEVA, V.I., Removal of Fluoride Salts from Wet-Process Phosphoric Acid, Khim. Prom-st., Moscow, 1983, (6), 348-51, C.A. 99: 90343 k'dan
- [88] HABASHI, F., AWADALLA, F.T., The Removal of Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid, Sep. Sci, Technol., Eng., 1983, 18 (5), 485-91; C.A. 98: 218024 f'den
- [89] IONESCU, E., SIMIONESCU, C., CHIRITA, G., BUNGHEZ, I., Recovery of Fluorine from Dilute Phosphoric Acid, Rom. Patent 78, 858, 1982; C.A. 100: 9428 m'den
- [90] GLADUSHKO, V.I., OLEFIRENKO, V.I., ASTRELIN, I.M., Solubility of Potassium Hexafluorosilicate in Ammoniated Phosphoric Acid, Zh. Prikl. Khim., Leningrad, 1986, 59 (11), 2529-31; C.A. 106: 73740 h'dan
- [91] WOOD, B.F., Art of Purifying Phosphoric Acid, U.S. Patent 1, 894, 289, 1933.
- [92] HIXON, A.W., Purification of Phosphoric Acid, U.S. Patent 2, 202, 526, 1940
- [93] LOW, F.S., U.S. Patent 2, 415, 797, 1947.
- [94] CLEVINGER, K.D., Clarification of Acidic Phosphatic Solutions; U.S. Patent 2, 929, 777, 1960
- [95] TUTTLE, R.E., HARWOOD, Wm.W., SMALTER, D.J., Purifying Phosphoric Acid, U.S. Patent 2, 968, 528, 1961; C.A. 55: 9805 d'den
- [96] Tennessee Valley Authority, booklet prepared for 6th TVA Demonstration, Rept. s.410, 1966, p. 59
- [97] WILLIAMS, W.B., U.S. Patent 2, 936, 888, 1960
- [98] WILSON, J.F., U.S. Patent 2, 955, 919, 1960.

- [99] WOETHER, C.F., U.S. Patent 3, 099, 622, 1963
- [100] NICKERSON, J.D., U.S. Patent 3, 118, 730, 1964
- [101] GILCHRIST, J.G., U.S. Patent, 3, 122, 415, 1964
- [102] TOLUN, R., BULUTCU, A.N., TURKAY, S., GÜRBÜZ, H., KARAKAYA, C., Yaş Yöntem Fosforik Asit'in Monokalsiyum Fosfat Yöntemi ile Temizlenmesi ve Dikalsiyum Fosfat Üretimi, (Araştırma Projesi Raporu), İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, 1986
- [103] SHINKAWA, M., AIHARA, O., SHUDO, Y., Purifying Phosphoric Acid by Crystallization, Jpn. 69 14, 692, 1969; C.A. 71: 83090 u'dan
- [104] AOYAMA, Y., TOYOKURA, K., Purification of Phosphoric Acid Hemihydrate by Crystallization, Ind. Cryst., (Proc. Symp.). 6th 1975, 413-20, (Eng); C.A. 87: 103864 k'dan
- [105] ZIELINSKI, S., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid by Crystallization of Phosphoric Acid Hemihydrate ($H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$), Pr. Nauk, Inst. Technol. Nieorg. Nawozow Miner. Politech. Wroclaw. 1986, 30, 111-16; C.A. 105: 117460 c'den
- [106] ZIELINSKI, S., SZCZEPANIK, A., Use of Phosphoric Acid Hemihydrate Crystallization to Purify Wet-Process Phosphoric Acid, Pr. Nauk. Akad. Ekon. im. Oskara Langego Wroclawia 1986, 338, 149-55 (Pol); C.A. 106: 52608 f'den
- [107] Ullmann, Encyclopedie der Technischen Chemie; Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl. 18, p. 316-321
- [108] RAZ, I., Chemical Engineering, Jun. 1974, p. 52
- [109] GORET, R.J., WINAND, M.L., Produits Chimiques Pechiney-Saint Gobain, U.S. Patent 3607029
- [110] Central Glass Co. Ltd., Jpn. Brit. Patent 1296668
- [111] DAVISTER, A., MARTIN, G., Society de Prayon, Belgium, Fertilizer Society of London, 15 Oct. 1981
- [112] WILLIAMS, T.A., CUSSONS, F.M., Albright and Wilson Ltd., Oldbury, England. DT 2320877, 15 Nov. 1973
- [113] EHLERS, K.P., SCHEIBITZ, W., HEYMER, G., Hoechst AG, DT 2321751, 1976
- [114] Toyo Soda Manufacturing Process, Chemical Week, 22 Oct., 1966, p. 43
- [115] BERGDORF, J., FISCHER, R., Chemical Engineering Progress, Nov. 1978, p. 41

- [116] NAIR,C.S.B., RADHAKRISHNAN,B., SASIKUMAR,N., 2nd Intern. Congress on Phosphorus Compounds, Boston, April 21-25, 1980
- [117] WESTPHAL,P., WEGMANN,H., Ger. Patent 88 4358, 1953
- [118] FRANKFELD,K., Chemische Fabrik Budenheim, DT 2050008, 13 April 1972
- [119] THOMPSON,W.H., W and H.M.Goulding Ltd., Dublin, DT 2 101759, 12 Aug. 1971
- [120] GLEASON,R.J., ISELIN,N.J., FMC Corp., New York, U.S. Patent 3684438, 15 Aug., 1972
- [121] KELLER,C., U.S. Patent 1981145, 1934
- [122] Pulverfabrik Skadawerke-Wetzler, A.G., Brit.Patent 464370, 1937
- [123] SAYIN,I., YILMAZ,A., TOLUN,R., Yaş Yöntemle Elde Edilen Asitin Çözücü Özütlemesiyle Arıtılmadan Önce Ön Temizliği, TÜBİTAK, Kimya Araştırma Bölümü. Yayın No:156, Aralık 1984
- [124] Marchon Products Ltd., Phosphoric Acid, Neth. Appl. 6, 509, 687, 1966; C.A. 64: 19033 g'den
- [125] HIRAYAMA,K., MINAGAWA,Y., YAMAGUCHI,K., Decolorizing Phosphoric Acid by Diluting with Water and Treating with Adsorbent, Jpn. Patent 75 36, 438, 1975; C.A. 86: 31584 y'den
- [126] IRANI,M.R., Clean up of Wet Process Phosphoric Acid, U.S. Patent 3, 993, 735, 1976; C.A. 86: 75389 t'den
- [127] Mc CONOMY,T.A., WELLS,B.D., Improved Process and System for Purifying Brown Phosphoric Acid, Eur. Pat. Appl. 15. 809, 1980; C.A. 94: 105825 s'den
- [128] Mc CONOMY,T.A., WELLS,B.D., Removing Color Bodies From Brown Phosphoric Acid, U.S. Patent 4, 297, 334, 1981; C.A. 95: 222255 n'den
- [129] Mitsui Taatsu Chemicals Inc., Prevention of Heavy Metal Elution from Granular Activated Carbon, Jpn. Patent 80, 113, 605, 1980; C.A. 94: 105831 r'den
- [130] WINAND,L., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Fr. Patent 2, 470, 090, 1981; C.A. 96: 21952 j'den
- [131] NAKATANI,M., HIRAGA,Y., Removal of Organic Substances from Wet-Process Phosphoric Acid, Ger. Patent 3, 301, 293, 1983; C.A. 99: 124949 e'den
- [132] GRADL,R., STEPHAN,H.W., HEYMER,G., SCHIMMEL,G., Method and Apparatus for Removing Organic Impurities from Wet-Process Phosphoric Acid, Ger. Patent 3, 325, 862, 1985; C.A. 102: 134357 e'den

