T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRKİYE'DE AZOTLU GÜBRE ENDÜSTRİSİNDE TOZLAŞMA VE KEKLEŞME SORUNU ÜZERİNE ALTERNATİF ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

AHMET OZAN GEZERMAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DR. ÖĞRETİM ÜYESİ BURCU DİDEM ÇORBACIOĞLU

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRKİYE'DE AZOTLU GÜBRE ENDÜSTRİSİNDE TOZLAŞMA VE KEKLEŞME SORUNU ÜZERİNE ALTERNATİF ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

Ahmet Ozan GEZERMAN tarafından hazırlanan tez çalışması 12.04.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Burcu Didem Çorbacıoğlu

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Burcu Didem Çorbacıoğlu

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Jale Gülen

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Güldem Üstün

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İyim

İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Sema Baykara

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Amonyum nitrat üretim prosesinde, % 55 Nitrik asit (hacimce), ve % 99,9 susuz amonyak boru tipi bir reaktorde öncesinde, 5,6 bar ve 10 °C amonyak ve 50 °C %55 Nitrik asit koşullarına getirilerek reaksiyona sokulmuştur. Bu koşullarda % 80 konsantrasyonda amonyum nitrat çözeltisi meydana getirilmiştir. Sırasıyla 125 °C ve 175 °C' lik evaporatorlar kullanılarak amonyum nitrat konsantrasyonu % 97'e getirilmiştir. Kalsiyum karbonatla seyreltme kademesinde, ilk proses olarak % 0,5 kalsiyum lignosülfonat, ve 5,6 mL H_2SO_4/1 mL silisik asit ilave edilmiştir. Bir diğer proses olarak, yine seyreltme kademesinde %20 sodyum silikat ve 5,6 mL H_2SO_4/1 mL silisik asit ilave edilmiştir. Her iki proses numuneleri prillendirme prosesi ile taneciklendirilerek, 3'er aylık zaman periyodlarında toplamda 2 yıllık depolama sürecinde yüzey özellikleri ve tanecik yapısıdaki değişiklikler elek analizi ve iyon kromatografisi ile takip edilmiştir.

Çalışmanın yapılması süresince, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sn. Dr. Öğretim Üyesi Burcu Didem Çorbacıoğlu'na, çalışmanın işletme ve proses şartları için gerekli imkanı sağlayan Tekfen Holding, Tarımsal sanayi grubu, Toros Tarım Mersin İşletmesi yöneticilerine sonsuz teşekürlerimi sunarım.

Nisan, 2018

Ahmet Ozan GEZERMAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ ix

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 15
1.3 Hipotez 16

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER 17

2.1 Kalsiyum Lignosülfonat 17
2.2 Kalsiyum Karbonat 18
2.3 Sodyum Silikat 18
2.4 Silisik Asit 19

BÖLÜM 3

AMONYUM NİTRAT ÜRETİMİNDE PARAMETRELER VE STABİLİTE DEĞERLERİ 21

3.1 Su Aktivitesi ve Su Aktivitesini Etkileyen Özellikler 21
3.2 Amonyum Nitratın Kimyasal stabilitesi 22
3.3 Amonyum Nitratın Fizikel Stabilitesi 22

3.4 Kimyasal Bağıl Nemi Ölçmek için Yöntemleri 24
3.5 Gübrenin Nem Çekme Kapasitesi 24

BÖLÜM 4

AMONYUM NİTRATIN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMALARI 28

4.1 Amonyum Nitratın Teknik Özellikleri 28
4.2 Amonyum Nitratın Faz Geçişleri 29
4.3 Nem İçeriği 30
4.4 Üretim ve Depolama Sürecinde Sıcaklığın Etkisi 31
4.5 Faz Geçişleri Esnasında Kinetikte Meydana Gelen Değişiklikler 31
4.6 Faz Geçişleri ve Üretim Prosesleri 31
4.7 Granülasyon ve Kurutma 32
4.8 Soğutma 33
4.9 Depolama 34
4.10 Amonyum Nitratın Termal Stabilitesi 36
4.11 Termal Stabilite için Değişkenler 36
4.12 Termal Çevrim 36
4.13 Stabilite Parametrelerinin Belirlenmesi 37
4.14 Kimyasal Katkılar ile Sağlanan Stabilite 39
4.15 Katkı Kimyasalı Seçiminde Tehlikeli Karakteristikler 39
4.16 Katkı Kimyasalı Seçiminde Yasal Düzenlemeler 39
4.17 Amonyum Nitratın Transferi Esnasında Gereklilikler 40

BÖLÜM 5

AMONYUM NİTRAT ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE PATENTLİ PROSESLER 42

BÖLÜM 6

AZOTLU GÜBRELER İÇİN ANALİZ METODLARI 65

6.1 Rutubet Tayini 66
6.2 Damıtma Metodu 66
6.3 Formaldehit Metodu 68
6.4 Enstrümental Analiz Yöntemi ile Azot Tayinıı 70
6.5 EDTA ile CAN Gübresinde Kalsiyum Tayini 71
6.6 Azotlu Gübrelerde Kekleşme Eğiliminin Tayini 72
6.7 EDTA ile Gübrede Sülfat Tayini 75
6.8 Azotlu Gübrede Sülfat Tayini 77
6.9 pH Tayini 78
6.10 İnce Taneli Yığın Yoğunluğunun Tayini 78
6.11 Gübrelerin Sıkıştırılmış Yığın Yoğunluğu Tayin Metodu 79
6.12 Erimiş Amonyum Nitrat Numunesinin Alınması (DSM E 0019) 79
6.13 Formaldehit Yöntemi ile %95'lik Gübre Çözeltisinde AN Tayini 80

6.14 Amonyum Nitrat Çözeltsinde Alkalite Tayin Metodu 81
6.15 Amonyum Nitrat Çözeltisinin Asitlik ve Bazlığınının Tayini 82
6.16 Kalsiyum Amonyum Nitrat içerisindeki Rutubet Tayini 83
6.17 Kireç Taşı/ Dolomit Analiz Metodu 84
6.18 Silisyum Dioksit ve Asitle Çözünmeyen Silikatların Analizi 84
6.19 Alüminyum Oksit ve Demir Oksit Cinsinden Rytubet Tayini 85
6.20 Amonyum Nitrat içeriğindeki Kireç Tozu ve Dolomitin Reaktivite Metodu 86
6.21 Azotlu Gübre İçeriğinde Kalsiyum Nitrat Analizi 88

BÖLÜM 7

AMONYUM NİTRAT ÜRETİMİNDE ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİ İYİLEŞTİMEK İÇİN KULLANILAN KİMYASALLAR VE ZAMAN PERİYODLARI 90

7.1 Gübre Üretim Prosesi ve Depolama Sürecinde Zaman Periyodları 90
7.2 Zaman Periyodu (01.11.2012 - 01.04.2013) 90
7.3 Zaman Periyodu (01.04.2013 - 01.10.2013) 106
7.4 Zaman Periyodu (01.10.2013 - 01.04.2014) 128
7.5 Zaman Periyodu (01.04.2014 - 01.10.2014) 143
7.6 Zaman Periyodu (01.10.2014 - 01.04.2015) 155
7.7 Zaman Periyodu (01.04.2015 - 01.10.2015) 175
7.8 Zaman Periyodu (01.10.2015 - 01.04.2016) 182
7.9 Zaman Periyodu (01.04.2016 - 01.10.2016) 192

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER 212

8.1 Amonyum Nitrat Üretimi ve Süreç Optimizasyonu 212

KAYNAKLAR 236

EK-A

Ca- LS ve H_4SiO_4 katkılı AN ÜRETİMİ PROSES DİYAGRAMI 252

EK-B

$CaCO_3$, Na_2SiO_3 ve H_4SiO_4 katkılı AN ÜRETİMİ PROSES DİYAGRAMI 258

ÖZGEÇMİŞ 263

SİMGE LİSTESİ

ΔH	Entalpi
RH_{omix}	Karışımın kritik bağıl nemi
RH_0	Kritik bağıl nem
x	Nem içeriği
$^{\circ}C$	Sıcaklık
a_w	Su aktivitesi

KISALTMA LİSTESİ

AN	Amonyum nitrat
Ca-LS	Kalsiyum lignosülfonat
CR	Kritik oran
ERH	Denge bağıl nem
MLS	Modifiye lignosülfonatlar
LS	Lignosülfonat
RH	Bağıl nem
SA	Süper akışkanlaştırıcı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4. 1 Katı amonyum nitratın tipik faz geçişleri 29
Şekil 4. 2 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak AN'ın yoğunluğu 30
Şekil 4. 3 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak katı AN'ın ısı kapasitesi..... 34
Şekil 4. 4 Termal çevrim öncesi ve sonrası AN'ın SEM görüntüleri..... 35
Şekil 4. 5 %30 ve %27,5 Azot içerikli AN'ın sertlik ve hacim genleşmesi 38
Şekil 6. 1 Kekleşme testi 74
Şekil 7. 1 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 91
Şekil 7. 2 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 92
Şekil 7. 3 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 93
Şekil 7. 4 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 94
Şekil 7. 5 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 95
Şekil 7. 6 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 96
Şekil 7. 7 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 97
Şekil 7. 8 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 98
Şekil 7. 9 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 99
Şekil 7. 10 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 100
Şekil 7. 11 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 101
Şekil 7. 12 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 102
Şekil 7. 13 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 104
Şekil 7. 14 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 104
Şekil 7. 15 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 105
Şekil 7. 16 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 106
Şekil 7. 17 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 107
Şekil 7. 18 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 108
Şekil 7. 19 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 109
Şekil 7. 20 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 110
Şekil 7. 21 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 111
Şekil 7. 22 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 112
Şekil 7. 23 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 113
Şekil 7. 24 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 114
Şekil 7. 25 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 115
Şekil 7. 26 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 116
Şekil 7. 27 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 117
Şekil 7. 28 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 118

Şekil 7. 29 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 119
Şekil 7. 30 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 120
Şekil 7. 31 % 0,5 Ca-LS, 1mLH4SiO4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü 121
Şekil 7. 32 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 122
Şekil 7. 33 Süs biberi bitkisinin dikim öncesi katkılı toprak numunesi 122
Şekil 7. 34 Süs biberi bitkisinin dikim sonrası ilk haftada büyüme potansiyeli 123
Şekil 7. 35 Süs biberi bitkisinin ilk iki haftalık gelişim süreci 123
Şekil 7. 36 Süs biberi bitkisinin dikim sonrası ilk dört haftalık gelişim süreci 124
Şekil 7. 37 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 128
Şekil 7. 38 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 129
Şekil 7. 39 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 130
Şekil 7. 40 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 131
Şekil 7. 41 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 132
Şekil 7. 42 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 133
Şekil 7. 43 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 134
Şekil 7. 44 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 135
Şekil 7. 45 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 136
Şekil 7. 46 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 137
Şekil 7. 47 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 138
Şekil 7. 48 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 139
Şekil 7. 49 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 141
Şekil 7. 50 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 141
Şekil 7. 51 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 142
Şekil 7. 52 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 143
Şekil 7. 53 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 144
Şekil 7. 54 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 145
Şekil 7. 55 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 146
Şekil 7. 56 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 147
Şekil 7. 57 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 148
Şekil 7. 58 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 149
Şekil 7. 59 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 150
Şekil 7. 60 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 151
Şekil 7. 61 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 152
Şekil 7. 62 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 153
Şekil 7. 63 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 154
Şekil 7. 64 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 155
Şekil 7. 65 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 156
Şekil 7. 66 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 157
Şekil 7. 67 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 158
Şekil 7. 68 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 159
Şekil 7. 69 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 160
Şekil 7. 70 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 161
Şekil 7. 71 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 162
Şekil 7. 72 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 163
Şekil 7. 73 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 164
Şekil 7. 74 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 165
Şekil 7. 75 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 166

Şekil 7. 76 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü 167
Şekil 7. 77 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 168
Şekil 7. 78 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 169
Şekil 7. 79 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı .. 170
Şekil 7. 80 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 171
Şekil 7. 81 Vakumla deriştirme yöntemi ile AN üretimi 174
Şekil 7. 82 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 175
Şekil 7. 83 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü 176
Şekil 7. 84 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü... 177
Şekil 7. 85 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın iyon kromatogramı 178
Şekil 7. 86 %12,5$CaCO_3$,%12,5 Na_2SiO_3,1mLH_4SiO_4katkılı AN'ın iyon kromatogramı . 178
Şekil 7. 87 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 179
Şekil 7. 88 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü 180
Şekil 7. 89 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü... 181
Şekil 7. 90 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 182
Şekil 7. 91 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü 183
Şekil 7. 92 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü... 184
Şekil 7. 93 % 12,5 $CaCO_3$,%12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın iyon kromatogramı..... 185
Şekil 7. 94 %12,5 $CaCO_3$,%12,5Na_2SiO_3,1mLH_4SiO_4katkılı AN'ın iyonkromatogramı .. 185
Şekil 7. 95 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 189
Şekil 7. 96 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü 190
Şekil 7. 97 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü... 191
Şekil 7. 98 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 192
Şekil 7. 99 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü 193
Şekil 7. 100 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü... 194
Şekil 7. 101 % 12,5 $CaCO_3$,%12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın iyon kromatogramı..... 195
Şekil 7. 102 % 12,5 $CaCO_3$,%12,5Na_2SiO_3,1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ıniyon kromatogramı 195
Şekil 7. 103 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü..... 196
Şekil 7. 104 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü 197
Şekil 7. 105 % 12,5 $CaCO_3$, %12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü... 198
Şekil 7. 106 % 12,5 $CaCO_3$,%12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın iyon kromatogramı..... 199
Şekil 7. 107 % 12,5 $CaCO_3$,%12,5 Na_2SiO_3,1mLH_4SiO_4 katkılıAN'ıniyonkromatogramı . 199

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4. 1 AN'ın teknik özellikleri 28
Çizelge 4. 2 AN faz geçişleri, sıcaklık ve hacimdeki değişimleri 32
Çizelge 6. 1 Azot Tayini için gübre muhteviyatı, çözelti hacmi ilişkisi 67
Çizelge 7. 1 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 91
Çizelge 7. 2 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 92
Çizelge 7. 3 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 93
Çizelge 7. 4 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 94
Çizelge 7. 5 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 95
Çizelge 7. 6 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 96
Çizelge 7. 7 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 97
Çizelge 7. 8 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 98
Çizelge 7. 9 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 99
Çizelge 7. 10 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 100
Çizelge 7. 11 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 101
Çizelge 7. 12 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 102
Çizelge 7. 13 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 103
Çizelge 7. 14 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 105
Çizelge 7. 15 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 106
Çizelge 7. 16 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 107
Çizelge 7. 17 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 108
Çizelge 7. 18 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 109
Çizelge 7. 19 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 110
Çizelge 7. 20 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 111
Çizelge 7. 21 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 112
Çizelge 7. 22 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 113
Çizelge 7. 23 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 114
Çizelge 7. 24 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 115
Çizelge 7. 25 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 116
Çizelge 7. 26 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 117
Çizelge 7. 27 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 119
Çizelge 7. 28 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 121
Çizelge 7. 29 Ekim öncesi toprak analizi 125
Çizelge 7. 30 Ekim yapıldıktan 4 hafta sonra toprak analizi 126
Çizelge 7. 31 Ekim yapılacak toprak 127
Çizelge 7. 32 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 128