- [133] ALLEN, H.L., BERRY, W.W., LEIBFRIED, R.W., Regeneration of Activated Carbon, U.S. Patent, 4, 407, 725, 1983; C.A. 99: 197423 p'den
- [134] GORECKI, H., GORECKA, H., Study of Wet-Process Phosphoric Acid Clarification as a Preliminary Process in Liquid-Liquid Uranium Extraction, Pr. Nauk. Akad. Ekon. im. Oskara Langego Wroclawiu 1982, 200, 101-12 (Pol); C.A. 99: 41546 v'den
- [135] KOULOKERIS, A.P., Le FEVER, J.A., Purification of Phosphoric Acid Subjected to Solvent Extraction, Ger. Patent 2, 921, 239, 1979; C.A. 92: 149321 n'den
- [136] LIPTAKOVA, V., TEREN, J., NADVORNIK, R., JUHAS, M., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Czech. Patent 198, 850, 1982; C.A. 98: 91913 n'den
- [137] RUTKOWSKI, M., Sorbents for Clarification of Phosphoric Acid, Pr. Nauk. Inst. Technol. Nieorg. Nowazow Miner. Politech. Wroclaw, 1985, 29, 67-70 (Pol); C.A. 105: 117459 j'den
- [138] GORECKI, H., HOFFMANN, J., MILEWSKA, A., GORECKA, H., KUZKO, A., Method for Exhaustive Purification of Wet-Process Phosphoric Acid Manufactured in the Police Chemical Plant, Pr. Nauk. Inst. Technol. Nieorg. Nowazow Miner. Politech. Wroclaw. 1984, 25, 219-28 (Pol); C.A. 104: 132373 z'den
- [139] GROMOV, B.V., NIYAZBEKOVA, B.S., ZAITSEV, V.A., KOROVIN, Yu.F., Defluorination of Wet-Process Phosphoric Acid by a Sorption Method, Jr. Mosk.Khim. Tekhnol. Inst., 1975, 89, 126-35 (Russ); C.A. 87: 87083 x'den
- [140] GRADL, R., SCHIMMEL, G., KRAUSE, W., HEYMER, G., Removal of Heavy Metal Ions from Wet-Process Phosphoric Acid, Ger. Patent 3, 202, 658, 1983; C.A. 99: 142426 m'den
- [141] RAMP, F.L., Electrolytic Cation Exchange Process for Conjoint Manufacture of Chlorine and Phosphate Salts, U.S. Patent 3, 974, 047, 1976
- [142] KIKUCHI, M., HIRAGA, Y., Pure Phosphoric Acid, Ger. Patent 2, 704, 545, 1977; C.A. 87: 154192 x'den
- [143] KIKUCHI, M., HIRAGA, Y., Removal of Sulfate Ion in Wet-Process Phosphoric Acid, Jpn. Patent 77 97, 388, 1977; C.A. 88: 9132 u'dan
- [144] KIKUCHI, M., HIRAGA, Y., Removal of Sulfate Ion from Wet-Process Phosphoric Acid, Jpn. Patent 77 97, 386, 1977; C.A. 88: 9133 v'den
- [145] HIRAGA, Y., KIKUCHI, M., Removal of Sulfate Ion from Extracted Phosphoric Acid, Jpn. Patent 78 56, 188, 1978; C.A. 89: 181882 v'den

- [146] RASHEVA,D., OBREtenov,Ts., TOROCHESHNIKOV,N., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid by a Precipitation Ion-Exchange Method, Khim. Ind. (Sofia) 1978, (10), 442-4. (Bulg.); C.A. 91: 23286 r'den
- [147] ZHAO,X., MA,L., YANG,Y., Purifying Process for Manufacturing Food Phosphoric Acid, Xiangtan Daxue Ziran Kexue Xuebaa 1986, (2), 76-82, (Ch); C.A. 106: 100985 a'dan
- [148] OSTROVL'YANCHIK,E.S., GRINEVICH,A.V., VOROSHIN,V.A., Purifying Phosphoric Acid, USSR SU 1, 263, 619, 1986; C.A. 106: 35512'den
- [149] KEPFER,R.J., DEVOR,Wm.R., Phosphoric Acid Purification, U.S. Patent 2, 174, 158, 1940; C.A. 34: 5937'den
- [150] ROZENKRANTS, I.S., The Purification of Food and Reagent Phosphoric Acid Containing Hydrogen Sulfide, J.Chem. Ind. (USSR) 17, No.6, 53-5 (1940); C.A. 34:75472'den
- [151] KANAYAMA,N., YAMAMOTO,M., OYAMA,K., Removal of Arsenic from Phosphoric Acid, Jpn. 6267, (55), 1956; C.A. 51: 18503 h'den
- [152] KIMURA,T., TAGO,A., KANEKO,Y., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Jpn. Patent 74, 129, 696, 1974; C.A. 83:82176 n'den
- [153] MARUYAMA,K., KOSHI,M., YAZAKI,T., TSUMABUKI,M., Removal of Cadmium, Copper and Arsenic from Phosphoric Acid, Jpn. Patent 75, 75, 115, 1975; C.A. 84: 124043 v'den
- [154] SASAKI,H., NAKAMURA,M., NAKAYA,M., Removal of Heavy Metals in Phosphoric Acid, Jpn. Patent. 78 75, 196, 1978; C.A. 89: 181887 a'dan
- [155] GISBIER,D., LIEDLOFF,B., Dearsenicized Phosphoric Acid, Ger. (East) 135, 476, 1979; C.A. 91: 142729 x'den
- [156] BERGLUND,H.A., Removing Heavy Metals from Phosphoric Acid, (Bo- libden AB) PCT Int. Appl. 80 02, 418, 1980; C.A. 94: 177485 d'den
- [157] Mitsui Toatsu Chemicals, Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Jpn. Patent 81, 120, 509, 1981; C.A. 96: 37774 p'den
- [158] Mitsui Toatsu Chemicals, Purification of Aqueous Phosphoric Acid, Jpn. Patent 82 38, 313, 1982; C.A. 96: 220034 m'den
- [159] WINAND,L., PERRON,D., Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Fr. Patent 2, 520, 342, 1983; C.A. 99: 178326 t'den
- [160] SCHIMMEL,G., GRADL,R., HEYMER,G., De-Arsenization of Phosphoric Acid Solutions, Ger. Patent. 3, 444, 975, 1986; C.A. 105: 45753 a'dan

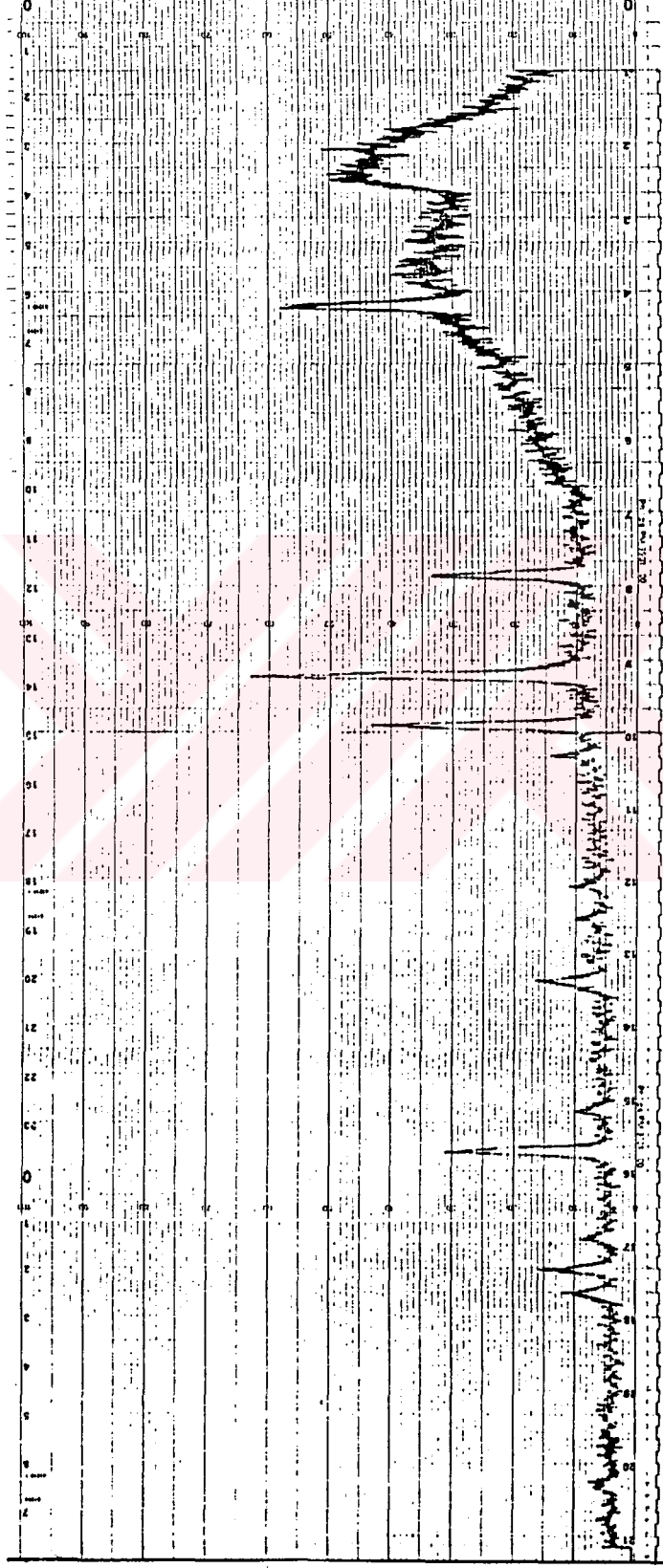
- [161] SCHROEDTER, K., Method for the Removal of Heavy Metals from Mineral Acids. Ger. Patent 3, 604, 483, 1987; C.A. 107: 179417 u'dan
- [162] WOLFES, O., MAEDER, H., Removing Arsenic From Phosphoric Acid, U.S. Patent 1, 526, 818, 1926; C.A. 20: 4821'den
- [163] WOODSTOCK, W.H., Purifying Phosphoric Acid Containing Lead, U.S. Patent 1, 951, 077, 1934; C.A. 35347'den
- [164] KNOX, Wm.H., Purifying Strong Phosphoric Acid, U.S. Patent 2, 003, 051, 1935; C.A. 29: 49059'dan
- [165] HURKA, R.J., Purification of Phosphoric Acid, U.S. Patent 2, 287, 683, 1943; C.A. 37: 2356'dan
- [166] TAKAYASU, S., YUTAKA, M., Separation of Arsenic in Phosphoric Acid, Jpn. Patent 2828 (50), 1952, C.A. 46: 11608 h'dan
- [167] SIMPSON, G.S., Purifying Phosphoric Acid, U.S. Patent 2, 288, 752, 1943; C.A. 37: 2357'den
- [168] BASINSKI, A., SIEROCKI, Z., Purification of Phosphoric Acid Obtained from Apatite, Przemyst Chem. 31 (8), 355-8, 1952; C.A. 47: 10181 e'den
- [169] SHPUNT, S. Ya., VOSKRESENSKII, S.K., ARKHIPOVA, L.N., MOSTOVICH, F.E., Removing Magnesium Salts from Extracting Phosphoric Acid for the Manufacture of Double Phosphates, Khim.Nauk. Prom. 2, 270-1, 1957; C.A. 51: 18499 i'den
- [170] PARKS, K.L., RANDOLP, D.R., Purification of Phosphoric Acid, U.S. Patent 3, 328, 123, 1967; C.A. 67: 55706 y'den
- [171] AKAZAWA, H., TANAKA, T., Removing Iron from Mineral Acid Salt Solutions, Jpn. Patent 68, 08, 921, 1968; C.A. 69: 60390 m'den
- [172] MOORE, W.P., Mac GREGOR, R.R., SIERICHS, W.C., Magnesium Separation from Wet Process Phosphoric Acid, Ger. Patent. 2, 046, 295, 1971; C.A. 75: 8041 h'dan
- [173] BELTZ, K., FRANKFELD, K., GOETZMANN, K., Removal of Iron from Phosphoric Acid, Ger. Patent 2, 047, 261, 1972; C.A. 76: 156227 j'den
- [174] KABATA, K., SATO, S., TANAKA, K., SHIMADA, M., Refining Phosphoric Acid Solutions, Jpn. Patent 72 38, 595, 1972; C.A. 78: 113419 x'den
- [175] VOSKRESENSKII, S.K., ZOTOV, B.G., ZAITSEV, V.A., GROMOV, B.V., Production of Concentrated Phosphoric Acid from Karatau and Kingisepp Phosphorites, Khim. Prom-st. (Moscow) 1975, (6), 435-7 (Russ); C.A. 83: 100176 u'dan

- [176] KREMPFF, R., Purification of Phosphoric Acid. Ger. Patent, 2, 645, 777, 1977; C.A. 87: 55199 y'den
- [177] KREMPFF, R., Purification of Phosphoric Acid, Belg. Patent 846, 833, 1977; C.A. 88: 155232 t'den
- [178] WILLIAMS, C.S., GERBER, J.J., Treatment of Phosphoric Acid, S. African 77 05, 833, 1978; C.A. 90: 139719 t'den
- [179] MILLS, H.E., Purification of Phosphoric Acid, Ger. Patent 2, 827, 762, 1979; C.A. 90: 206663 k'dan
- [180] PARKS, K.L., CLEVINGER, K.D., Mc. DONALD, D.P., Elimination of Impurities in Phosphoric Acid, Belg. 874, 691, 1979; C.A. 92: 131509 v
- [181] PARKS, K.L., CLEVINGER, K.D., Mc DONALD, D.P., Removal of Magnesium and Aluminum Impurities from Phosphoric Acid, Brit. Patent 2, 015, 985, 1979; C.A. 92: 113092 z'den
- [182] WASHINGTON, R.E., Reduction of Iron Ions in Wet-Process Phosphoric Acid, Jpn. Patent 79, 155, 916, 1979; C.A. 92: 217550 p'den
- [183] MATHER, D.E., WILLIAMS, T.A., PERRY, G.E., Process for Purifying Phosphoric Acid, Brit. Patent 1, 588, 413, 1981; C.A. 95: 99970 n'den
- [184] BERGLUND, H.A.L., Purification of Phosphoric Acid by Removing Magnesium, Swed. 417, 814, 1981; C.A. 95: 171921 s'den
- [185] SANCHEZ, M.G., Oxidation of Phosphoric Acid Plus Potassium Compound Addition, U.S. Patent 4, 301, 131, 1981; C.A. 96: 21958 r'den
- [186] HABASHI, F., NAITO, K., AWADALLA, F.T., Crystallization of Impurities from Black Phosphoric Acid at High Temperature, J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol. 1983, 33 A (5), 261-5 (Eng.); C.A. 99: 197298 b'den
- [187] BAUMANN, A.N., Separation of Dissolved Substances from Wet Process Phosphoric Acid, U.S. Patent 4, 640, 828, 1987; C.A. 106: 122465 h'dan
- [188] MICHALSKI, D.H., SRINAVASAN, V., Precipitation of Aluminum, Magnesium and Iron Impurities from Wet-Process Phosphoric Acid, U.S. Patent 4, 639, 359, 1987; C.A. 106: 122389 m'den
- [189] BASSETT, H., Z. Anorg. Ch. 59, 1908, 1/55; J. Chem. Soc. 1958, 2949/55
- [190] ELMORE, K.L., FARR, T.D., Ind. Eng. Chem. 32, 1940, 580/6.
- [191] D'Ans, J., KNUTTER, R., Ag. Ch. 65, 1953, 578, 81.