Çizelge 7. 33 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 129
Çizelge 7. 34 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 130
Çizelge 7. 35 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 131
Çizelge 7. 36 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 132
Çizelge 7. 37 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 133
Çizelge 7. 38 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 134
Çizelge 7. 39 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 135
Çizelge 7. 40 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 136
Çizelge 7. 41 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 137
Çizelge 7. 42 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 138
Çizelge 7. 43 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 139
Çizelge 7. 44 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 140
Çizelge 7. 45 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 142
Çizelge 7. 46 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 143
Çizelge 7. 47 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 144
Çizelge 7. 48 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 145
Çizelge 7. 49 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 146
Çizelge 7. 50 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 147
Çizelge 7. 51 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 148
Çizelge 7. 52 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 149
Çizelge 7. 53 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 150
Çizelge 7. 54 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 151
Çizelge 7. 55 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 152
Çizelge 7. 56 %0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 153
Çizelge 7. 57 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 154
Çizelge 7. 58 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 155
Çizelge 7. 59 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 156
Çizelge 7. 60 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 157
Çizelge 7. 61 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 158
Çizelge 7. 62 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 159
Çizelge 7. 63 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 160
Çizelge 7. 64 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 161
Çizelge 7. 65 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 162
Çizelge 7. 66 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 163
Çizelge 7. 67 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 164
Çizelge 7. 68 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 165
Çizelge 7. 69 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi 166
Çizelge 7. 70 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 168
Çizelge 7. 71 % 0,5 Ca-LS, 1mLH_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi 170
Çizelge 7. 72 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi 175
Çizelge 7. 73 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi 176
Çizelge 7. 74 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3,1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın elek analizi 177
Çizelge 7. 75 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi 179
Çizelge 7. 76 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi 180
Çizelge 7. 77 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3,1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın elek analizi 181
Çizelge 7. 78 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi 182
Çizelge 7. 79 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi 183

Çizelge 7. 80 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3,1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın elek analizi..... 184
Çizelge 7. 81 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi..... 189
Çizelge 7. 82 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi 190
Çizelge 7. 83 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 $Na2SiO_3$,1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın elek analizi 191
Çizelge 7. 84 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi..... 192
Çizelge 7. 85 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi 193
Çizelge 7. 86 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın elek analizi 194
Çizelge 7. 87 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi..... 196
Çizelge 7. 88 % 12,5 $CaCO_3$,% 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi 197
Çizelge 7. 89 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3, 1mLH_4SiO_4 katkılı AN'ın elek analizi 198

ÖZET

TÜRKİYE'DE AZOTLU GÜBRE ENDÜSTRİSİNDE TOZLAŞMA VE KEKLEŞME SORUNU ÜZERİNE ALTERNATİF ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ

Ahmet Ozan GEZERMAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Burcu Didem ÇORBACIOĞLU

Günümüz tarım endüstrisinde, nüfus artışına paralel olarak besin ihtiyacına yönelik zirai alanları daha verimli kullanmak bir zorunluluk haline gelmiştir. Tarım endüstrisinde, zirai alanlardan daha fazla verim almak için gerek tüketici, gerekse üretici tarafından birçok yöntem geliştirilmektedir. Hem tüketicinin hem de üreticinin, verimi artırmak adına üzerinde en çok çalıştığı konu ise gübrenin üretimi ve kullanım koşullarıdır.

Gübre, üretim ve kullanım şekli itibari ile birçok çeşide sahiptir ve çeşitli şekillerde üretilebilmektedir. Ancak her durumda, tarımsal ekili alanlarda, ihtiyaca yönelik olarak geliştirilmiş olup sorunsuz üretim ve kullanım hedeflenmektedir. Bununla birlikte, talep edilen yıllık üretime karşın, üretilen gübrelerin stoklanma ihtiyacı meydana gelebilmektedir. Üretilen gübrelerin çeşidine göre ise, stoklanma esnasında, gübrelerin kimyasal yapısından ötürü, arzu edilmeyen çeşitli kalite sorunları meydana gelebilmektedir.

Gübre ihtiyacına yönelik olarak son yıllarda geliştirilen gübre çeşitlerine, organik gübreler ve organik gübreler ile hazırlanan yüksek azot içerikli kimyasal gübreler örnek olarak verilebilir. Ancak her iki gübre çeşidinde de bitkinin ihtiyaç duyduğu azot ihtiyacı karşılanamamakla birlikte asıl sorun, bitkinin ihtiyaç duyduğu nitrat azotunun toprağa kazandırılamamasıdır. Bu nedenle gübrelerin kullanımı ve stoklanması esnasında karşılaşılan kalite problemlerini önlemek amacıyla önerilen tüm prosesler, yüksek

oranda nitrat azotu ihtiva eden kimyasal gübreler ve özelliklede amonyum nitrat gübresi için tasarlanmaktadır.

Amonyum nitrat gübresi belli başlı birkaç proses şekli ile üretilebilmektedir. Her üretim şekli, yüksek basınç (>5 bar) ve yüksek sıcaklık (>170 °C) koşulları gerektirmekle birlikte, genel olarak yüksek tonajla (> 75 ton/saat) üretim yapılmasından ötürü, karşılaşılan herhangi bir proses problemi için önerilen çözümün maliyeti, üretici için büyük ölçekli yatırım ve maliyet sonuçlarına yol açabilmektedir.

Üretim esnasında kullanılan dahili ve harici kimyasallarında etkisi ile depolama sürecindeki hava şartlarına bağlı olarak, amonyum nitratın nem çekme gibi higroskopik özellikleri, amonyum nitratın depo içerisinde geri kristallenme, faz dönüşümünün devam etmesi ve nitrat içerikli çift tuzların meydana gelmesinden ötürü, amonyum nitratın en çok karşılaşılan ve çözümü için en çok üzerinde durulan kalite problemi olan kekleşme ve tozlaşma sorunu meydana gelmektedir.

Bu çalışmada, amonyum nitratın tozlaşma sorunu için, üretimi esnasında reaksiyon ortamına ilave edilen kimyasalların yarattığı sorunsal etki öncelikle minimize edilmiş ve sonrasında depolama şartında daha uzun süre kimyasal ve fiziksel dayanım kazandırılarak tozlaşmaya olan eğilim engellenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, tozlaşmayı önlemek için birbirinden bağımsız iki farklı proses önerilmiş ve bu prosesler ile üretilen amonyum nitrat taneciklerinin, EFMA (Avrupa Gübre üreticileri Derneği) 'nın bir zaman periyodu olarak referans kabul ettiği, gübrenin tüketim öncesi iki yıllık depolama süreci boyunca bozunmadan kaldığı kimyasal stabilizasyon araştırılmıştır.

Kimyasal stabilizasyonu sağlamak amacıyla bu çalışmada ortaya koyulan iki yöntemden ilki, amonyum nitrat reaksiyon ortamına kalsiyum karbonat, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit ilave edilmesidir. Bu yöntemde, reaksiyon ortamına ilave edilen tüm kimyasal maddeler için en uygun konsantrasyon değeri araştırması yapılmış ve enstrümental analiz yöntemleri ile sonuçlar ortaya konulmuştur.

Tozlaşma sorununu önlemek amacıyla bu çalışmada önerilen bir diğer proses olarak, amonyum nitratı seyreltme materyali olarak zorunlu olarak kullanımı öngörülen kalsiyum karbonatın yanı sıra, sodyum silikat ve silisik asit ilaveleridir. Her iki proses sonunda, üretici tarafından talep edilen kimyasal ve fiziksel dayanım sağlanmış olup, kullanılan kimyasalların tedariği ve kullanımı açısından, ülkemizde herhangi bir sorun ile karşılaşılmamış olması, üreticiye proses açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Amonyum nitrat, kalsiyum karbonat, kalsiyum lignosülfonat, silisik asit, sodyum silikat, tozlaşma, kekleşme

ABSTRACT

ALTERNATIVE METHODS TO PREVENT OF CAKING AND DEGRADATION OF NITROGENOUS FERTILIZERS USED IN TURKEY

Ahmet Ozan GEZERMAN

Department of Chemical Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Asistant Prof. Dr. Burcu Didem ÇORBACIOĞLU

With the ever-growing population and the consequent increase in food demand, the use of more effective agricultural methods has become a necessity. In this regard, both consumers and producers are focusing on the development of effective fertilizers and establishment of appropriate conditions for their application. Fertilizers are classified into various types depending on the nature of production and usage, because of which their production method differs. In each case, the aim is to achieve effective production as per the requirements and easy usage without problems. While the desired annual production of fertilizers has been achieved, it is also necessary to stock up adequate amounts of fertilizers. However, during storage, various undesired quality changes may occur depending on the chemical properties of various types of fertilizers.

Organic fertilizers and chemical fertilizers that contain high concentrations of nitrogen are available, but neither type can individually fulfillplant requirements; mainly, nitrogen is not available in the form of nitrate when these fertilizers are applied to the soil. Therefore, all the proposed strategies for preventing quality problems during the use and storage of fertilizers are designed for chemical fertilizers with a high nitrogen content, especially for ammonium nitrate fertilizers.

The production processes for ammonium nitrate fertilizers require high pressures (> 5 bar) and high temperatures (>170 ^{o}C), in addition to high costs due to the high-tonnage production (>75 tons/hour), which pose a significant problem for scale-up.

The raw materials used for the production, air conditions during the storage of ammonium nitrate, hygroscopic properties of ammonium nitrate, recrystallization of ammonium nitrate during storage, phase transformations, formation of nitrate-containing double salts, caking, and degradation are the most commonly encountered issues with ammonium nitrate. Much effort has been undertaken to resolve these problems.

In this study, degradation of ammonium nitrate, which is the most serious bottleneck during production, is mitigated and attempts are made to prevent degradation by increasing the chemical and physical resistance of ammonium nitrate fertilizers during long-term storage. For this purpose, two independent processes for preventing degradation are developed and used to ensure chemical stabilization over the two-year storage period recommended by the European Fertilizer Manufacturers Association.

The first method involves the addition of calcium carbonate, calcium lignosulfonate, and silicic acid to the reaction ambience during ammonium nitrate production. The concentrations of all the chemicals added to the reaction ambience are optimized, and the results are confirmed by instrumental analysis. The second method involves diluting the ammonium nitrate solution by adding sodium carbonate and silicic acid to the reaction ambience. With both processes, chemical and physical resistance, as required by the producers, could have been achieved, in terms of the availability of raw materials and safety concerns.

Keywords: Ammonium nitrate, calcium carbonate, calcium lignosulfonate, silicic acid, sodium silicate, degradation, caking

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Nem, depolama şartları, sertleşme, tozlaşma ve ürün kalitesi gibi özelliklerini etkilemek için önemli rol oynar. Su aktivitesi, nem içeriği ve bağıl nem birbirleri ile ilişkilidir [1]. Günümüze değin yapılan araştırmalarda, su aktivitesinin özellikle gübrenin fiziksel ve kimyasal aktivitesini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Bu bölümde, gübrenin fiziksel ve kimyasal davranışı üzerine değinilecektir.

Su aktivitesi, nem içeriği ve bağıl nem: Su aktivitesi, buhar basıncı, kimyasal potansiyel ve su miktarı gibi parametreler ile açıklanabilir. Su aktivitesinin bir diğer tanımı, aynı sıcaklıkta saf suyun kısmi buhar basıncının sistemdeki suyun kısmı buhar basıncına olan oranı olarak tanımlanabilir [1]. Su aktivitesi, aynı zamanda, gübre materyali içerisindeki suyun kimyasal potansiyeline bağlı olan termodinamik bir özelliktir. Denge halinde, gübre materyeli içerisindeki suyun kimyasal potansiyeli, atmosferde bulunan suyun kimyasal potansiyeline eşittir. Bu nedenle, gübre materyali içersindeki suyun buhar basıncı, etrafında kendisini çevreleyen suyun buhar basıncına eşittir [2]. Termodinamik özellikleri nedeniyle, a_w denge sağlanıncaya kadar nemin hareketinin yönünü belirler. Ancak, denge oranı kesin olarak bilinmemektedir [3]. Suaktivitesi, aynı zamanda suyun enerji kimliği ve bir çözücü ve reaktan olarak davranış şekli olarak da tanımlanabilir. Bu şekli ile gübre materyalinin kimyasal ve fiziksel stabilitesini belirlemektedir [4].

Su aktivitesi (a_w) ve bağıl nem(RH), birbirine oldukça benzer parametrelerdir. Gübre içerisindeki su miktarı, kendisini çevreleyen atmosferin nem miktarına eşit olduğunda, yüzde bağıl nem, denge bağıl nem (ERH) olarak ifade edilir. Su aktivitesi, a_w; p,

materyal içerisindeki suyun buhar basıncı ve p_o, aynı sıcaklıktaki saf suyun buhar basıncı olmak üzere, p/po olarak ifade edilebilir [5].

Nem içeriği, gübrenin stabilitesi üzerinde dramatik bir etkiye sahiptir. Nem içeriği genel olarak (x gram su/ 100 gram gübre) olarak ya da bir yüzde olarak kuru temelde ifade edilir. Kuru temelde nem içeriği, bir sorpsiyon izotermi oluşturan su aktivitesine karşı çizilebilir [6]. Nem sorpsiyon izotermleri, sabit sıcaklıkta, depolama esnasında % bağıl nem ya da su aktivitesinin bir fonksiyonu olarak katı gübre materyali tarafından tutulan suyun miktarını gösteren şekillerdir [6].

Nem adsorbsiyon izotermleri, materyalin stabilitesini anlamak için çok önemlidir [7]. Çünkü belirli bir nemde meydana gelecek olan reaksiyonlar hakkında tahminler yapılmasını sağlar. Ayrıca, izotermler, uygun içeriğin seçilmesiyle yapılacak olan a_w değeri uygulamalarına izin verir [8]. Nem içeriği önemli olduğu halde, stabilite ile ilgili tahminler yapmak zor olabilir. Çünkü gübre mareyali içeriğinde reaksiyona neden olan tek materyal su değildir. Bu nedenle, a_w çözücü ve reaktan olarak davranış gösteren suyla ilişkili olduğu için, kimyasal ve fiziksel stabilitenin uygun bir tahminini sağlar [3].