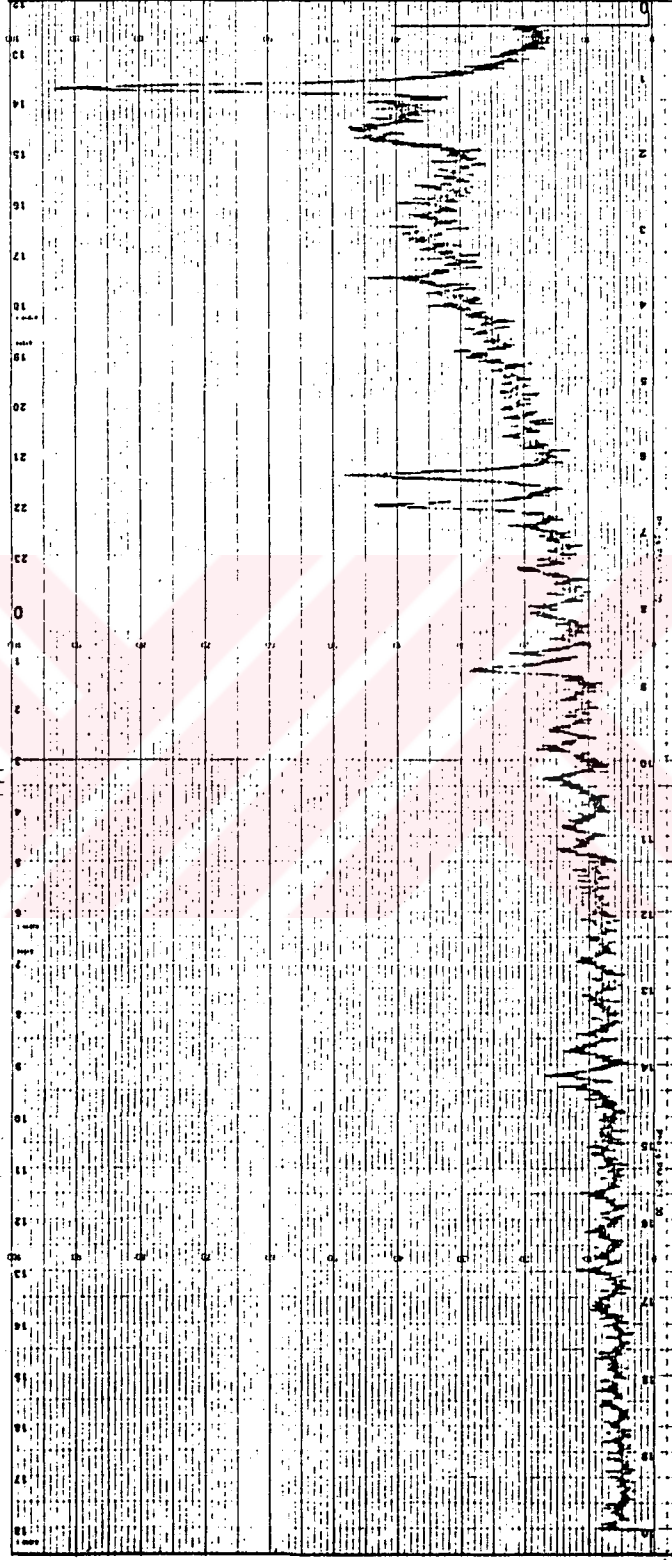
- [192] WAZER,V., Phosphorus and Its Compounds, Vol. I, Interscience Publishers, New York, 1961
- [193] FARR,T.D., Phosphorus, Chem. Eng. Rept. No.8, TVA, Wilson Dam, Alabama, 1950
- [194] CLARK,J.S., Can. J. Chem., 33, 1696, 1955
- [195] Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol. 6, Ed. John. J. McKetta, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973, p. 50-63.
- [196] MILLIGAN,C.H., Monocalcium Phosphate, U.S. Patent 2, 121, 208, 1938; C.A. 32: 64074'den
- [197] HENNINGER,A.H., Can. Patent 412, 912, 1943; C.A. 37: 55613'den
- [198] GAFAROVA,A.F., ALTUNINA,L.I., GOROBETS,L.I., BOLDYBAEVA,B.N., Monocalcium Phosphate, USSR 1, 169, 941, 1985; C.A. 103: 162730 k'dan
- [199] MILLER,R., Calcium Phosphate, U.S. Patent 2, 567, 227, 1951; C.A. 45: 10462 d'den
- [200] SAEMAN,W.C., Preparation of Pure Monocalcium Phosphate, U.S. Patent 3, 401, 014, 1968; C.A. 70: 21421 y'den
- [201] IGNATOVA,N.V., SOKOLOVSKII,A.A., Technological Preparation of Feed Monocalcium Phosphate by a Cyclic Process According to a Nonevaporative Scheme, Izv. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol. 1969, 12 (1), 55-8 (Russ); C.A. 70: 105287 x'den
- [202] COCHRAN,L.W., Continuous Production of High,Purity Monocalcium Ortophosphate, U.S. Patent 3, 645, 676, 1972; C.A. 77: 18642 k'dan
- [203] POZIN,M.E., KOPYLEV,B.A., ZINYUK,R.Yu., SHISHKIN,V.L., CULLER,B. D., KONOVALOVE,S.L., et al., Monocalcium Phosphate, USSR 292, 444, 1980; C.A. 93: 28717 h'den
- [204] Federal Phosphorus Co., Calcium Acid Phosphate Brit. Patent, 330, 777, 1929; C.A. 24: 58947'den
- [205] EDGING,T.E., BENJAMIN,R.E., BALFANZ,W.J., U.S. Patent 3, 954, 939, 1976
- [206] KNOX,W.H., CRUDUP,W.R., COCHRAN,R.T., MILLER,W.S., Anhydrous Monocalcium Phosphate, U.S. Patent 2, 462, 104, 1949; C.A. 43: 3984 f'den
- [207] HUBBARD,F.E., METCALF,J.S., U.S. Patent 2, 631, 102, 1953
- [208] RUSSELL,N.B., LOWELL,E.N., Noncaking Monocalcium Phosphate, U.S. Patent 2, 791, 488, 1957; C.A. 51: 107919'dan

- [209] CURTIS, H.A., Dicalcium Phosphate, U.S. Patent 2, 043, 238, 1936; C.A. 30: 53754'den
- [210] DALLEMAGNE, M.J., MELON, J., Physical and Chemical Study of the Process of Neutralization of Phosphoric Acid by Calcium Hydroxide, Bull. Soc. Chim. Biol. 28, 566-76 (1946); C.A. 41: 3389 d'den
- [211] Knapsack-Griesheim A.-G., Dicalcium Phosphate, a Feed Additive, Brit. Patent 917, 328, 1963; C.A. 58: 12208 c'den
- [212] CREMER, J., HOLZ, J., HAAS, H., SCHULTE, F., Calcium Monohydric Phosphate Dihydrate, Ger. Patent 3, 227, 523, 1984; C.A. 100: 105911 j'den
- [213] CREMER, J., HOLZ, J., Pure and White Secondary Calcium Orthophosphate, Ger. Patent. 3, 510, 694, 1986; C.A. 105: 211240 c'den
- [214] MOSS, H.V., SCHILB, T.W., U.S. Patent 2, 697, 024, 1954
- [215] NELSON, G.D., U.S. Patent 3, 012, 852, 1961
- [216] CREMER, J., HARNISCH, H., U.S. Patent 3, 294, 486, 1966
- [217] HARNISCH, H., CREMER, J., SCHULTE, F., U.S. Patent 3, 464, 786, 1969
- [218] Hoechst A.-G., Monocalcium Monohydrogen Phosphate Dihydrate, Neth. Appl. 75 09, 313, 1975; C.A. 86: 57552 m'den
- [219] SVANOE, H., Dicalcium Phosphate, U.S. Patent 3, 488, 145, 1970; C.A. 72: 57313 v'den
- [220] ZUSSER, E.E., BELOKON, L.M., Preparation of Feed Dicalcium Phosphate, Khim. Prom. (Moscow) 1971, 47 (C1), 42-3 (Russ); C.A. 75: 4261 g'den
- [221] BRUCE, J.A.G., LEVY, H.M., OBORN, P., U.S. Patent 3, 635, 660, 1972.
- [222] PANOS, L., ANGEL, J., Anhydrous Dicalcium Phosphate, Span. 381, 029, 1972; C.A. 78: 138428 n'den
- [223] GRAMS, G., Dicalcium Phosphate for Animal Nutrition, Ger. Patent 2, 153, 725, 1973; C.A. 79: 65034 q'dan
- [224] SKAULI, O., ISAKSEN, J.B., Method and Apparatus for Producing Calcium Phosphates, Can. 1, 060, 631, 1979; C.A. 91: 159803 q'dan
- [225] GRIFFITH, E.J., Mc DANIEL, W.C., Calcium Phosphates, Eur. Pat. Appl. EP 155, 440, 1985; C.A. 103: 180327 p'den
- [226] PERELMAN, S.S., NIKONOVA, I.N., The Preparation of Dicalcium Phosphate from Phosphorite, J. Chem. Ind. (Moscow), 1932, No. 12, 21-4; C.A. 27: 25361'den