Su aktivitesini (a_w) etkileyen özellikler: Su aktivitesini etkileyen özellikler, a_w parametresi üzerine etkiyi azaltan özelliklerdir. Bunlar, kapiler etkiler (suyun kılcal kanallar aracılığı ile metaryal içerisinde hareket etmesi), koligatif (basınç ve sıcaklığa bağlı olarak tanecik sayısındaki değişim) özellikler ve yüzey etkileşimleridir. Gübre materyali, içerisinde suyun hareket edebileceği küçük gözenekler ve kanallar içerirler. Gözenekler içerisindeki suyun hareketi, buhar basıncında, saf suya göre daha düşük bir etkiye sahiptir. Bu, yüzeye ulaşma konusunda hidrojen bağlarındaki yapısal değişiklerden kaynaklanmaktadır. Nem içeriğindeki artış, kapiler yüzeyde birbirleri ile olan etkileşimi artırabilir. Bu, su aktivitesinin depresif özellilerinden kaynaklanır. Pril halindeki gübre tanecikleri genel olarak 0,1 mikrondan 300 mikron çapında gözenekler içerir [7,8,9]. Genel olarak daha büyük kapilerite, su aktivitesi a_w üzerine önemli bir etkiye sahip değildir. Ancak 0,1 mikrondan daha küçük kapiler yapı, a_w üzerine önemli etkiye sahiptir [5].

Su aktivitesi (a_w) nin azalmasında rol alan ikinci faktör, yüzey etkileşimleridir. Yüzey etkileşimi, su aktivitesini belirler, çünkü su, hidrojen bağları, dipolar iyonik etkileşimler, dipol – dipol kuvvetler, iyonik bağlar ve van der Waals etkileşimleri aracılığı ile diğer kimyasal molekületi ile etkileşime girer. Su ve diğer moleküller arası etkileşimin sebebi, su moleküllerinin sıvı fazdan buhar faza geçiş için ilave bir enerjiye ihtiyaç duymasıdır. Bu yüzden, su molekülleri depresif su aktivitesi (a_w) değeri nedeniyle buhar fazına doğru gitmeye daha az isteklidir. Yüzey etkileşimini belirleyen bir diğer konu, tek tabaka değeridir. Tek tabaka değeri, su molekülünün tek bir tabakasını içeren gübre materyalinin yüzeyindeki nem içeriğidir. Tek tabaka çok önemlidir; çünkü, düşük nem içerikli ürünler için optimum kimyasal stabiliteyi sağlamaktadır [5].

Su aktivitesini (a_w) etkileyen son özellik, düşük buhar basıncındaki nem konsantrasyonudur. Bu koligatif özellik, donma noktası azalması, kaynama noktası yükselmesi, buhar basıncında ve osmotik basınçta azalmayı kapsar.

Bu bölüm öncelikli olarak buhar basıncındaki azalmaya odaklanacaktır. Daha önce bahsedildigi gibi su aktivitesi, sabit sıcaklıkta saf suyun buhar basıncının gübre materyali içerisindeki suyun kısmı buhar basıncına oranı olarak tanımlanır. Bu nedenle, buhar basıncı, direk olarak su aktivitesi ile ilişkilidir. Çözünen gübre materyalinin, iyonik, dipolar ya da hidrojen bağlar aracılığı ile suyla etkileşimde bulunması, suyun kimyasal potansiyelinde olduğu gibi suyun ortamdan uzaklaşma eğilimini azaltır ve su aktivitesi (a_w) değerinin azalması ile sonuçlanır. Su/çözünen gübre materyali oranı, molekül ağırlığı ve etkileşim derecesi, çözünen gübre materyali tarafından düşürülen su aktivitesi (a_w) içerisinde önemli rol oynar [5].

Gübre materyalinin kimyasal stabilitesi: Stabilite, belirli bir zaman periyodunda, değişime direnç göstermek için ana tabakanın yeteneği ile karakterize edilir [3]. Fiziksel olarak kabul edilebilir deformasyona sahip ürünün depolama süresinin uzunluğu, ürünün raf ömrü ile ilişkilendirilir ve depolama stabilitesi olarak adlandırılır. Bağıl nem ve sıcaklık gibi çeşitli çevresel şartlar, gübrenin fiziksel ve kimyasal stabilitesini etkiler. Kimyasal stabilite ise, besin değerini ve rengini değiştirebilir. Buna benzer olarak, kimyasal stabilitedeki değişiklik, gübrenin tozlaşmasına ve pH değerinde değişime neden olabilir [3].

Kimyasal reaksiyon sayısı, gübrenin kimyasal stabilitesinde bozulma ile sonuçlanan değişime neden olmaktadır. Su ilavesi ile birlikte hidroliz ya da benzeri reaksiyonlar buna örnektir. Bu durum özellikle asidik koşullarda meydana gelir [3].

Oksidasyon, bitkinin edinebileceği duyusal karakteristikler ile görüntü ve besin değerindeki değişimlere neden olan kimyasal değişim olarak değerlendirilebilir. Gıdalarda bu durum, kimyasal esmerleşme, enzimatik reaksiyonlar, enzimatik olmayan reaksiyonlar ve ya Maillard reaksiyonu şeklinde meydana gelir [3]. Esmerleşme, öncelikle su aktivitesi (a_w)' nin artışı ile artar. Bazı hallerde, gübre materyali içerisindeki reaksiyonlar, gübrenin kalitesindeki bozulmayı hızlandıracak ve raf ömürünü azaltacak şekilde eş zamanlı olarak meydana gelebilir.

Kimyasal stabilitede önemli rol oynayan bir diğer faktör sıcaklıktır. Kimyasal reaksiyonlar, sıcaklık arttığında hızlanabilir ya da sıcaklık azaldığında azalabilir. Örneğin, soğutma çoğunlukla kimyasal raksiyonların meydana gelmesini engellemek için kullanılır. Sıcaklık, kimyasal stabiliteyi en çok etkileyen etkenlerden biridir. Kimyasal stabilite üzerine sıcaklığın etkisi, raf ömrü ya da Arhenius eşitliği (k: $A.e^{-E/RT}$) ile modellenebilir [3]. Arhenius eşitliğinde k, reaksiyon hız sabiti; A, moleküllerin birbirine çarpma hızı; E, aktivasyon enerjisi(kcal/kmol); R, gaz sabiti (1,987 kcal/^oC/mol); K, sıcaklık (^oC) 'dir [3].

Su aktivitesi ve nem içeriği, gübrenin kimyasal stabilitesini etkileyebilir. Su, çözünme olgusu ve materyal içerisindeki madde geçişi ile kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi açısından gereklidir. Nem, reaktan hareketliliği kadar reaksiyonun viskozitesini etkiler. Örneğin, düşük viskozitede hareketli davranan reaktanların etkisi ile bozulma süreci hızlanabilir. Su aktivitesi ya da nem içeriği, reaktan çözünmesini tamamlamak için gereken miktarın üzerine çıkacak şekilde arttığında, reaktanlar seyrelmeye başlar ve reaksiyon oranında azalma meydana gelir. Bu yüzden, kimyasal aktivite ve su aktivitesi (a_w) arasındaki ilişki, maksimum reaktivite meydana gelinceye kadar ya da reaktivitede bir azalma meydana gelinceye kadar artacak şekilde devam eder [3]. Daha önce bahsedildiği gibi, çoğu reaksiyon düşük reaktan çözünmesi ve sınırlı reaktan hareketi nedeniyle tek tabakada kesilir.

Gübre materyalinde fiziksel stabilite: Kimyasal stabilite gibi, fiziksel stabilite de su aktivitesi, nem içeriği, sıcaklık ve zamandan etkilenir. Camsı geçiş sıcaklığı, fiziksel stabiliteyi etkileyen bir diğer faktördür. Camsı geçiş sıcaklığı, aşırı soğutulmuş hal gibi daha sıvı bir hal için kristal yapıda olmayan katıya geçiş esnasında, katı gübre içerisinde meydana gelen süreç olarak tanımlanır [2]. Daha basit olarak ifade edildiğinde, camsı geçiş, amorf materyal içerisinde meydana gelen faz geçişi olarak tanımlanabilir. Böyle bir durumda su, plastikleştirici bir yapı kazandırabilir. Bu materyal içerisinde bileşenlerin daha iyi hareket etmesine olanak verir [10]. Plastikleştirme, camsı amorf yapıyı, amorf esnek hale dönüştürebilir. Viskozitede önemli bir azalma ve moleküler hareketlilikteki artış, ancak bu şekilde meydana gelir [3]. Bu faz değişimleri, gübrenin fiziksel stabilitesini anlamak için önemlidir, çünkü sıcaklık ve ya su aktivitesindeki değişiklik, gübrenin fiziksel durumunu değiştirebilir, böylece onun fiziksel stabilitesinde değişime neden olur.

Tanecik boyutu nisbeten küçük olan gübre tanecikleri için, makroskopik seviyedeki fiziksel stabilite; kekleşme, yapışma, topaklaşma, yüksek bağıl nem içeriği nedeni ile bir katının sıvılaşmaya eğilimi gibi terimler ile ifade edilebilir. Kekleşmeyi tetikleyen elektrostatik etkileşim ve yüzey kristallerinin çözünmesi gibi çeşitli özelliklerin yanı sıra kekleşmeyi tetikleyen en önemli parametre, nem olgusudur. Kekleşme, büyük gübre partikülleri bir araya gelirken birbirlerine yapışan serbest haldeki küçük bireysel partiküllerin yapışmasından meydana gelir [10]. Ayrıca kekleşme, serbest haldeki partiküllerin birleşerek topaklanmalarla bir ana yüzeye dönüşümü olarak ifade edilebilir [11]. Yapışkanlık ise, bir yüzeyin yapışma noktasına ait bir terim olarak ifade edilir[10]. Serbest akışkanlığın meydana gelmesi, fonksiyonellik, depolama, formülasyon ve karıştırma gibi çeşitli sebepleri sağlamak için önemlidir [12].

Kekleşme gübre materyali içerisinde çeşitli mekanizmalar boyunca gerçekleşebilir:

- Katı köprüleri oluşturabilen sıvı köprülerin oluşumu
- Elektrostatik ya da van der Waals kuvvetleri
- Mekanik şekil kilitleme
- Partikül yüzey hareketi [11,12]

Kekleşen ve yapısal olarak topaklanan gübreler toz haline gelen ürünlerdir. Kekleşmenin derecesi, kolay bozulabilen topaklanmalardan aşırı sert kütleye kadar değişiklik gösterebilir. Kekleşmenin miktarı aynı zamanda, çok küçük bir kütleden tamamen tozlaşmış ürüne kadar değişiklik gösterir. Tozlardaki fiziksel değişimin bir sonucu olarak; akışkanlık, su yayılımı, taşıma özellikleri, görüntü ve çözünürlük gibi fiziksel özellikler olumsuz etkilenir [10].

Kekleşmeyi tetikleyen rutubet olgusu, depolama ya da kurutmanın sonunda kalan miktar olarak ifade edilir. Tozlar, su sorpsiyonu, nem yoğuşması gibi ıslanma yolu ile hidratları oluşturur. Bu durum, partiküller arası sıvı köprüleri vasıtası ile birbirine temas etmesi sonucu plastikleşme olgu meydana gelir. Su, kapiler kondenzasyon ve ya adsorbe edilen tek yada çok tabaka vasıtası ile partikül yüzeyine temas edebilir [12].

Kekleşme, çeşitli kademelerde meydana gelir. Kekleşme, serbest akışkan tanecik yapısından katı kütleye dönüşme şeklinde olur. Kekleşmenin başlangıç basamağı, ince tanecikler, topaklanma boyunca daha büyük taneciklere dönüştügü zaman meydana gelir. Kekleşmenin başlangıç basamağı, belli şartlar için tolere edilebilir, çünkü taşıma ve ıslanma iyileştirilebilir. Toz halindeki gübre materyali daha hidrat haline gelirken, partikül köprülerinin kalınlığı ve gözeneklilik azalabilir. Bu durum ise toz halde birleşmeye neden olur. Kekleşme, bir kekleşme indeksi kullanılarak ölçülebilir. Burada özel bir delik boyutu kullanılarak ölçülen kütlenin yüzdesi ile ilişkilendirilir [10]. Roudaut tarafınan yapılan çalışmada amonyum nitratın kekleşme kinetiği, gübre mateyali, %75, %63, %53, %44 bağıl nem şartlarında depolanarak araştırılmıştır. Nem ya da sıcaklık arttıkça, kekleşme indeksi de artmaktadır [13].

Kekleşmeyi etkileyen bir diğer önemli parametre, camsı geçiş noktasıdır. Bu sıcaklık değeri, camsı fazdan, plastik faza geçişi ifade eden değişim sıcaklığını gösterir. Amorf tozların plastikleştirilmesi sonucu meydana gelen ortam sıcaklığının altındaki bir camsı geçiş sıcaklığındaki azalma, kekleşme ve yapışma için en iyi şartları üretir [12]. Gübre partikülleri ile benzer fizikokimyasal özellik gösteren şeker partikülleri, oda sıcaklığında kristal yapıda olduğu halde, genellikle amorf yapıda ifade edilir. Bunun nedeni, boyut azaltma (Granülasyon) prosesinin etkisidir [14]. Susuz yapıda; amorf şeker, 5-100 °C arasında, camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu durum, suyun plastikleştirici etkisi nedeniyle şekil bozulmalarına neden olur. Düşük molekül ağırlıklı şeker, kekleşmeye ve

yapışmaya daha elverişlidir. Çünkü camsı geçiş sıcaklığı, molekül ağırlığın azalması ile azalır. Ayrıca, eğer bir gübre tozunun camsı geçiş sıcaklığı, depolama sıcaklığının (<40 °C) altında ise, kekleşme, yapışma ve topaklanmanın meydana gelmesi kesindir [12].

Partikül boyutu, kekleşme mekanizması üzerine önemli bir etkiye sahiptir. 200 µm' den daha büyük partikül boyutlu tozlar genel olarak serbest akışkan yapıya sahiptir. Daha küçük partiküler ise, yapışma eğiliminde olup akışkanlıkları ciddi oranda etkilenmektedir. Yapışma, bir toz taneciginin bir iç özelliğidir ve iki partikülün birbirine bağlanma kuvvetinin bir ölçüsüdür. Daha küçük partiküller (<1 µm) elektrostatik ya da moleküler kuvvetlere maruz kalırlar, bu da daha büyük bir temas alanı yaratan paritükülleri deforme eder [12]. Daha büyük yüzey alanı, daha hızlı nem adsorbsiyonu sağlar. Bu da kekleşme eğilimi ya da gübrenin nem çekme özelliğini artırmaktadır.

Kritik bağıl nemi ölçmek için yöntemler: Gübrenin bağıl nemi çekmesi sonucu çözünmesi, ya da yükselen bağıl nem ile bir katının sıvılaşmasını anlamak için, kritik bağıl nem konusunun anlaşılması gerekir. Kritik bağıl nem RH_0, sıvılaşmanın başladığı nem değeridir. Kritik bağıl nem materyale özgüdür ve çoğunlukla sıcaklığa duyarlıdır.

İki metod, bir materyalin kritik bağıl nemini belirlemek için kullanılır. İlk metod, bir su aktivitesi(a_w) ölçeri kullanmak suretiyle, materyalin doymuş bir çözeltisinin su aktivitesini ölçmeyi kapsar. Teoride, gübrenin nem çekmesi meydana geldiğinde; katı partiküller, kritik bağıl nemde doymuş bir çözelti tarafından çevrelenirler. Bu metod kullanıldığında doymuş çözeltinin kritik bağıl nemi, RH_{omix} olarak gösterilebilir.

Kritik bağıl nemi (RH_0) belirlemek için kullanılan diğer metod, nem sorbsiyon verilerini kapsar. Doymuş tuz çözeltileri ile yapılan deney örnekleri, su aktivitesi (a_w)'nin artışı ile birlikte, sabit sıcaklıkta nem adsorbsiyon veri noktalarının temsili bir sayısını almak için kullanılabilir. Örnekler, dengeyi sağlamak için, çeşitli zamanlarda tartılır ve nem ölçümü yapılır. Dengeyi takiben, suyun aktivitesinin bir fonksiyonu olarak, ağırlıktaki değişime ve ya nem içeriğine karşın bir grafik üretilir. Ağırlık değişimindeki ani artış, gübrenin sıvılaşmaya başladığı yerdir [15]. Sıvılaşmadan önceki ve sonraki doğrusal noktalar, ara bölümlerde RH_0 elde etmek için yapılmış tahminlerdir.

Gübrenin nem çekme kapasitesi: Su aktivitesinin etkisi üzerine çeşitli araştırmalar yapıldığı halde, nem çekme olgusu ile su aktivitesi ve ya kekleşmenin bağlantısı üzerine

yapılan çalışma sayısı çok sınırlıdır. Nem çekme özelliği, su aktivite değeri 1' den daha düşük bir değerde ya da %100'den daha düşük bağıl nem durumununda yüksek kristal yapılı katı olup suda ki yüksek çözünme halinde buhar kondenzasyonunun sebebi olarak bilinen su katı etkileşimidir [11]. Bir diğer ifadeyle nem çekme özelliği, yüksek su aktivitesindeki su adsorpsiyonu nedeniyle materyalin çözünmeye başlamasıdır. Çevrenin bağıl nemi(RH), kritik bağıl nemden(RH_0) düşük ise tanecikler katı halde kalır. Ortamın bağıl nemi arttıkça su, katı etrafında yoğunlaşır. Kritik bağıl nem (RH_0), ortamın bağıl nemini aştığında, çözünme tamamlanır ve ya katının erimesi meydana gelir. Su adsorblamaya devam eden kekleşen tanecikler, nem çekerek erimeye devam eder [16].

Sıvı haldeki köprüler; nem çekerek erime özelliğine katkı yaparlar ve iki mekanizma ile meydana gelirler. Sıvı köprüler, yakın partiküller su ile temas eden diğer yüzeyle etkileştiğinde meydana gelirler. İlk mekanizmada, yükselen bağıl nem değeri, su buharı sorpsiyonunun artmasına, ıslanan yüzeyin artmasına ve taneciklerin katı bölgelerdeki plastisite değerinin artmasına müsade eder. İkinci mekanizma, yine yüksek bağıl nem dolayısı ile meydana gelir. Yüksek bağıl nem, katı yüzeyindeki nemi çekerek erimeye ve partikül yüzeyinde ince bir solüsyon filminin gelişimine izin verir [17].

Tanecikler, nem çekerek eridiği halde bile, düşük bağıl nemde hidrojen bağları aracılığı ile suyun küçük miktarını adsorblarlar. Ancak, kritik bağıl nem (RH_0) aşıldığında; katı, doymuş bir çözelti oluşturmak üzere kondense film tabakası içerisinde çözünür [11]. Kritik bağıl nem (RH_0), erimenin başlamasının gözlendiği bağıl nem (RH) değeri olup materyal ve sıcaklığın bir özelliğidir[18]. RH artmaya devam ettiğinde, buhar kondenzasyonu sebebiyle daha fazla katı çözünmesi meydana gelir. Bu, erime tamamlanıncaya kadar devam eder [11]. Hancock ve Shamblin tarafından şeker üzerine yapılan çalışmada, kristal şeker ve şeker türevlerinde erime deneyleri %65 bağıl nemde meydana gelmiştir [18]. Nem çekerek erime özelliği, tanecik sistemlerindeki fiziksel değişimleri ve kimyasal reaksiyonları hızlandırabilir [17].

Tanecikli yapıların yapışma problemleri üzerine Hiatt ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tanecikli yapı içerisindeki B1, B6 ve C vitaminlerinin kimyasal stabilitesi çalışılmıştır [19]. Tanecikler üzerine yapılan bu çalışma önemlidir, çünkü azalan bir erime meydana gelmiştir. Karışımın kritik bağıl neminin anlamı, bireysel bileşenlerin

kritik bağıl neminden daha düşüktür. Dolayısı ile erime daha hızlı biçimde meydana gelir. Bu durum kimyasal reaktiviteyi artırabilir. Hiatt ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma, tiamin hidroklorik asit, fruktoz, sodyum askorbat ve pridoksin'in tekli, ikili, üçlü, dörtlü kombinasyonları ile yapılmıştır. Çevresel şartlar ve tuz çözeltileri, %43, %54, %59, %64, %85, %98' lik bağıl nem ile birlikte çalışılmıştır. Deney çalışmasında; 1, 2, 3, 8 ve 12 hafta boyunca, tanecikler bahsedilen bağıl nem değerlerinde depolanmıştır. Kritik bağıl nem, nem sorpsiyon izotermleri ve doymuş tuz çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir ve tanecikler, bu bağıl nemin altında ve üstünde depolanmışlardır. Çalışmada ayrıca, fiziksel karakteristikler ve nem içerikleri izlenmiştir. Kimyasal bozunma ise, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak belirlenmiştir [19].

Bu çalışmada, %98' lik bağıl nemde 12 hafta boyunca, tiamin hidroklorik asit, tamamen nemlenmiş ve çözünme özelliği göstermiş; sodyum askorbat, bir miktar çökme yaparak koyu- kahverengi bir çözelti oluşturmak üzere erimiştir. Her iki deneyde %54' lik bağıl nemde bir miktar kekleşme görülmüştür. Pridoksin' de %94 bağıl nem değerinde erime gözlenmişken fruktozda %64 bağıl neme maruz bırakıldığında erime gözlenmiştir. Farklı taneciklerin kritik bağıl nem değerlerinin altındaki bağıl nemde her üç deney materyalinin karışımından oluşan çözeltide erime meydana gelmiştir. Tiamin hidroklorik asit ve askorbik asit bağıl kritik nemin üstünde, en fazla bozunmayı göstermiştir. Pridoksin ise en düşük bozunmayı göstermiştir [19].

İkili karışımlarda meydana gelen düşük sıcaklıkta erime özelliği, ilaç endüstrisinde de gözlenmektedir [20]. Aynı araştırmada, farklı partikül boyutlarının tekli ve ikili karışımları içerisinde, kekleşmeyi hızlandıran erime süreci takip edilmiştir. Kekleşmeyi hızlandıran erime modeli, kısmi erime nedeniyle meydana gelen sıvı köprülerinin oluşumuna katkıda bulunabilir. Kısmi erime, geri kristallenmeyi meydana getirebilir. Bu durum, katı köprü oluşumu ve kekleşmeye neden olan sebepleri yaratır. Sitrik asit, fruktoz ve glikoz; tek başına ve bunların ikili karışımları olacak şekilde, kritik bağıl nemin altında ve üstündeki bağıl nem değerlerinde depolanmışlardır. %33, %54, %65, %71, %81, %85 ve %94' lük bağıl nemler, doymuş tuz çözeltileri kullanılarak oluşturulmuş ve tanecikler her bir şarta maruz bırakılmışlardır. Belirlenen bağıl neme bırakılan örnekler ile çeşitli deneysel uygulamalarda çalışılmışlardır. Her bir uygulama, 3 gün boyu kritik

bağıl nemin üstünde, 3 gün boyu kritik bağıl nemin altında olacak şklide tasarlanmıştır. Öğütülmüş ve öğütülmemiş olarak üç farklı karışım hazırlanmış ve öğütülmemiş bileşenlerin 50:50 oranında, 50:50 öğütülmüş bileşen oranında ve 50:50 öğütülmüş: öğütülmemiş bileşen oranında örnekler hazırlanmıştır. Kekleşen kısmın mekanik dayanımı için, üç nokta kırma metodu (three point beam-bending) uygulanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu, kekleşmeyi tetikleyen erimeyi gözlemek için kullanılmıştır. Kritik bağıl nem, buhar sorpsiyon (soğurma) profili ve su aktivite metresi kullanılarak üretilmiştir [11].

Salameh ve arkadaşlarının [11] yaptığı çalışmada görüldüğü üzere, karışık tanecikler (fruktoz ve sitrik asit), herhangi bir taneciğin kritik bağıl neminden daha düşük bağıl nemde erimeye başlar. Kekleşmenin en önemli kısmı, tek moleküllü ve iki moleküllü tanecik sistemlerinde gözlenmektedir. Bu çalışmada, karışımın kritik bağıl neminin altında depolanan kontrol karışımı, kekleşme olmaksızın serbest akışkan olarak kalmıştır. Tekli tanecikler, karışımın kritik bağıl neminin (RH_{0mix}), altında ve üstünde depolanmışlardır. Ancak, kolay parçalanan kekler oluşturması sebebiyle, kendi kritik bağıl nemin (RH_0) üstünde depolanmamıştır. Öğütülmüş ve öğütülmemiş partiküller erimenin meydana geldiği kritik bağıl nemin altında buhar soğurma (sorpsiyon) halinde küçük farklılıklar gösterir. Kekleşme sorunu gözlenen fiziksel karışımlar için bağıl nem değerinin üstünde altında çalışılmıştır. Ancak bireysel komponentlerin kritik bağıl neminin üzerinde çalışılmamıştır. Burada yapılan çalışma, kekleşme oluşumunda bir anahtar faktör olarak ifade edilmektedir. Öğütülmüş sitrik asit/ glikoz karışımında, kekleşme artarak devam etmiştir. Bu olgu, yüksek su buharı sorpsiyonuna sahip küçük partikül boyutu ile açıklanabilir. Bu durum, kekleşme eğiliminde bir miktar atış ile sonuçlanır [21,22]. Partikül boyutundaki azalma nedeniyle, daha fazla yüzey su adsorbsiyonuna sebebiyet veren daha geniş bir yüzey alanı vardır. Bir diğer mümkün mekanizma, oluşan sıvı köprülerin, geri kristallenme ve kekleşmeyi tetikleyen katı köprülerin oluşumunun artan sayısıdır. Bir önceki çalışma gibi, karışımın kritik bağıl nemi, bir stabilite belirtecidir [11].

Salameh ve Taylor tarafından yapılan çalışma, fiziksel stabilite ile ilişkili olarak erime üzerine odaklanmıştır [11]. Salameh and Taylor, erimenin kimyasal stabiliteyi ne şekilde etkilediği üzerine çalışmışlardır [17]. Benzer metodlar, önceki bölümde ifade

edildiği gibi krital yapılı sukroz, sitrik asit, β-fruktoz ve α- glikozmonohidratın kritik bağıl nemini belirlemek için kullanılmıştır. Doymuş tuz çözeltileri %43, %54, %65, %71, %75 ve %85 bağıl nem ortamı oluşturmak için kullaınlmıştır. Sukroz ve sitrik asitin 50:50 oranındaki karışımı, bir önceki çalışmada bahsedilen bağıl nemde ve 20 mL'lik küçük şişelerde depolanmıştır. %10 (hacimce) ve %33 (hacimce) konsatrasyonlarında sukroz/sitrik asit çözeltileri, sukrozun parçalanma kinetiğini çalışmak üzere kullanılmıştır. Sukroz örnekleri, bu çalışmada %71 ve % 85 bağıl nemde depolanmıştır. Bu çalışmada, sukrozun parçalanma kinetiğini ölçmek için de bir polarimetre kullanılmıştır. Erime ise, bir mikroskop kullanılarak görsel olarak incelenmiştir. Nem, sukroz çözelti örnekleri ve sukroz ile sitrik asitin karışımı hazırlanarak izlenmiş ve tüm bağıl nemler ile değişik zaman noktalarında ağırlıkları tartılarak takibi yapılmıştır [17].

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar; tekli tanecikler için "tahmini nem sorpsiyon metodu" kullanılarak elde edilen tüm kritik bağıl nem RH_0 değerleri, su aktivite metresinden elde edilen doymuş çözeltilerin denge su aktivitesine yakındır. Sukrozun parçalanma reaksiyonu, tanecikli formda olduğundan çözelti içerisinde daha hızlı meydana gelir. Örneğin, sitrik asit/sukroz tanecikleri, %85 bağıl nemde, hidrolizin tamamlanması 24 günü bulmuştur. %33'lük (hacimce) çözelti ile karşılaştırıldığında 9 günlük bir fark bulunmaktadır. Görüntü mikroskobu, sitrik asit ve sukroz karışımının %72 bağıl nemde erimeye başladığı bilgisini sağlamıştır.%65 ya da daha yukarı bir bağıl nemde depolanan örnekler tamamen erimişlerdir ve sukroz tamamen parçalanmıştır. Nem çalışması, zaman periyodu artarken yapılmış, dolayısı ile sukroz/sitrik asit karışımı, %65 ve üzerindeki bağıl nem değerinde depolanmıştır. Diğer taraftan, %65 bağıl nemin altında depolanan örneklerin, %0,04'den (ağırlıkça) daha düşük bir nem içeriğine sahip olduğu görülmüştür [17].

Partiküllerin nem çekme özelliği ile yapılan bir diğer dikkate değer çalışma, kritik bağıl nemi ölçmek için iki farklı yöntemi karşılaştırırken besin içeriğinde azalan nem çekme özelliğinin araştırılmasıdır [11]. Bu çalışmada, denge halindeki doymuş çözeltinin su aktivitesi ve nem sorpsiyon izotermleri kullanılmıştır. Besin içeriği olarak, sodyum sitrat tribazik dehidrat, sodyum askorbat, susuz sitrik asit ve laktoz içermeyen kristal haldeki şeker kullanılmaktadır [11].

Diğer bir yöntem olan dinamik nem sorpsiyon metodu, 20-25 mg'lık örnekler gerektirir. Örnekler, tekli içeriklerle "geometrik olarak" karıştırılarak hazırlanır. Geometrik karıştırma, % 50 ön karışımı sağlamak için en büyük komponentle en küçük komponenti karıştırmayı ifade eder. Kalan en büyük komponentin eş değer bir miktarı, bu ön karışıma ilave edilir. Bu metod, en büyük komponentin tüm miktarı için tekrarlanır ve final kompozisyon elde edilir. Hidrat formunu içeren örnekler sorpsiyon analizöründe kurutulmaz. Ancak, susuz komponentleri içeren örnekler, deneme öncesi sorpsiyon analizöründe 50 °C de kurutulur. Deneyler için ayarlanan denge kriteri, 60 dk' dan daha fazla olmayacak şekilde kurutma zamanı ile birlikte 2 dakikada % 0,01 (ağırlıkça) ağırlık kaybıdır. Örnekler için, artan bağıl nem ile kritik nemin altında ve üstündeki değerlerde toplanan 2-3 veri noktası ile çalışılmıştır. İzotermde her bir noktada, örnekler en fazla 90 dk' lık zamanda 15 dk içinde %0,01 (ağırlıkça) ağırlık kaybına eşit olmak zorundadır [17]. Kritik bağıl nem, üretilen izotermler kullanılarak belirlenir. Erimeden önce ve sonraki eğrilerin lineer kısımlarından yola çıkılarak, ara kademe değerleri belirlenir ve kritik bağıl nem olarak isimlendirilir [20].