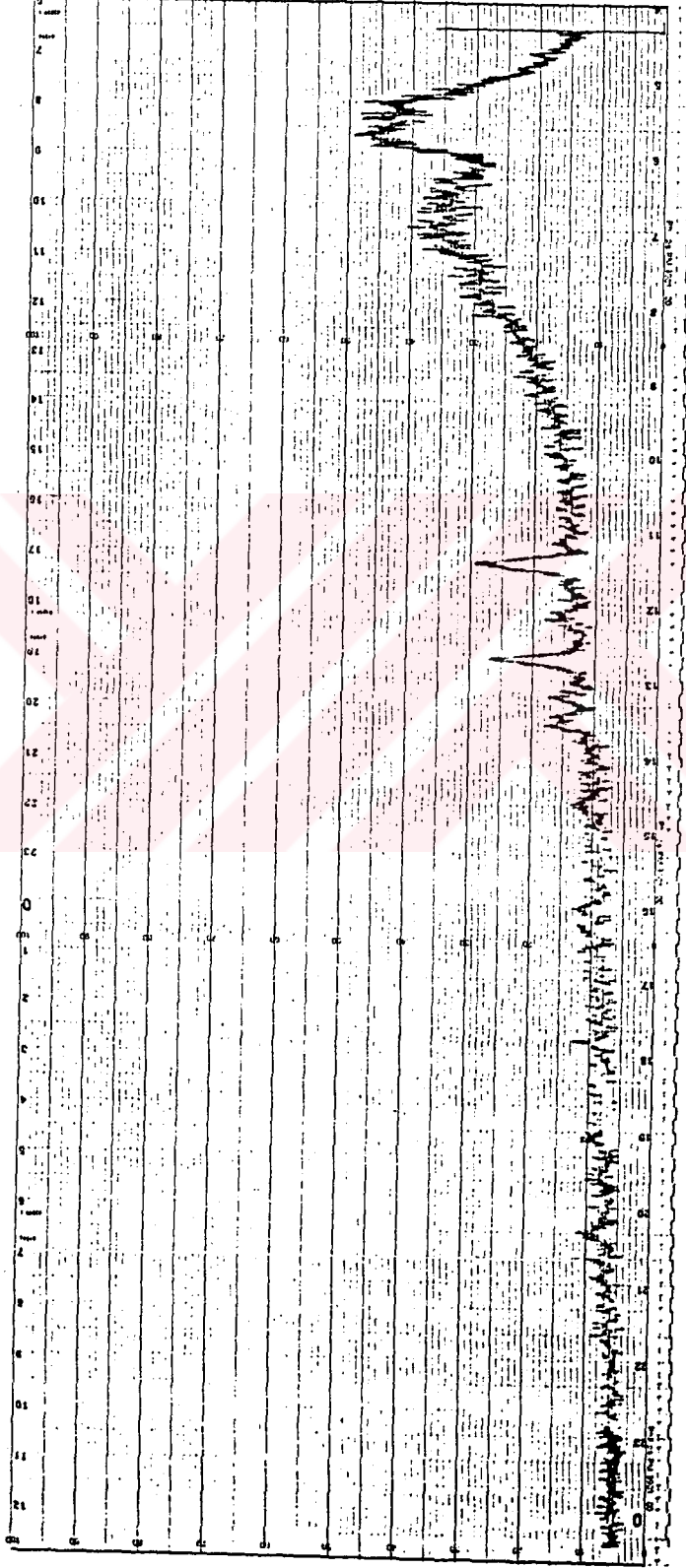
- [227] KNIGHT, R.F., Dicalcium Phosphate, Brit. Patent 782, 177, 1957;
C.A. 52: 5764 i'den
- [228] ATKIN, S., Concentrated Superphosphate Fertilizers, U.S. Patent
2, 869, 997, 1959; C.A. 53: 6504 f'den
- [229] SUNG, R.J., Calcium Phosphate, Jpn. Patent 57, 160, 905, 1982;
C.A. 98: 74857 e'den
- [230] DIMITREVSKII, B.A., YARUSH, E.B., TEPOV, Yu.A., SHALNOV, V.S.,
BOBRIK, V.M., OLIFSON, A.L., MAKSIMENKO, N.F., Dicalcium
Phosphate for Feed, USSR 1, 096, 259, 1984; C.A. 101:
129209 h'dan
- [231] KOZAK, A., SARNOWSKI, M., SMIALEK, M., Neutralization of Phosphoric
Acid by Calcium Carbonate in Presence of Aluminum and
Iron Compounds, Przem. Chem. 1971, 50 (7), 438-40
(Pol.); C.A. 75: 142359 w'den
- [232] RANNEY, M.W., Alkali Metal Phosphates, Chemical Process Review,
No. 34, 1969, Noyes Development Corp., London
- [233] IONESCU, E., CRISTESCU, L., SIMIONESCU, C.L.G., TINCU, I., Dicalcium
Phosphate Feed Additive, Combinatul de Ingrasaminte
Chimice Rom. 57, 762, 1974
- [234] MANNING, P.D.V. LeBARON, I.M., U.S. Patent 2, 976, 119, 1961
- [235] TURNER, G.J., U.S. Patent 3, 356, 448, 1967
- [236] Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, Vol. I,
Fourth Edition, Seidell-Linke, American Chemical Society,
Washington, 1958, p. 643-47
- [237] Standart Methods of Chemical Analysis, Vol. I, The Elements,
Sixth Edition, D. Van Nostrand Company, Inc., 1962, Chapter 35
- [238] Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 13, p. 14-28,
Interscience Publishers, 1971
- [239] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry,
Perkin-Elmer, Rev. January, 1982, Norwalk-Connecticut
- [240] Stability Constants of Metal Ion Complexes, Supplement No.1,
Special Publication No. 25, p. 137 The Chemical Society, Bur-
lington House, London
- [241] PATAT, Fr., KIRCHNER, K., Praktikum der Technische Chemie, p. 60-
65, Berlin, 1968
- [242] POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous
Solutions, Pergamon Press, 1966, p. 268-269



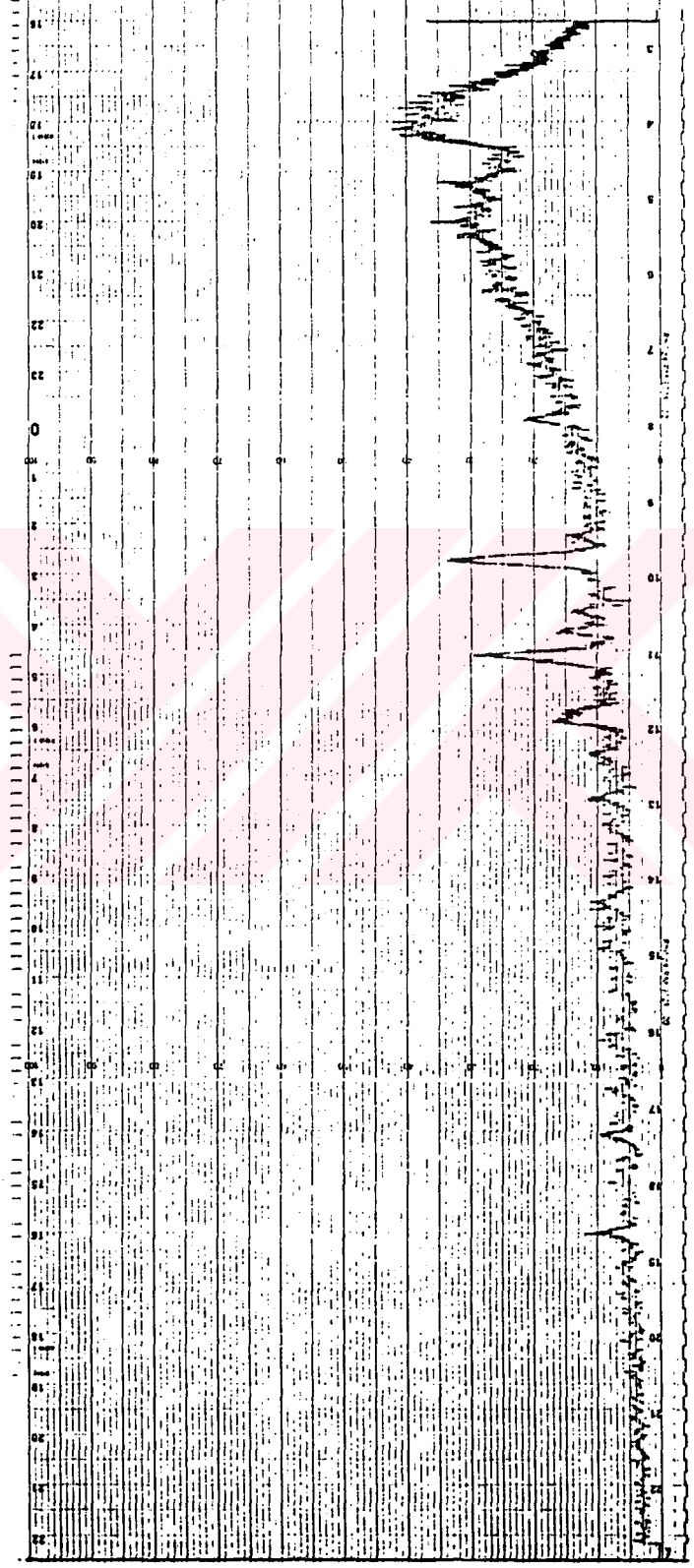
Şekil A.1. Safsızlıkları Taşıyan Filtre Kekinin Asetonla Yıkandıktan Sonra Havada Kurutulan Numunelerinin X-Işınları Difraktometresi İncelenmesinde Elde Edilen Diyagram



Şekil A.2. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu (25°C) Kademesinde Elde Edilen Kristallerin Asetonla Yıkandıktan Sonra Havada Kurutulan Numunelerinin X-Işınları Difraktometresi İncelemesinde Elde Edilen Diyagram.



Şekil A.3. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonundan Önce Uygulanan Ön Safılaştırma Kademesinde Elde Edilen ve Safsızlıkları Taşıyan Katı Fazın 105°C 'de Kurutulmuş Numunelerinin X-Işınları Difraktometresi İncelemelerinde Elde Edilen Diyagram.



Şekil A.4. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonunda Elde Edilen Katı Fazın 50°C 'de Kurutulan Numunelerinin X-Işınları Diffraktometresi İncelemelerinde Ele Geçen Diyagram.

Tablo B.1 Önerilen Yöntemle Safılaştırılmış Olan Fosforik Asit Bileşiminin, Isıl Yöntemle Üretilen Fosfarik Asit ve Çeşitli Solvent Ekstraksiyonu Yöntemleriyle Safılaştırılmış Fosforik Asit Bileşimleri ile Karşılaştırılması

Bileşen	B i l e ř i m (%)								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
P ₂ O ₅	52.92	54-62	49	45-49	?	29.2	32-58	60	23.4
Cr	0.00047	0.00010	?	0.00100	0.00080	?	?	?	?
V	0.00071	?	?	?	0.00040	?	?	?	0.00210
Al ₂ O ₃	0.00150	?	0.00056	0.01900- 0.05600	0.00300	0.00057	0.00570- 0.00090	0.00094	0.04040
Fe ₂ O ₃	0.00530	0.00286	0.00660	0.01400- 0.14000	0.00860	<0.00040	0.00430- 0.00070	0.00170	0.01830
F	0.00185	0.0200	0.03700	0.05000- 0.10000	0.15000	<0.00410	0.05000- <0.00050	0.00600	0.04270
SO ₃	—	0.00420	0.83000	0.40000- 4.00000	0.41000	0.00410	0.08300- 0.000420	0.09960	0.17730

A: Önerilen yöntemle safılaştırılan fosforik asit
B: Isıl yöntemle üretilen fosforik asit (Knapsack-Hoechst)
C: 1M1-Temizleme Prosesi ile safılaştırılan asit [108].
D: Çözücünün sıcaklık değişimi yöntemi ile safılaştırılan asit [3].
E: St-Gobain prosesi ile safılaştırılan asit [109].
F: Centrall-Glass Aritma Prosesi ile safılaştırılan asit [110].
G: Toyo-Soda Aritma Prosesi ile safılaştırılan asit [114].
H: Phorex Aritma Prosesi ile safılaştırılan asit [115].
I: Hoechst Aritma Prosesi ile safılaştırılan asit [113].

EK C- Kantitatif Akım Diyagramı ile ilgili Hesaplar

1) Ön Saflaştırma Kademesi: Bileşimi Tablo 4-1 de verilen yaş yöntem fosforik asitin 1000 kg'ına 50 kg Ca(OH)_2 , 200 kg H_2O ve 2 kg Na_2S ilave edilmesiyle 75-80°C'de gerçekleştirilen ön saflaştırma işlemi sonucunda elde edilen

Ön saflaştırması yapılmış fosforik asit miktarı: 1054 kg'dır.

Elde edilen ön saflaştırılmış asit bileşimi : % 44.19 P_2O_5

% 1.44 CaO

% 0.0306 Cr

% 0.046 V

% 0.100 Al_2O_3

% 0.342 Fe_2O_3

% 0.121 F

% 0.069 SO_3

Safsızlıkları taşıyan filtre keki miktarı : 1252-1054=198 kg

Toplam kütle dengesi ve komponent dengesi eşitliklerinden yararlanılarak, filtre keki bileşimi:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{1000 \times 0.545 - 1054 \times 0.4419}{198} \times 100 = \%40$$

$$\text{CaO} = \frac{1000 \times 0.0001 + 50 \times 0.7568 - 1054 \times 0.0144}{198} \times 100 = \%11.5$$

$$\text{Cr} = \frac{1000 \times 0.00036 - 1054 \times 0.000306}{198} \times 100 = \%0.0189$$

$$\text{V} = \frac{1000 \times 0.00052 - 1054 \times 0.00046}{198} \times 100 = \%0.0177$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1000 \times 0.0013 - 1054 \times 0.0010}{198} \times 100 = \%0.124$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1000 \times 0.0043 - 1054 \times 0.00342}{198} \times 100 = \%0.351$$

$$\text{F} = \frac{1000 \times 0.0014 - 1054 \times 0.00121}{198} \times 100 = \%0.0629$$

$$\text{SO}_3 = \frac{1000 \times 0.029 - 1054 \times 0.00069}{198} \times 100 = \%14.28$$

şeklinde hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler deneylerde edilen filtre keklerinin kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri ile oldukça iyi uyum göstermektedir.

2) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyon Kademesi: Ön saflaştırılması yapılmış olan fosforik asite 25°C 'de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu için

İlave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı : 189 kg

Elde edilecek teorik $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarı : x kg

Elde edilecek teorik çözelti miktarı : y kg

Elde edilecek teorik çözelti bileşimi

(25°C 'de doymuş) : % 24.87 P_2O_5

% 5.8 CaO

Toplam kütle dengesi : x+y = 1243 kg

y = 1243-x kg

P_2O_5 komponent dengesi : $1054 \times 0.4419 = x \cdot 0.5631 + y \times 0.2487$

x = 498 kg

y = 1243-498

= 744 kg

Deneyssel olarak elde edilen 25°C 'de

doymuş çözelti bileşimi

= % 24.9 P_2O_5

= % 6.39 CaO

= % 0.004 SO_3

Ön saflaştırılması yapılmış olan fosforik asitteki Cr, V, Al, Fe ve F safsızlıklarının tümüyle bu çözeltide kaldığı düşüncesiyle çözeltinin safsızlık konsantrasyonları

$$\text{Cr} = \frac{1054 \times 0.000306}{744} \times 100 = \% 0.04335$$

$$\text{V} = \frac{1054 \times 0.00046}{744} \times 100 = \% 0.0651$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1054 \times 0.0010}{744} \times 100 = \% 0.142$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1054 \times 0.00342}{744} \times 100 = \% 0.484$$

$$F = \frac{1054 \times 0.00121}{744} \times 100 = \% 0.1714$$

olarak hesaplanmıştır.