Tekli ve çok bileşenli örneklerin kritik bağıl nemini belirleme için kullanılan ikinci metod, su aktivitesi ölçümüdür. Su aktivitesi ölçümü ise yapılan deney, şu şekildedir. Yaklaşık 4 g' lık fiziksel karışımlar, 250 mL saf su ile karışıtırılır ve 500 mikrolitreye tamamlanır ve örnekler, veriler toplanmadan önce 24 saat boyunca su aktivite metresinde dengeye gelmesi sağlanır. Optik mikroskop, 25 °C'de katı karışmındaki erimeyi görsel olarak izlemek için kullanılmıştır [11].

Sukroz için su sorpsiyon izoterm sonuçları göstermiştir ki kritik bağıl nem yaklaşık %85'tir. Tekli içeriklerin kritik bağıl nemini belirlemek için kullanılan iki metodun ortak noktası (nem sorpsiyon izotermleri ve su aktivitesi ölçer), oldukça tutarlı olmasıdır. Bu tutarlılık bu deneylerde susuz laktoz ve sitrik asit dışındaki tüm bileşenler için geçerlidir. Bu bileşenler, hidrat formunu oluşturma eğilimindedirler. Bunu sebebi a_w değerindeki artma eğilimidir. Spektroskopi göstermistir ki ölçüm periyodları boyunca, bir fazdan bir monohidrata dönüşüm meydana gelir. Bunun sebebi, hidrat formunun, susuz forma göre daha az çözünür olmasıdır. Su aktivitesi (a_w)'nin içerisindeki ani bir değişim ile bu durum görülebilmektedir. Susuz sitrik asit, fruktozun 10:90, 50:50 ve 90:10' luk üç farklı karışımı için sorpsiyon izotermi, düşük bağıl nemde bireysel

komponetlere göre daha fazla erime meydana gelmiştir. Azalarak devam eden erime, çeşitli tanecikli yapılara ait ikili, üçlü, dörtlü karışımlarda da meydana gelmiştir [11].

Optik mikroskop ile, susuz sitrik asit ve fruktozun bir kristali kullanılarak çalışılmıştır. İki kristal, birbirine temas ettiği noktada yer değiştirmiş ve 25 °C ve %56 bağıl nemde birbirine benzer şekilde davranmıştır. Erimenin en belirgin şekli, 60 dakikadan sonra gözlenmiştir. Bireysel kristaller aynı şartlarda temas olmaksızın depolanmışlardır. Bu kristaller herhangi bir erime belirtisi göstermemişlerdir. Sitrik asit/fruktoz karışımı için kritik bağıl nem %48 olarak bulunmuştur. Benzer bir prosedür, sukroz ve susuz sitrik asit için uygulanmıştır. Karışımın kritik bağıl nemi, %64 değerindeki bağıl nemdir. Sukroz, fruktoz ve susuz sitrik asit için bireysel kritik bağıl nem, % 85, % 62 ve %75' tir. Bu sonuç göstermektedir ki, erime oranı, sukroz, fruktoz ve susuz sitrik asit karışımında her üç bileşen bir arada bulunduğunda erime oranı azalmaktadır [11].

Stabilite üzerine bir başka çalışma, bağıl nem ve sıcaklığın birleşik etkisi üzerine odaklanmıştır. Böyle bir çalışmada, C vitamini örnekleri desikatör kullanılarak %54, %64, %75 , %85 ve %98'lik bağıl nem koşullarında depolanmıştır. Desikatörler; 4, 25, 35, 40 °C 'de ki sıcaklıklarda çalıştırılmıştır. Bir mikrotabaka okuyucu ile işlem yüzeyinde kalan askorbat miktarını analiz edilmiştir. Bir nem sorpsiyon izotermi, 25 °C ve 40 °C' de C vitamininin kritik bağıl nemini belirlemek için kullanılmıştır. Bir kinetik çalışma da, çözelti içerisindeki C vitamini üzerine yapılmıştır [23].

Askorbik asit ve sodyum askorbat için 25 °C' deki kritik bağıl nem, %98 ve %85'tir. Sıcaklığın 40 °C' ye artışı, askorbik asit için bağıl nemin %86'ya, sodyum askorbat için de %82' ye düşmesine neden olur. 40° C de kritik bağıl nemin altında, askorbik asit genel olarak stabildir. Fakat bağıl nem, kritik bağıl nemin üzerine çıktığında, önemli miktarda bozunma meydana gelir. 25 °C' de %98' lik koşullarda 8 haftalık bir depolama sürecinde askorbik asit, nemin etkisiyle birlikte sarı renkli kristallere sahiptir. Fakat tamamiyle erimez. 40 °C ve %98' lik bağıl nemde, askorbik asit koyu kahverengi sıvıdır. Diğer yandan sodyum askorbat, 25 °C' de kritik bağıl nemin altındaki bağıl nem değerlerinde stabildir. Ancak 8 hafta sonra, %85' lik bağıl nemin hemen altında ve üstündeki bağıl nem değerlerinde erime tamamen gerçekleşmiş görünmektedir. Oda sıcaklığı, bağıl kritik neme yakın değere kadar, bozunma üzerinde kısmen etkilidir [23].

Sodyum askorbat ve askorbik asit, tüm sıcaklıklarda % 0 bağıl nemde stabildir. %75 bağıl nem ve 4 °C' koşulları ile %75 bağıl nem ve 25 °C' de sodyum askorbat stabildir, ancak 35 °C ve 40 °C de, 8 hafta sonra bütünüyle bozunma meydana gelir. Artan nem adsorpsiyonu, daha büyük vitamin kararsızlığı sağlar. Sıcaklık ve nem arttığı durumda, bozunma hızı 40 °C de % 98' lik bir hıza ulaşır. Bu çalışma göstermiştir ki sıcaklık ve bağıl nem bu defa, tanecikli yapı içersinde farklı bir davranış sergilemiştir. Örneğin, daha yüksek bir sıcaklık, kritik bağıl nemi azaltabilir. Bu yüzden, çalışılan materyalin, daha kararsız olmasını sağlar [23].

Önceki çalışmalar, ortamın nemi sonucunda erimenin, partikül sistemlerinde kimyasal ve fiziksel stabiliteyi ne şekilde etkileyebileceğini tartışmışlar ve böylece, molekül yapısı ve nem içeriği hakkında çeşitli bilgiler elde edilmiştir. Erimenin başlangıcından önce gözlenen fiziksel kekleşme, kötüleşen kimyasal stabilitenin bir işareti olabilir. Erime noktasındaki azalma ise, tanecikli karışımın kritik bağıl neminin, karışımı oluşturan ber bir komponent kritik bağıl neminden daha düşük olarak hesaplanması yöntemi ile bulunmuştur.

Son olarak, sıcaklığın ve bağıl nemin, fiziksel ve kimyasal stabilite üzerine etkisi çeşitli şekillerde araştırılmıştır. Çalışmalar göstermiştir ki kuru içeriğin fiziksel ve kimyasal stabilitesi, birçok endüstri için önemlidir. Besin değeri, gıda endüstrisi için vitaminlerde ve ilaç endüstrisinde kuru madde sorunu ortaya çıktığında, önemli ölçüde etkilenmektedir. Kuru içerik; kekleşme, yapışma, topaklanma ve erimeye duyarlı olabilir. Bu nedenle, ürün formülasyonunda, depolama sırasında problemler meydana gelebilir. Bu yüzden, ısı ve nem gibi sert çevresel koşullara maruz kalan kuru içeriğin bu durumunu sınırlamak için bir dizi önlemler alınması gerekmektedir. Tanecikli yapılarda, uygun depolama şartlarını araştırmak, harcanan para, zaman gibi kaynakları koruyacaktır.

Sert çevresel koşullardan önemli miktarda etkilenen, ayrıca böyle bir ortamda nem çekerek eriyen bir diğer tanecikli yapı, amonyum nitrattır. Amonyum nitratın, zirai uygulaması, toleransları, sağlık faydaları konusunda birçok çalışma yapıldığı halde, stabilitesi konusunda yapılmış çalışmalar sınırlıdır. Amonyum nitrat, çeşitli ürün sistemleri ile bir arada düşünülebilir. Buna ek olarak, sağlık üzerine büyük etkisi vardır.

Bu nitelikleri nedeniyle, tanecik halindeki amonyum nitratın depolanması üzerine çevresel faktörlerin etkisinin araştırılması, büyük önem kazanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Türkiye'nin bir tarım ülkesi olması nedeniyle, artan nüfusuna karşılık olarak besin ihtiyacını karşılamaya yönelik tarım endüstrisinde, ürün özelliklerinin daha etkin ve verimli kullanılması bir zorunluluk olagelmiştir. Buna paralel olarak tarımsal alanların ıslahı, ürün kalitesinin artırılması, ithalat ve ihracat noktalarında üreticinin ve tüketicinin beklentilerini karşılayabilmek için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Tarım endüstrisinde, ürün verimini artırmaya yönelik en önemli proses, tarımsal alanlarda azotlu gübrelerin kullanımında en büyük payı almasıyla birlikte, amonyum nitrat gibi kimyasal gübrelerin besin değerinin arttırılması ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi şeklinde olmuştur. Prosesin geliştirilmesi, üretici ve tüketicinin uygulamada karşılaştığı sorunlara cevap verme süreci ile birlikte meydana gelmiştir.

Amonyum nitratın üretim prosesinde yüksek basınç(>5 bar) ve yüksek sıcaklık (>165 ^{o}C) koşullarından dolayı kontrol altına alınması gereken birçok parametre mevcuttur. Amonyum nitratın yüksek nem çekme özelliğinden ötürü, üretim esnasındaki basınç ve sıcaklık değerleri, reaksiyon ortamına ilave edilen katkı maddelerinin kimyasal özelliklerinden önemli ölçüde etkilenmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, amonyum nitrat üretiminde, oldukça büyük sabit yatırım gerektiren proses şartlarını değiştirmeden, nihai gübrenin depolama şartlarından bağımsız, üretici ve tüketici açısından verimli ve kimyasal gübre üretiminin yapılması ile sektörel sorunların en aza indirilmesidir. Bu maksatla, üretim süreci için iki farklı kimyasal kompozisyon önerilmiş, ayrıca tüm analitik süreç, sektörün amonyum nitrat gübresini ortam şartlarından korumak ve fiziksel dayanımını sağlamak maksadıyla ithal ettiği ağırlıklı olarak amin içerikli kimyasal katkı maddelerine dair öngörülen standartlar ile karşılaştırmak maksadıyla takip edilmiştir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışması kapsamında, amonyum nitrat üretim prosesi için iki farklı kimyasal kompozisyon önerilmiştir. Öngörülen ilk kimyasal kompozisyon: vakumla deriştime yöntemi ile amonyum nitrat üretiminde, reaksiyon ortamına ortalama %0,5 (ağırlıkça) konsantrasyonu ile kalsiyum lignosülfonat ve 5,6 mL sülfürik asit/1,0 mL silisik asit ilave edilmesidir. Bu ilave sonrası, depolama şartlarında, pril haline getirilmiş amonyum nitrat taneciklerinin tozlaşma süreci, 2 yıllık zaman sürecinde 3 aylık zaman periyotları ile takip edilmiş ve her bir zaman süreci sonunda, tozlaşma potansiyeli elek analizi, iyon kromatografisi ve taramalı elektron mikroskobu ile takip edilmiştir.

Amonyum nitrat üretiminde, tozlaşma sorununa alternatif çözüm olarak önerilen bir diğer proses, sodyum silikat (%20), silisik asidin (5,6 mL H_2SO_4/1,0 mL H_4SiO_4) eş zamanlı düşük konsantrasyonda ilave edilmesidir. Önerilen diğer proseste uygulandığı şekli ile, reaksiyon ortamına ilave edilen kimyasal katkıların amonyum nitratın kimyasal özellikleri ve fiziksel dayanımının 2 yıllık zaman sürecinde 3'er aylık periyotlar ile iyon kromatografisi, elektron mikroskobu ve elek analizi ile analitik olarak takip edilmesi, ürünün ticari olarak da oldukça iyi bir alternatif olduğunun anlaşılmasını sağlamıştır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Kalsiyum Lignosülfonat

Çeşitli lignosülfonat tuzları, endüstride akışkanlaştırıcı materyal olarak kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan kalsiyum lignosülfonatın yanı sıra, sodyum, potasyum ve magnezyum tuzları da bulunmaktadır. Kağıt üretiminde bir yan ürün olarak elde edilen lignosülfonatlar, selülozdan üretilmektedir. Selülözdan lignosülfonat üretimi çeşitlik şekillerde gerçekleşir. Selülozun yapısına göre çeşitli nitelikteki lignosülgonat (LS) tuzları elde edilmektedir.

Tanecikli üretimde akışkanlaştırma işlemine dair süper akışkanlaştırıcı (SA) gibi gelişimlerin meydana gelmesi üzerine, daha az akışkanlaştırma özelliğine sahip olan lignosülfonatların (LS) da aynı özellikleri göstermesi için çeşitli prosesler geliştirilmiş, bunun sonucunda süper akışkanlaştırıcı türevi olan Modifiye lignosülfonatların (MLS) üretimine başlanmıştır.

Kağıt hamurunun üretiminde izlenen yönteme ve seçilen ağaç türüne göre, değişik kalitede ve saflıkta LS'lar elde edilebilmektedir.

Lignosülfonatların en önemli görevi, tanecikli proseslerde partiküller arası akışkanlığı sağlamaktır. Bu diğer bir deyişle taneciklerin içerdiği nem miktarının azalması anlamına gelmektedir. Lignosülfonat tuzları, tanecikli yapı için çok önemli bir fizikokimyasal özellik olarak kabul edilen yüzey geriliminin azaltılmasında önemli rol oynar. Bu nedenle amonyum nitrat tanecik yüzeyinde toplanma sorununu engeller. Yüzey gerilimi gibi fizikokimyasal özellikler, gübrenin soğutma proseslerinde kullanılan hava

akımının tanecikler arasında daha kolay hareket etmesini sağlar. Bu, gübre taneciklerine serbest akışkanlık özelliği kazandırmakla birlikte, yüzey geriliminin azalması ile birlikte gübrenin fiziksel dayanımı sorununu beraberinde getirir. Lignosülfonatların polimerik yapısı nedeniyle, molekül ağırlığının artma meyilinde olması, hava içerisinde sürüklenme yeteneğine katkıda bulunmaktadır.

Lignosülfonatların en yaygın tüleri Ca ve Na tuzlarıdır [24]. Bu çalışmada kolay ulaşılabilir olan Ca tuzunun Amonyum nitrat gübresi içerisinde dayanım ve dayanıklılık özelliklerini ne şekilde etkilediği incelenmiştir.

2.2 Kalsiyum Karbonat

Kalsiyum, doğada toprak alkali metali olarak en fazla bulunan beş kimyasal elementten bir tanesidir. Ağırlıklı olarak karbonat tuzu şeklinde mevcuttur. Kalsit, kalsiyum magnezyum karbonat, kalsiyumun en çok bulunan diğer türleridir. Ham madde olarak kalsiyum oksit ve kalsiyum karbonat, toprakla karışık halde bulunmaktadır. Sarımtırak ve grimsi olmakla birlikte beyaz olarak da mevcuttur.

Tarımsal alanlarda ihtiyaç duyulan kalsiyum, karbonat tuzları ile bitkiye sağlanmaktadır. Bitkiler kökleri vasıtasıyla asidik enzimler salgılayarak, sert kayalardan geçer ve kalsiyumun bitki tarafından alınmasını sağlar. Bitki içerisinde mevcut haldeki kalsiyum, diğer mineral tuzlarının serbest dolaşımını etkiler. Ayrıca, bitki içersinde ki hücre duvarının zarar görmesini engeller. Bu şekli ile bitkinin kalsiyum sayesinde bitkinin gelişmesi sağlanmış olur. Kalsiyumun yeterince sağlanamaması, bitkinin fiziksel ömrünü etkiler. Bitki gibi selülöz ağırlıklı canlıların kütlesi büyük oranda karbon, potasyum ve kalsiyumdan oluşmaktadır. Bitkinin gelişebilmesi ve varlığını sürdürebilmesi için ihtiyaç duyduğu kalsiyum, kalsiyum karbonat şeklinde sadece su ve toprak vasıtası ile bitkiye kazandırılabilir [25].

2.3 Sodyum Silikat

Sodyum oksit (Na_2O) ve silisyum dioksit (SiO_2) ‘ in reaksiyonu sonucunda oluşan sodyum silikat, viskoz bir sodyum tuzudur. Sodyum silikatlar, reaksiyon ortamında kullanılan asidin türüne göre çeşitli şekillerde isimlendirilirler. En çok bilineni ortosilikat olmakla birlikte, metasilikat, disilikat ve ayrıca tetrasilikat şekli ile de bulunabilirler.

Sodyum silikatlar, X-ray kırınım yöntemi kullanılarak kristal yapılarına göre sınıflara ayrılabilirler. Sodyum silikat bileşiklerinin ortak özelliği, saydam, genelde renksiz ve viskoz bir çözelti olarak mevcut olmasıdır. Sodyum silikat basınç ve sıcaklık uygulaması ile kolay çözünür hale gelmektedir. Suda çözündüğünde, yüksek pH değerine sahip çözelti oluşturmaktadır. Ticari olarak, en çok sodyum karbonat ve kum kullanılarak elde edilmektedir.

Endüstride kullanım şekli ile sodyum silikatlar, silika jellerin üretiminde kullanılır. Ayrıca neme karşı koruma özellikleri sebebiyle, hassas materyallerin depolanma sürecinde ambalaj malzemesi ve yapı endüstrisinde pigment materyali olarak kullanılmaktadır. Deterjan endüstrisinde ise kıvam artırıcı kimyasal katkı maddesi olmakla birlikte yüzey aktif madde özelliği ön plana çıkmaktadır. Ancak, sodyum silikatın belli bir konsatrasyonun üzerinde ilavesi, yüzey aktif madde olmasını engellemektedir [26].

Silika jel üretimi,

- Deterjanlarda tortulaşmasını önleyen kimyasal materyal olarak
- Tekstil gibi endüstrilerde peroksit stabilizörü
- Mürekkep üretiminde seyreltme kimyasalı
- Seramik endüstrisinde stabilizör
- pH düzenleyici
- Kağıt üretiminde proses düzenleyici
- Su arıtma tesislerinde topaklanma stabilizörü
- Tanecikli üretimde mukavemet kazandırma
- Sıvı üretimde dispersiyon sağlama
- Ağaçlı imalatta stabilizör

2.4 Silisik Asit

Silisik asit, silisyumun önemli bileşiklerinden biridir. Kimyasal formülü $Si(OH)_4$ şeklindedir. Silisik asidi meydana getiren moleküller birbirleriyle kolayca kondenzasyon tepkimesine girerek su açığa çıkarırlar ve zincir yapılarında polimerler veya 3 boyutlu

örgüler yer alır. Isıyla bozulmaya uğramazlar. Genel olarak kimyasal reaksiyonlarda silisik asidi kontrol etmek oldukça zordur. Reaksiyon tipik olarak silikon dioksit ve su ile reaksiyon boyunca ilerler.

Silisik asit, doğal olarak oluşur. Silisik asit sulu çözelti içinde sodyum silikat asitleştirilmesi sonucu üretilebilir. Dünyada yaygın olduğu bilinen silisik dioksit yani kuvars ise biyolojik bir süreç olan hidratasyon ile oluşur. Silisik asitler, kolaylıkla polimerleşerek silika jel ve silikon dioksit formlarını meydana getirebilirler. Bunu ise terleme ile yani su kaybederek yaparlar.

Silisik asit, gübre olarak kullanıldığı durumlarda, ortamda bulunan mineralleri, bitkinin verimli ve hızlı bir şekilde alabileceği biyolojik form'a dönüştürür. Silisik asidin görevi, katı fazdan sıvı faza geçen iyonlarla bitkilerin gereği gibi beslenmesinin sağlamaktadır. Silisik asitin bitkilerin mineral emilimini geliştirdiği saha testlerinde kanıtlanmıştır. Bitkilerin besin değerinin hızlı bir şekilde ve ciddi oranda artmasının nedenlerinden biri, toprak içerisine silisik asit ilavesi yapılmasıdır [27].

BÖLÜM 3

AMONYUM NİTRAT ÜRETİMİNDE PARAMETRELER VE STABİLİTE DEĞERLERİ

3.1 Su Aktivitesi ve Su Aktivitesini Etkileyen Özellikler

Su aktivitesi, amonyum nitrat gübresinin içeriğindeki suyun hareket mekanizması açısından önemlidir [1]. Su aktivitesi, gübre taneciklerinin yüzey özelliklerine bağlı olarak hareket eden termodinamik bir özellik olarak kabul edilebilir [2]. Su aktivitesi, aynı zamanda gübrenin depolama esnasında suyun hareket yönünü belirlemektedir [3]. Su aktivitesi, bu şekli ile suyun çözücü kimliğini tanımlamaktadır [4].

Su aktivitesine benzer olarak bağıl nem, gübre materyalinin fiziksel özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir [5]. Nem içeriği su aktivitesi ve bağıl nem ile ilişkili olup, amonyum nitrat gübresinin depolama şartlarında davranış biçimini önemli şekilde etkilemektedir [6].

Amonyum nitrat materyalinin depolama şartlarında nem çekme kapasitesi, adsorpsiyon izotermleri ile de ifade edilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermleri, su aktivitesi (a_w) ile yakından ilişikilidir [6]. Gübrenin nem içeriği sebebi ile tozlaşma eğiliminin artması, su aktivitesi gibi depolama şartlarında kristallenme sürecine etki eden önemli bir parametredir [3].

Amonyum nitrat gübresinin yüzey özelliklerine dair su aktivitesinin, amonyum nitratın fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilediği çeşitli çalışmalar ile rapor edilmiştir. Gözenek boyutunun 0,1 mikron [7] ile 300 mikron [8] arasında değişimi , bu tanecik boyu ile su aktivitesinin amonyum nitratın Iç yüzeyine kolayca nüfuz ettiği [9] bu

çalışmalarda ifade edilmiştir. Ayrıca, gözenek boyutunun azalması, su aktivitesinin etkilerinin azalmasına neden olmaktadır [5].

Gübre materyali içerisindeki su aktivitesinin minimize edilmesi, tozlaşma sorununun engellenmesi için önem arz etmektedir. Bu nedenle, öncelikli olarak suyun kaynağı olarak düşünülen havanın içeriğindeki nemin, tanecik yüzeyine yaptığı etki çeşitli şekillerde değerlendirilebilir. Bu etki, Van der Waals, iyonik bağlar ve hidrojen bağları olarak kendini göstermektedir. Su aktivitesinin kontrol altına alınabilmesi, taneciklerin kimyasal stabilitesinin etkileyeceğinden önemlidir [5].

3.2 Amonyum Nitratın Kimyasal Stabilitesi

Amonyum nitratın stabilizasyonu, belirli bir zaman aralığında tanecik bünyesinde meydana gelebilecek değişime karşı direnç olarak ifade edilir [3]. Amonyum nitratın depolama şartlarındaki davranış biçimi, onun stabilitesi olarak kabul edilir. Depo içerisindeki hava sıcaklığı, havanın nemi gibi dış parametreler, gübrenin tozlaşma karakteristiklerini ve besin değerlerini etkileyen birincil parametrelerdir [3].

Depolama şartlarında, gübre tanecikleri arasında reaksiyonların devam etmesi, tozlaşma sorunun bir başka nedenidir [3].

Amonyum nitrat partiküllerinin kimyasal stabilitesini etkileyen en önemli parametre sıcaklıktır. Depo sıcaklığının değişken davranması, tozlaşmayı hızlandıran reaksiyonların meydana gelmesini sağlar. Kimyasal stabilite üzerine sıcaklığın etkisi raf ömrü ile ifade edilebilir [3].

3.3 Amonyum Nitratın Fiziksel Stabilitesi

Fiziksel stabilite, amoyum nitratın tozlaşma fonksiyonu için faz geçişlerini ifade eder. Su aktivitesi ve nem içeriği, fiziksel stabiliyeti etkileyen önemli parametrelerdir [2]. Faz geçişi esnasında, suyun plastikleştirici özelliği fiziksel stabiliteyi artırır [10].

Tanecik boyunutun azalması, fiziksel stabilitenin azalmasına neden olduğu gibi tozlaşmanın daha hızlı gelişmesini sağlar. Bunun sebebi, büyük gübre taneciklerinin birbirinden ziyade küçük tanecikler ile meydana getirdiği aglomerasyondur [10].

Tozlaşma sorunu için bir çok mekanizma geliştirilmiştir. Bunlardan biri, küçük taneciklerin birleşerek yeni bir deforme yüzey oluşturmasıdır [11].

Gübre materyalleri içerisinde fiziksel ve kimyasal stabilitenin sağlanması sonucunda, serbest akışkanlığın sağlanması, tozlaşma sorunun önüne geçebilmek adına önemlidir [12].

Gübre tanecikeri arasında kristal köpürlerin oluşumu, Van der Waals kuvvetleri ve yüzey reaksiyonları, tozlaşmanın ana nedenleri arasında sayılabilir [11, 12].

Tozlaşma problemi kendi içerisinde kütlesel olarak değişiklik gösterebilir. Bu da taneciklerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir [10].

Tozlaşma olgusu, su aktivitesi ile yakından ilgili olup, taneciklerin birbiri ile temas etmesi sonucunda hızlı biçimde vuku bulur. Bu temas sonucunda partikül yüzeyinde ikinci bir yüzey oluşumu, tozlaşma mekanizmasını ifade etmektedir [12].

Tozlaşma için başlangıç noktası çeşitli şekillerde ifade edilebilir. Havanın neminin üretim ve depolama koşullarına göre değişimi, tozlaşmanın başlangıcı için yapışma noktasını geciktirebilir. Bu nedenle yapışmış olan kütlenin ağırlığı yüzdesel olarak ifade edilir [10].

Amonyum nitrat gübresinin tozlaşma sorunu karakteristiği olarak üzerinde durulan nem içeriği, çeşitli şekillerde değiştirilerek incelenebilmiştir. Bununla ilgili olarak nem içeriğinin artması, amonyum nitratın tozlaşma sorununa pozitif etki yaptığı bilinmektedir [13].

Tozlaşma karakteristiği için referans alınabilecek bir diğer parameter, fazlar arası geçiş sıcaklığıdır. Amonyum nitratın üretim esnasında proses şartlarına ve depolama koşullarına göre sıcaklığındaki ani değişim, tozlaşma karakteristiğini önemli ölçüde etkileyen bir parametre olarak belirlenmiştir [12].

Amonyum nitratın partikül boyutunun tozlaşma sorununu tetiklediği, bir çok literatür çalışmasında rapor edilmiştir. Buna göre partikül boyutunu azalması, tozlaşma sorununu meydana getiren önemli bir parametredir [14].

Depolama esnasında hava şartlarına göre oda sıcaklığından 100 ^{o}C ‘ ye kadar olan gübre ürün sıcaklığı, üretim esnasında seyreltme yada besin değerlerini artırmak

amacıyla ilave edilen katkının türüne göre tozlaşma sorunu üzerine olumsuz etki yapmaktadır [12].

Amonyum nitrat partikül boyutunun artması, ona serbest akışkanlık özelliği kazandırmaktadır. Amonyum nitrat partiküllerinin daha büyük yüzeye sahip olması, tozlama sorunu engellemek için önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir [12]. Partikül yüzey alanının artması, gübrenin nem çekme özelliğini önemli derecede etkilemektedir.

3.4 Kritik Bağıl Nemi Ölçmek için Yöntemler

Gübrenin tozlaşma nedenleri arasında, nem olgusu önemli bir parametredir. Nemin niteliği itibari ile tozlaşma deformasyonu için ifade edilen türüne, kritik bağıl nem denilmektedir. Kritik bağıl nem, RH_o, gübre materyalinin depolama şartlarında erimeye başladığı nem seviyesidir.

Kritik bağıl nemi ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. İlk metodda su aktivitesini ölçmek hedeflenir. Bu yöntemde ölçülen su aktivitesi , kritik bağıl nem ile ilişkilendirilir.

Kritik bağıl nemi ölçmek için kullanılan diğer yöntem, çeşitli nem sorpsiyon izotermi elde etmek vasıtası ile hesaplanır. Gübre materyaline ait su içeriğinin artması ile birlikte su aktivitesindeki değişiklik, sorpsiyon izotermelerine karşı kaydedilir [15].

3.5 Gübrenin Nem Çekme Kapasitesi

Literatürde, nem çekme olgusu ile su aktivitesi ya da tozlaşma sorununa etkisi üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur. Su aktivitesi 1'den düşük olduğu durumda, suyun gübre materyali üzerine yaptığı etki, gübrenin depolama esnasındaki faz değişimleri ile sınırlıdır [11]. Kritik bağıl nemin artışına bağlı olarak, tozlaşmanın artarak devam etmesi beklenen bir sonuçtur [16].

Yüksek bağıl nem, partikül yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak tozlaşma olayının gelişmesini sağlar [17].

Kritik bağıl nem, hidrojen bağları vasıtası ile gübre taneciklerindeki tozlaşma olayını hızlandırır [11]. Kritik bağıl nem, sıcaklığın bir fonksiyonudur [18]. %65 kritik bağıl nem,

amonyum nitrat taneciklerinin fiziksel özelliklerini olumsuz etkileyen ve aynı zamanda kimyasal tepkimeleri hızlandıran bir etki yapmaktadır [18].