Deneyssel olarak elde edilen doygun çözelti miktarı 491 kg olduğundan, ana çözelti taşıyan ham $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin miktarı $1243-491=752$ kg'dır. Bu kristallerdeki ana çözeltiden kaynaklanan Cr, V, Fe, Al, F safsızlıklarının konsantrasyonları ve P_2O_5 , CaO, SO_3 konsantrasyonları ise, toplam kütle dengesi ve komponent dengesi eşitliklerinden aşağıda görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{1054 \times 0.4419 - 491 \times 0.249}{752} \times 100 = \%45.68$$

$$\text{CaO} = \frac{1054 \times 0.0144 + 189 \times 0.7568 - 491 \times 0.0639}{752} \times 100 = \%16.87$$

$$\text{Cr} = \frac{1054 \times 0.000306 - 491 \times 0.0004335}{752} \times 100 = \% 0.0146$$

$$\text{V} = \frac{1054 \times 0.00046 - 491 \times 0.000651}{752} \times 100 = \% 0.0219$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1054 \times 0.0010 - 491 \times 0.00142}{752} \times 100 = \% 0.0474$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1054 \times 0.00342 - 491 \times 0.00484}{752} \times 100 = \% 0.163$$

$$\text{F} = \frac{1054 \times 0.00121 - 491 \times 0.001714}{752} \times 100 = \% 0.058$$

$$\text{SO}_3 = \frac{1054 \times 0.00069 - 491 \times 0.00004}{752} \times 100 = \% 0.094$$

3) Ham $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Yıkanması: Ham $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri %51 ana çözelti tutmaktadır. Buna göre 752 kg ham $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri 254 kg ana çözelti tutmakta ve saf kristallerin miktarı 498 kg olmaktadır. Bu kristallerin tuttıkları ana çözeltiden kaynaklanan safsızlıkların giderilmesi için, dengede oldukları ana çözeltinin bileşiminde olan saf bir çözeltiyle yıkanmaları gerekmektedir. Çözünme ve bozunmaya neden olmayan böyle bir

çözeltiyle yapılan yıkama işleminde, istenen saflıkta bir ürün elde edilmesi için gerekli olan yıkama kademesi sayısı ve gerekli yıkama asiti miktarı

$$\ln\left(\frac{I_n}{I_0}\right) = n \cdot \ln(1-F) \quad \text{ve}$$

$$\frac{W}{V} = -\ln\left(\frac{I_n}{I_0}\right)$$

eşitliklerinden hesaplanmıştır (*). Bu eşitliklerde I_0 ve I_n başlangıçta ve n kademeli yıkama sonunda kristaller içinde bulunan safsızlıkların içeriğini kg safsızlık/kg ürün cinsinden göstermektedir. F, her kademedeki uzaklaştırılan sıvı fraksiyonunu, V kap içinde bulunan sıvının hacmini, W ise yıkama çözeltisi hacmini göstermektedir.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin başlangıçtaki safsızlık içerikleri

$$I_{0(F)} = \frac{254 \times 0.001714}{498} = 8.74 \cdot 10^{-4}$$

$$I_{0(\text{Cr})} = \frac{254 \times 0.0004335}{498} = 2.21 \cdot 10^{-4}$$

$$I_{0(V)} = \frac{254 \times 0.000651}{498} = 3.32 \cdot 10^{-4}$$

$$I_{0(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{254 \times 0.00142}{498} = 7.24 \cdot 10^{-4}$$

$$I_{0(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{254 \times 0.00484}{498} = 2.47 \cdot 10^{-3}$$

$$I_{0(\text{SO}_3)} = \frac{254 \times 0.00004}{498} = 2.04 \cdot 10^{-5} \quad \text{olarak hesaplanır.}$$

Yıkama işlemi sonunda elde edilen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinde

$I_{n(F)} = 0.000025$ değerinde olması için ve $F=0.4$ kabulüyle,

$$n = \frac{\ln\left(\frac{0.000025}{8.74 \cdot 10^{-4}}\right)}{\ln(1-0.4)}$$

n= 6.95 olarak bulunmuştur.

Buna göre 7 kademeli bir yıkama ile $I_{n(F)}=0.000025$ olması sağlanabilecektir.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda ana çözeltinin yoğunluğu yaklaşık olarak 1.35 kg/l olarak alınır, $V=254/1.35=188$ litre değerini almakta ve bu değerin kullanılmasıyla da

$$W = -188 \times \ln \frac{0.000025}{8.74 \cdot 10^{-4}} = 668 \text{ litre olarak bulunmaktadır. Bu}$$

çözeltinin yoğunluğu da 1.3 olarak kabul edilirse, yıkama için gerekli li çözelti miktarı 870 kg'dır.

7 kademeli yıkama sonunda $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin safsızlık içerikleri $I_7 = I_0 \cdot (1-F)^7$ eşitliğinden

$$I_{7(F)} = 2.45 \cdot 10^{-4}$$

$$I_{7(\text{Cr})} = 6.20 \cdot 10^{-6}$$

$$I_{7(V)} = 9.29 \cdot 10^{-6}$$

$$I_{7(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 2.03 \cdot 10^{-5}$$

$$I_{7(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 6.91 \cdot 10^{-5}$$

$$I_{7(\text{SO}_3)} = 5.71 \cdot 10^{-7} \text{ (SO}_3 \text{ sadece ana çözeltiden gelen miktar)}$$

olarak hesaplanmıştır.

Yıkama işlemi sonunda kristallerin yine aynı miktarda ana çözelti tutacağı kabulüyle; yıkanmış kristallerin miktarı 752 kg ve yıkama işleminden çıkan yıkama çözeltisinin miktarı da 870 kg olacaktır. Bu durumda, yıkanmış $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin, bileşimleri

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \%45.68$$

$$\text{CaO} = \%16.87$$

$$\text{Cr} = \frac{498 \times 6.2 \cdot 10^{-6}}{752} \times 100 = \%0.00041$$

$$V = \frac{498 \times 9.29 \cdot 10^{-6}}{752} \times 100 = \%0.00061$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{498 \times 2.03 \cdot 10^{-6}}{752} \times 100 = \%0.0013$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{498 \times 6.91 \cdot 10^{-5}}{752} \times 100 = \%0.00457$$

$$\text{F} = \frac{498 \times 2.45 \cdot 10^{-4}}{752} \times 100 = \%0.0016$$

$$\text{SO}_3 = \frac{498 \times 5.71 \cdot 10^{-7} + 0.6967}{752} \times 100 = \%0.093$$

değerinde olmaktadır.

Yıkama işleminden çıkan ve safsızlıkları taşıyan çözelti ise, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinde herhangi bir çözünme söz konusu olmadığından yine %24.9 P_2O_5 ve %6.39 CaO içerecek, safsızlık konsantrasyonları ise kütle ve komponent dengesi eşitliklerinden aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Cr} = \frac{752 \times (0.000146 - 0.0000041)}{870} \times 100 = \%0.01226$$

$$\text{V} = \frac{752 \times (0.000219 - 0.0000061)}{870} \times 100 = \%0.0184$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{752 \times (0.000474 - 0.000013)}{870} \times 100 = \%0.0398$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{752 \times (0.00163 - 0.0000457)}{870} \times 100 = \%0.1369$$

$$\text{F} = \frac{752 \times (0.00058 - 0.000016)}{870} \times 100 = \%0.0487$$

$$\text{SO}_3 = \frac{752 \times (0.00094 - 0.00093)}{870} \times 100 = \%0.00086$$

4) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Sülfürik Asitle Bozundurulması: Yıkamış $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin hemihidrat prosesi şartlarında sülfürik asitle bozundurulmasıyla fosforik asit üretiminde, kristallerin içerdiği tüm kalsiyumun $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ halinde çöktüğü, P_2O_5 'in ise tamamen fosforik asite dönüştüğü kabul edilir.

$\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerindeki

CaO miktarı : $752 \times 0.1687 = 126.86 \text{ kg}$

Gerekli olan SO_3 miktarı = $126.86 \times \frac{80}{56} - 752 \times 0.00093 = 180.53 \text{ kg}$

ilave edilmesi gereken %98'lik

H_2SO_4 miktarı = $180.53 \times \frac{100}{80} = 225.66 \text{ kg}$

Çöken $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ miktarı = $\frac{126.86}{0.386} = 328.5 \text{ kg}$

Elde edilen fosforik asit miktarı = $752 + 225.65 - 328.5 = 649.16 \text{ kg}$

Elde edilen fosforik asitin bileşimi:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{752 \times 0.4568}{649.16} \times 100 = \%52.92$$

$$\text{Cr} = \frac{752 \times 0.0000041}{649.16} \times 100 = \%0.00047$$

$$\text{V} = \frac{752 \times 0.0000061}{649.16} \times 100 = \%0.00071$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{752 \times 0.000013}{649.16} \times 100 = \%0.0015$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{752 \times 0.0000457}{649.16} \times 100 = \%0.0053$$

$$\text{F} = \frac{752 \times 0.000016}{649.16} \times 100 = \%0.0018$$

5) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Üretimi

a) Ön saflaştırmayla safsızlıkların çöktürülmesi:

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üretimine giren toplam çözelti miktarı = $870 + 491 = 1361 \text{ kg}$

Elde edilebilecek toplam $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarı = $\frac{1361 \times 0.249}{0.4128} = 820.95 \text{ kg}$

Gerekli olan toplam Ca(OH)_2 miktarı = $\frac{0.3256 \times 820.95 - 1361 \times 0.0639}{0.7568}$

= 238.28 kg

Süspansiyon yoğunluğunun

%20'ye ayarlanması durumunda

$$\text{elde edilecek çözelti miktarı} = \frac{820.95}{0.20} = 4104.75 \text{ kg}$$

Reaksiyon karışımında NaCl

konsantrasyonunun %4.4

$$\begin{aligned} \text{olması için gereken NaCl miktarı} &= 4.4 \times (4104.75 + 820.95 - 238.28) \\ &= 206.24 \text{ kg} \end{aligned}$$

İlave edilmesi gereken

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O miktarı} &= 4104.75 + 820.95 - 206.24 - 1361 - 238.28 \\ &= 3120 \text{ kg} \end{aligned}$$

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üretimine giren çözelti içindeki safsızlıkların giderilmesi için yapılan ön saflaştırmada gereken toplam kirecin %28'i yani 66.7 kg Ca(OH)_2 kullanılmıştır. Bu kademede elde edilen safsızlıkları giderilmiş çözelti ve safsızlıkları taşıyan $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarları deneysel değerlerden seçilmiştir.

$$\text{Safsızlıkları taşıyan } \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ miktarı} = 273.94 \text{ kg}$$

$$\text{Saflaştırılmış çözelti miktarı} = 4480 \text{ kg}$$

Ön saflaştırma kademesinde ilave edilen NaCl ve H_2O nedeniyle olan seyrelme etkisi dikkate alındığında C_o değerleri aşağıdaki gibidir.

$$C_{o(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{870 \times 0.249 \times 491 \times 0.249}{4687.24} \times 100 = \%7.23$$

$$C_{o(\text{Cr})} = \frac{870 \times 0.0001226 \times 491 \times 0.0004335}{4687.24} \times 100 = \%0.0068$$

$$C_{o(\text{V})} = \frac{870 \times 0.000184 \times 491 \times 0.000651}{4687.24} \times 100 = \%0.0102$$

$$C_{o(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{870 \times 0.000398 \times 491 \times 0.00142}{4687.24} \times 100 = \%0.0222$$

$$C_{o(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{870 \times 0.001369 \times 491 \times 0.00484}{4687.24} \times 100 = \%0.076$$

$$C_{o(\text{F})} = \frac{870 \times 0.000487 \times 491 \times 0.001714}{4687.24} \times 100 = \%0.0269$$

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen, C/C_0 değerlerinden yararlanılarak, safsızlıklardan ayrılan ve $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üretimine gönderilen çözelti bileşimi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$C/C_0(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.80 \rightarrow C = 0.80 \times 7.23 \\ = 5.78$$

$$C/C_0(\text{Cr}) = 0.10 \rightarrow C = 0.10 \times 0.0068 \\ = 0.00068$$

$$C/C_0(\text{V}) = 0.30 \rightarrow C = 0.30 \times 0.0102 \\ = 0.0031$$

$$C/C_0(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.15 \rightarrow C = 0.15 \times 0.0222 \\ = 0.00333$$

$$C/C_0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.02 \rightarrow C = 0.02 \times 0.076 \\ = 0.0015$$

$$C/C_0(\text{F}) = 0.12 \rightarrow C = 0.12 \times 0.0269 \\ = 0.0032$$

$$C/C_0(\text{Cl}) = 1 \rightarrow C = C_0 = \frac{206.24 \times 0.607}{4687.24} \times 100 \\ = \%2.67$$

$$C/C_0(\text{Na}) = 1 \rightarrow C = C_0 = \frac{206.24 \times 0.393}{4687.24} \times 100 \\ = \%1.73$$

$C/C_0(\text{CaO})$ değeri deneysel olarak belirlenmediğinden, akım diyagramında kullanılan $C(\text{CaO})$ değeri belirtilen şartlarda yapılan bir deneyin sonuçlarından $\%2.14$ olarak alınmıştır.

Bu kademe için toplam kütle ve komponent dengesi eşitliklerinin kullanılmasıyla, safsızlıkları taşıyan $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nun bileşimi de aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{1361 \times 0.249 - 4480 \times 0.0578}{273.94} \times 100 = \%29.18$$

$$\text{CaO} = \frac{1361 \times 0.0639 \times 66.7 \times 0.7568 - 4480 \times 0.0214}{273.94} \times 100 = \%15.17$$

$$\text{Cr} = \frac{491 \times 0.0004335 \times 870 \times 0.0001226 - 4480 \times 0.0000068}{273.94} \times 100 = \%0.1055$$

$$V = \frac{491 \times 0.000651 \times 870 \times 0.000184 - 4480 \times 0.000031}{273.94} \times 100 = \%0.124$$

$$Al_2O_3 = \frac{491 \times 0.00142 \times 870 \times 0.000398 - 4480 \times 0.0000333}{273.94} \times 100 = \%0.326$$

$$Fe_2O_3 = \frac{491 \times 0.00484 \times 870 \times 0.001369 - 4480 \times 0.000015}{273.94} \times 100 = \%1.277$$

$$F = \frac{491 \times 0.001714 \times 870 \times 0.000487 - 4480 \times 0.000032}{273.94} \times 100 = \%0.409$$

b) Safsızlıkları giderilen çözeltiden $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ üretilmesi:

Bu kademedeki çözeltide kalan safsızlıkların hepsinin $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ile birlikte çökeceği göz önüne alınmıştır.

$$\text{Gerekli } Ca(OH)_2 \text{ miktarı} = 0.72 \times 238.28 = 171.56 \text{ kg}$$

$$\text{İlde edilecek } CaHPO_4 \cdot 2H_2O \text{ miktarı} = \frac{4480 \times 0.0578}{0.4128} = 627.286 \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} \text{Kalan NaCl}'\text{lü artık çözelti miktarı} &= 4480 + 171.56 - 627.286 \\ &= 4024.3 \text{ kg} \end{aligned}$$

Elde edilecek $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ bileşimi.

$$P_2O_5 = \frac{4480 \times 0.0578}{627.286} \times 100 = \%41.28 \text{ (Teorik değer)}$$

$$CaO = \quad \quad \quad = \%32.56 \text{ (Teorik değer)}$$

$$Cr = \frac{4480 \times 0.0000068}{627.286} \times 100 = \%0.00485$$

$$V = \frac{4480 \times 0.000031}{627.286} \times 100 = \%0.0221$$

$$Al_2O_3 = \frac{4480 \times 0.0000333}{627.286} \times 100 = \%0.0238$$

$$Fe_2O_3 = \frac{4480 \times 0.000015}{627.286} \times 100 = \%0.0107$$

$$F = \frac{4480 \times 0.000032}{627.286} \times 100 = \%0.0228$$

Kalan NaCl'li artık çözelti bileşimi:

$$CaO = \frac{4480 \times 0.0214 \times 171.56 \times 0.7568 - 527.286 \times 0.3256}{4024.3} \times 100$$

$$= \%0.533$$

$$Na = \frac{4480 \times 0.0173}{4024.3} \times 100 = \%1.92$$

$$Cl = \frac{4480 \times 0.0267}{4024.3} \times 100 = \% 2.97$$

ÖZGEÇMİŞ

1959 yılında Erzurum'da doğdu. İlköğrenimini 1971 yılında Erzurum Kültür Kurumu ilkokulu'nda, ortaokulu 1974 yılında İstanbul Göztepe Ortaokulu'nda, liseyi 1977 yılında İstanbul Rıza Şah Pehlevi Lisesi'nde tamamladı. Aynı yıl İTÜ Kimya Fakültesi'nde başladığı yüksek öğrenimini 1982 yılında tamamlayarak Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1982-83 Kış döneminde İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve 1984-85 kış döneminde yüksek mühendis ünvanını aldı. Aynı yıl doktora öğrenimine başladı. 24.4.1984 tarihinden itibaren İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.