Gübrelerin tanecikli yapıları üzerine tozlaşma sorununun daha net anlaşılması için çeşitli çalışmalar mevcuttur. Kritik bağıl nemin daha düşük olduğu kimyasal katkıların ilave edildiği çalışmalarda, depolama şartlarında kritik nemin kademeli olarak artırılarak, gübre taneciklerine ait sorpsiyon izotermleri ölçülmüş, ayrıca fiziksel ve kimyasal değişiklikler takip edilmiştir [19]. Burada, 3 ay boyu, %100 bağıl nemde, gübre çözeltisi referans alınarak yapışmanın hangi nem değerinde başladığı takip edilmiştir [19].

Su aktivitesi ve bağıl nemin gübre benzeri kimyasal özellik gösteren ilaç ve şeker endüstrisinde de tozlaşma sorununa dair önemli tespit çalışmaları aynı şekilde sonuç vermiştir [20]. Bu araştırma çalışmalarında, kekleşmeyi hızlandıran süreç belirli periyodlarla takip edilmiştir. Ayrıca, bağıl nem koşulları değiştirilerek, sitrik asit, fruktoz, gilikoz gibi kimyasal katkı durumunda, tanecik boyutu değiştirilerek, tozlaşmaya olan etkileri incelenmiştir [11].

Böyle bir çalışmada, amonyum nitrat gübresinin erimeye başladığı nem içeriğinin daha alt seviyelerinde bir kimyasal katkı ilavesi durumunda, tozlaşma sorunun daha hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir [11]. Böyle bir durumda, depolama şartları daha yüksek kritik neme şartlandırılarak , tozlaşma sorununun geciktirilmesi sağlanmıştır [21, 22]. Bu anlamda depolama sürecinde havanın bağıl nemi, bir stabilite belirteci olarak düşünülmektedir [11].

Fiziksel stabilitenin, su aktivitesine bağlı olarak değişimi, tozlaşma sorunun çözümü için yeni metodları beraberinde getirmiştir. Yeni metodlar ağırlıklı olarak çeşitli şeker çözeltileri üzerine olmuştur. Erime sürecinde, şeker molekülllerinin parçalanma hızı, gübre tanecikleri içerisinde tozlaşma sorununun baş kaynağı olarak ifade edilen kristal köprülerini oluşumuna katkı yapmaktadır [17].

Nem değerinin değişkenlik gösterdiği iklim koşulları için, su aktivitesini sınırlamak, tozlaşma sorunu ortadan kaldırmak için elzemdir. Minimum %65 nem ortamında, tanecikli yapının nem içeriğini %0,04 (ağırlıkça) ‘e kadar indirgendiğinde, tozlaşma sorunu için başarılı sonuçlar alınmıştır [17].

Tozlaşma sorunun en önemli nedeni olarak kabul edilen nem ve su aktivitesinin ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilirken, kullanılan kimyasal katkıların nem içeriğini değiştimesi sorunun çözümü konusunda, yeni yöntemlerin uygulanmasına dair çeşitli sorunları beraberinde getirmiştir [17].

Amonyum nitrat gübresinin nem içeriğini ve bu içeriğin değişim şeklini ölçmek için kullanılan nem sorpsiyon yönteminde hazırlanan 25 mg'lık örnekler ile gübre çözeltilerine dair nem sorpsiyon verileri oluşturulmuştur [17]. Bu nem sorpsiyon değerlerinden yola çıkılarak kritik bağıl nem hesabı yapılmıştır [20].

Nemin tanecikli gübre yapısı içersindeki davranışını ölçmek için geliştirilen bir diğer yöntem, su aktivitesininin ölçümüdür. Burada, bir optik mikroskop kullanılarak hazırlanan %10'luk gübre çözeltilerinin su aktivitesi görsel olarak takip edilir [11].

Gübre tanecklerinin nem sorpsiyon verileri incelendiğinde, en yüksek kritik bağıl nem, şeker çözeltileri için sukrozda , %85'lik değer için elde edilmiştir. Su aktivite değerinin artan eğilimi, gübre çözeltileri içerisinde hidrat oluşumunu tetiklemektedir. Hidrat formunun çözünürlüğünün düşük olması, tozlaşma eğilimini azaltmaktadır [11].

Optik mikroskop ile yapılan incelemede, amonyum nitrat kristallerinin temas ettği noktadaki davranışlar incelenmiş ve 25 ^{o}C , %60 bağıl nemde elde edilen sonuçlar rapor edilmiştir. Böyle bir karışıma, fruktoz gibi şeker çözeltsi ve sitrik asit gibi asidik çözeltiler ilave edildinde, gübre çözeltisinin içerdiği nem değerinin azaldığı tespit edilmiştir [11].

Kritik bağıl nemin haricinde tozlaşma sorunun tetikleyen bir başka parametre olarak sıcaklık ifade edilmektedir. 25 ^{o}C ve 40 ^{o}C olacak şekilde iki farklı sıcaklıkta gübre taneciklerinin davranışı analiz edildiğinde, tanecik yapısının sıcaklık yüseldikçe deforme olduğu tespit edilmiştir [23].

Şimdiye kadar tespit edilen kritik bağıl nem çalışmalarında en yüksek değer olarak %85'lik bağıl nem ile, askorbik asit ve sodyum askorbat ilaveli amonyum nitrat çözeltisidir [23].

Ancak sodyum askorbat ve askorbik asitin uzun depolama sürecinde, amonyum nitrat gübresini besin değerini azalttığı tespit edilmiştir [23].

Amonyum nitrat gübresinin erime şekli, onun kimyasal ve fiziksel stabilitesi konusunda fikir vermektedir. Üretim sürecinde ilave edilen kimyasal katkıların, tozlaşma sorununu engellemek üzere kullanılan kimyasal katkının kritik bağıl nemi azaltacak yönde etki etmesi gerekmektedir.

Sıcaklığın ve nemin fiziksel ve kimyasal stabilite üzerine yaptığı etki, kuru içerik üzerinden de araştırılmıştır. Bunun sebebi, gübrenin bitki açısından içerdiği besin değeridir.

Kuru içeriğin çoğunlukla tozlaşma ve erimeye karşı duyarlı olması, ürünün depolanması sırasında sorun yaratabilmektedir. Bu nedenle kuru içeriğin uyumlu olduğu depolama şartları ayrıca araştırma konusudur. Bu, üreticinin ürün zaiyatını minimize ettiği gibi, maliyet konusunda en iyi faydayı sağlaycaktır.

BÖLÜM 4

AMONYUM NİTRATIN FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMALARI

4.1 Amonyum Nitratın Teknik Özellikleri

Amonyum nitrat önemli kimyasal bir üründür. Çoğunlukla amonyakla nitrik asitin nötralizasyonu ile üretilir. Kimyasal bir gübre olarak, azotlu gübre; dünya genelinde, % 20'lik üretim yüzdesi ile en çok üretilen gübre türüdür. Amonyum nitrat aynı zamanda, bir oksidasyon bileşiği olarak kullanılır ve bu yönüyle patlayıcı endüstrisinde kullanılır.

Amonyum nitrat ekzotermik bir reaksiyonla nitrik asit ve amonyaktan üretilir.

NH_3 (g) + HNO_3 (I) → NH_4NO_3 (s) ;ΔH: -146 kj/mol (4.1)

Amonyum nitrat, su içerisinde hızlı biçimde çözünür. Buna ilaveten nem çekici (higroskopik) bir tuzdur. Amonyum nitrat su içerisinde çözünürken, ısı absorbe eder. Bu nedenle, amonyum nitrat donmuş ve ya soğutulmuş ortamlarda muhafaza edilir. Sonsuz miktarda su içinde çözünen çözeltinin ısısı, 18 °C de 26,4 kj/mol'dur. Doygunluğa ulaşmak için çözeltinin ısısı, +16,75 kJ/mol ve doymuş bir çözelti içerisindeki çözeltinin ısısı +15 kJ/mol'dur [28]. Amonyum nitratın teknik özellikleri, Çizelge 4. 1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4. 1 Amonyum nitratın teknik özellikleri

Görünüm	Renksiz Kristal Ve Beyaz Katı
Eş Anlamı	Nitrik Asit Amonyum Tuzu
Formül	NH_4NO_3
Azot İçeriği	%35

Çizelge 4. 1 Amonyum nitratın teknik özellikleri (devamı)

U.N Number	1942
C.A.S. Number	6584-52-2
Molekül Ağırlık (g/mol)	80,04
Tehlikeli Ürün Sınıfı	5,1
Zararlı Kimyasal Sınıfı	1S
Çözünürlük g/100 g Su	118 [0 °C]
	187 [20 °C]
	297 [40 °C]
	410 [60 °C]
	576 [80 °C]
	843 [100 °C]
Özgül Ağırlık	1,725 [20 °C]
Özgül Isı	0,422 kcal/kg °C [20°C]
Füzyon Isısı	16,75-18,3 kcal/kg
Erime Noktası	169,6 °C

4.2 Amonyum Nitratın Faz Geçişleri

Amonyum nitratın çözünmesi esnasında meydana gelen faz geçişleri ve geçiş sıcaklığı, Şekil 4. 1' de gösterilmiştir.

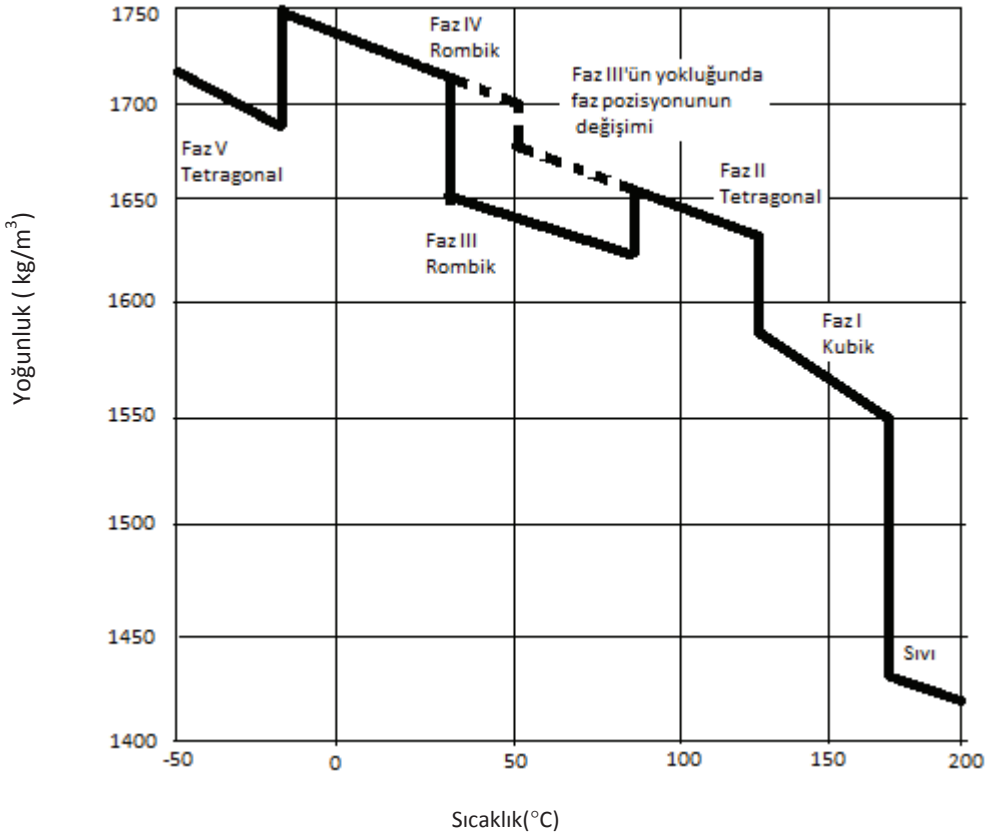
V →	IV →	III →	II→I
-17 °C	32 °C	84 °C	126 °C

Şekil 4. 1 Katı amonyum nitratın tipik faz geçişleri

Amonyum nitrat için birçok geçiş yolu mevcuttur. Tekrarlanan ısıtma - soğutma çevrimleri, geçiş yollarında öngörülemeyen değişikliklere neden olur. Nem içeriği ile faz geçişinde hangi yolun seçileceği konusunda, herhangi bir bağlantı olmadığı tespit edilmiştir. Bu yolun seçimi, örnek hazırlama sürecinde kristalizasyon oranına bağlıdır.

Sıcaklığa bağlı olarak yoğunluğun, faz geçişleri esnasındaki değişimi Şekil 4.2' de gösterilmiştir.

I→II geçiş sıcaklığında (126 °C), NO_3 iyonlarının serbest dönmesini engelleyen bir enerji bariyeri ve NH_4 iyonlarının hareketi başlar. Bu, kübik formdan tetragonal forma doğru geçişi başlatır. Buradaki bariyer, muhtemel bir O-H bağıdır ve 5-10 kcal/kmol' lik bir enerjiye sahiptir [28].



Şekil 4. 2 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak amonyum nitratın yoğunluğu

4.3 Nem içeriği

Su, faz geçişleri üzerine hızlandırıcı etki yapan bir olgu olarak bilinir. Su içeriğine bağlı olarak; faz geçiş hızları, değişiklik gösterebilir. Ortamda eğer su yoksa bu durum sıcaklığa bağlı olarak hiç gerçekleşmeyebilir. Suyun varlığının neden olduğu etki, erime, geri kristallenme mekanizması ve amonyum nitratın diğer katı formları içerisinde meydana gelen değişmeler ile açıklanabilir. 32 °C ve 55 °C arasında, su içeriğinin bir fonksiyonu olarak faz geçişleri gözlenebilir [28].

4.4 Üretim ve Depolama Sürecinde Sıcaklığın Etkisi

Şekil 4.1'e göre, 150 °C den itibaren soğutmaya başlandığında, kuru amonyum nitratın fazları sırasıyla I→II→III→IV→V şeklinde sıralanır. Amonyum nitrat 80 °C'ye ısıtıldığında, faz geçişi II→IV tamamlanmadan V fazına geçer. 80 °C yerine 125 °C ye ısıtılıp soğutulursa, II→IV faz geçişi meydana gelir.

IV←→III geçişi, amonyum nitratın üretim sürecindeki farklı sıcaklık noktalarındaki ısısal davranış ile değişiklik gösterir. Bu faz geçişi, nem içeriğinden bağımsızdır. IV→ III ve IV→ II faz geçişleri birbirine paralel meydana gelir ve III→II→I geçişi şeklinde meydana gelir[28].

4.5 Faz Geçişleri Esnasında Kinetikte Meydana Gelen Değişiklikler

Faz geçiş kinetiği birçok faktörden etkilenebilir,

- Üretim prosesinde meydana gelen ısı miktarı
- Sıcaklık
- Sıcaklığın uygulanma şekli
- Rutubet

Susuz şartlardaki amonyum nitrat, ısıtma esnasında, IV→II geçişi boyunca hareket eder. Aynı üretim prosesinde IV→ III→ II faz geçişleri, 5 °C/ dakika olacak şekilde meydana gelir. 1 °C/dakika gibi düşük bir ısıtma hızlarında, faz değişimi IV→ III →II şeklinde meydana gelir [28].

4.6 Faz Geçişleri ve Üretim Prosesleri

Bu bölümde herhangi bir amonyum nitrat üretim prosesinde faz geçişlerinin etkisi tartışılmaktadır. Ayrıca bu bölüm, amonyum nitrat, kalsiyum amonyum nitrat üretim proseslerinde hacim değişimleri üzerine odaklanmaktadır. Önemli kristal yapılar V, IV, III, II ve I , -50 °C ve 150 °C' lik sıcaklık aralıklarını kapsamaktadır[28].

Üretim prosesi, aşağıdaki proses adımlarından oluşmaktadır;

- Amonyak ile nitrik asit nötralizasyonu

- Amonyum nitrat çözeltisinin, kademeli olarak deriştirilmesi
- Püskürtme ve kurutma yöntemleri ile amonyum nitratın taneciklendirilmesi
- Taneciklendirilen amonyum nitratın nem içeriğinin azaltılması
- Akışkan yataklı soğutucu amonyum nitratın soğutulması
- Çeşitli amin ve karbonat tozları ile gübrenin kaplanarak higroskopik özelliklerinin sınırlandırlması
- Soğutulup kaplanan amonyum nitratın depolanması

4.7 Granülasyon ve Kurutma

Granülasyon (taneciklendirme) işlemi tipik olarak en az %95 amonyum nitrat çözeltisi üzerine uygulanır. Taneciklendirme işlemi, 100 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda uygulanır. Soğuma esnasında, tanecik hacmi azalmaktadır. Tanecikler soğutulurken ısı, granül yüzeyinden uzaklaştırılır.

Soğutma sonrasında, partikül içerisindeki ve dışındaki sıcaklık dengeye gelmeye başlar. Üretim prosesinde meydana gelen III→ IV faz geçişi esnasında, partikülün birim hacminde %3,6' lık bir azalma meydana ve bu durum tanecik yüzeyinde çatlaklar oluşturur. Çizelge 4. 2' de faz geçişlerinin meydana geldiği sıcaklık değerlerinde, hacim değişimleri gösterilmektedir [28].

Çizelge 4. 2 AN faz geçişleri, sıcaklılar ve hacimdeki değişiklikler [28]

Faz Geçişi	Sıcaklık [°C]	Hacim değişimi [%]	ΔH [J/kg]	Hacim değişiminin şekli
Sıvı ⟶ I	169,9		73,7	
I ⟶ II	125,2	1,9-2,1	52,6	Azalma
II ⟶ III	84,2	1,3-3,6	15,5	Artma
III ⟶ IV	32,3	3,4-3,6	18,4	Azalma

Çizelge 4. 2 AN faz geçişleri, sıcaklıklar ve hacimdeki değişiklikler (devamı)

IV ⟶ V	-16,9	0,9-2,9	5,9	Artma

Yanlış operasyon sıcaklığının seçiminde, kırılma mukavemeti gibi amonyum nitratın fiziksel kalite değerleri önemli ölçüde etkilenir. Örneğin, 84 °C nin altındaki sıcaklıklarda taneciklendirme prosesi esnasında, çok büyük gözenekler oluşacaktır ve partiküllerin kırılma mukavemetini önemli ölçüde azaltacaktır [28].

4.8 Soğutma

Soğutma, taneciklendirilmiş ürünün kırılma mukavemeti gibi özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Endüstriyel ölçekli proseslerde, soğutma hızının azaltılması, kırılma dayanımının azalması sonucunu doğurmuştur. Tanecik yüzeyinden ısı uzaklaştırılırken sıcaklık, taneciğin merkezine göre, taneciğin yüzeyinde daha hızlı azalmaktadır. Soğutma durumunda, gerginlik kademeli olarak azalır. Soğutmanın sonunda sıcaklık tanecik içerisinde eşitlenmeye başlar [28].

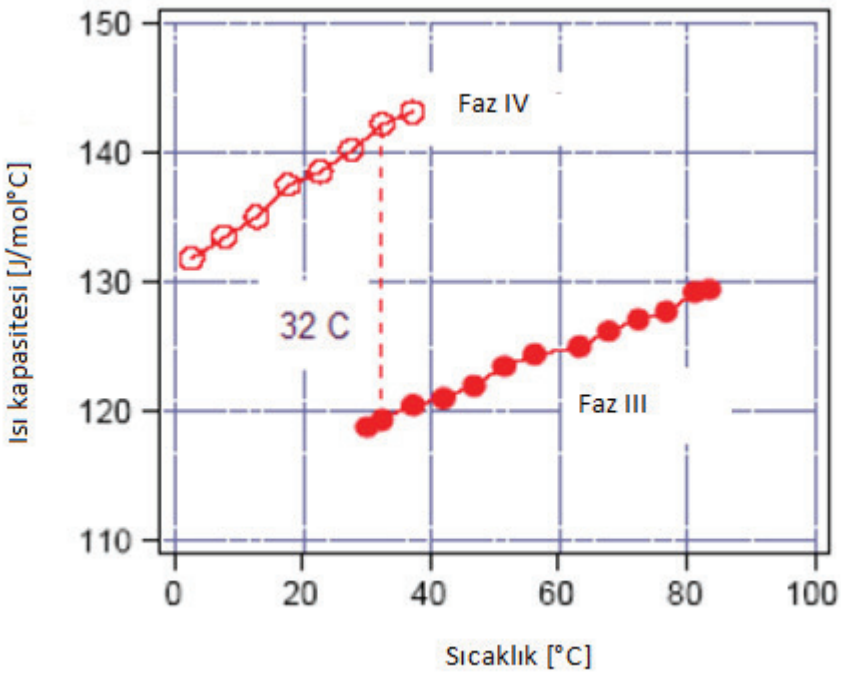
Endüstriyel soğutma, bir çok şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlar;

- Akışkan yatak
- Döner kazan (Motorlu tambur)
- Yığın akışlı soğutucu (akışkan yatak ve döner kazan bileşimli soğutucu)

Tüm bu soğutuculardа, soğutma sıcaklığı çok önemli bir rol oynar. Örneğin, III→IV geçişi, 32 °C de gerçekleşir. Bu esnada partikül hacmi daralmaktadır. Buna göre tanecik stresin de azalma eğilimindedir. 84 °C deki soğutma esnasında, II→ III geçişi meydana gelir ancak hacim artma eğiliminde olmakla birlikte taneciklerde gözenekli yapı meydana gelir. Akışkan yataklı soğutucuda, taneciklerin geri beslenmesi sıcaklıkların değişkenlik göstermesine neden olurken, döner kurutucuda geri besleme olayı yoktur. Geri besleme gibi proses şartları, fiziksel kaliteyi etkilemez. Çünkü herhangi bir geçiş sıcaklığında soğutmanın olmaması, tanecik yüzeyinde stres yaratmaz. Döner kurutucularda karşıt akımlı hava nedeniyle, taneciğin soğuması için soğutucu içerisinde geçirdiği zaman (alıkonma zamanı) yeterince uzundur [28].

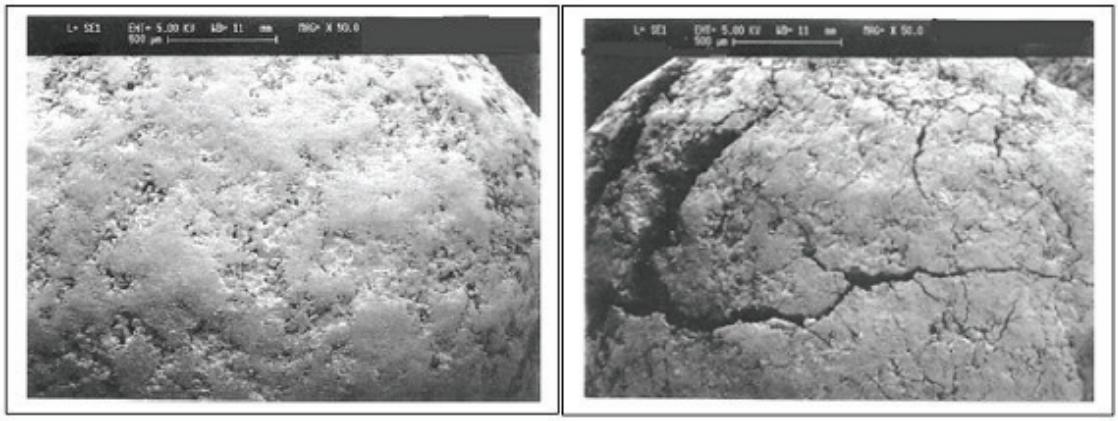
4.9 Depolama

300 ile 1000 ton'luk yığınlar halinde bulunan Amonyum nitrat gübresi depolanmadan önce 32 °C' nin altına soğutulması gerekir. Ürün bu sıcaklığın üzerinde depolanırsa, ürünün zayıf ısısal değişimleri yavaş biçimde meydana gelir ve ürün 32,3 °C lik faz geçişi sıcaklığına soğur. 32 °C' de ısı kaybetme işlemi durur [28]. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesi Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 3 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak katın AN'ın ısı kapasitesi

Depo içerisinde, 32 °C olan geçiş bölgesinde (IV→III→IV) amonyum nitratın tekrarlanan çevrimleri boyunca partiküllerin hacminde %3,6' lık bir büyüme meydana gelir. Birçok çevrim boyunca, amonyum nitrat prilleri hacmen büyür ve sonunda ince bir toz haline dönüşür. Torbalar içerisindeki genleşme, torbaları parçalayabilir. Granül yada pril halindeki taneciklerin yüzeyinde oluşan çatlaklar herhangi doymuş bir çözeltiyi absorbe edebilir. Bu durum kekleşmeye neden olur. Amonyum nitrat çok güçlü bir nem çekicidir. Bu nedenle, depolama esnasında kristal yüzeyinden havaya doymuş çözeltisinin transferi, geri kristallenme olgusunu ortaya çıkarır ve bu durum amonyum nitratın özelliğini kaybetmesine neden olur (Şekil 4. 4) [28].



Şekil 4. 4 Termal çevrim öncesi (solda) ve sonrası (sağda) AN'ın SEM görüntüleri

Gübre amaçlı kullanılan amonyum nitratı ortam şartlarından korumak için, partikül yüzeyine yağ – amin karışımı gibi şartlandırıcı kimyasalları ve kalsiyumkarbonat gibi kekleşme önleyici toz ilavesi yapılır. Ancak bu kaplama yağları, termal değişimin neden olduğu tozlaşmayı artırabilmektedir.

Kekleşme sadece polimorfoz (çok şekilli) geçişlerin bir sonucu değildir. Çünkü kuru amonyum nitrat kekleşmez. Laurent kekleşme mekanizmasının iki şekilde açıklar:

- Suyun varlığının sebep olduğu kekleşme
- Sıcaklığa bağlı olarak kristal yapıdaki değişikliklerin neden olduğu kekleşme

Suyun varlığı nedeniyle kekleşmede doymuş çözelti, tanecik yüzeyinde geri kristallenir. Bu esnada kristal köprüler oluşur ve tanecikler birbirine yapışır. Proses içerisinde basınç, amonyum nitratın çözünürlüğünü azaltır. Ayrıca, depo içerisinde oluşan bir yığılma esnasında, taneciklerin barındırdığı rutubeti yığın içerisine homojen biçimde yaymak amacıyla ani bir basınç uygulaması, taneciklerin temas noktalarında kristallenmeye neden olur.

Sıcaklığa bağlı olarak kristal yapıdaki değişiklikler nedeniyle meydana gelen kekleşme, III numaralı faz → IV numaralı faz geçişi, çözünme - geri kristallenme prosesi esnasında olabilir. Tanecikler arasında kristal köprüleri ancak böyle oluşur. II numaralı faz →III numaralı faz ve ya III numaralı faz → IV numaralı faz geçişleri, geçiş sıcaklığının altına soğutulsa bile tamamlanması gerekmez. Laurent'e göre, amonyum nitrat 32,3 °C nin altına 5 °C' lik kademelerle soğutulduğunda, tamamen dönüşüm için en az 30 dakikaya

ihtiyacı vardır. Faz geçişi, bu yüzden depo sürecinde gerçekleşebilir. Bu şekilde ısının açığa çıkması, kütlenin sıcaklığını artırmaktadır [28].

4.10 Amonyum Nitratın Termal Stabilitesi

Amonyum nitratın üretim prosesinin taneciklendirme kademesinde sıcaklık, 175 °C ile 100 °C aralığında değişkenlik göstermektedir. Bu aralıkta amonyum nitrat birçok faz değişimi göstermektedir. Bu faz değişimleri, depolama şartlarına göre 32 °C 'ye kadar amonyum nitrat yığını içerisinde reaksiyonların devam etmesini sağlayabilir. Bu tozlaşma problemi için tetikleyici olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, amonyum nitratın faz değişimlerine karşı termal stabilitenin sağlanması gerekmektedir.

4.11 Termal Stabilite için Değişkenler

Isısal değişimler için, amonyum nitrat partiküllerinin göstereceği iyi bir direnç, amonyum nitratın kalitesini, nakliye ve depolama açısından önemli ölçüde düzeltecektir. Ortam sıcaklığı 32 °C' ye yakın olduğu ya da torbalar gün ışığına maruz bırakıldığı şartlarda, 32,3 °C' de meydana gelebilecek bir faz geçişi, ürün için zararlı olabilir. Bu amaç için, endüstriyel tesislerde laboratuar fırını kullanılarak çeşitli testler yapılmaktadır. Isı değişimlerine karşı stabilite, birçok parametre ile karakterize edilebilir. Ayrıca birçok ısısal değişimden sonra kalite için, kriterlerin nicel olarak belirlenmesi ile stabilite değerlendirmesi yapılabilir.

Bu ölçümler, yoğunluk, kekleşme, sertlik, porozite, tozlaşma, gevreklik testleri ile yapılablir. Kalite problemini çözmek ve ürün güvenliği sağlamak için ihtiyaç duyulan fiziksel özelliklerin minimum değerleri, bir standart dahilinde belirlenir. Bu testler, aynı zamanda termal stabiliteyi düzeltmek için kimyasal seçiminde de kullanılabilir [28].

4.12 Termal Çevrim

Termal çevrim, faz geçişi esnasında sıcaklığın düşürülüp yükseltilmesi yöntemi ile amonyum nitrat ürününe uygulanır. En önemli geçiş, 32,3 °C de gözlenmiştir. Ürün, tozlaşma, kekleşme ya da çatlama olmadan ısısal değişim sürecine dayanabiliyorsa, depolama sürecinde herhangi bir bozulma süreci meydana gelmeksizin kalabilir.

Çatlakların oluşumu, amonyum nitratın güvenlik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir.

Termal çevrim üzerinde çalışılırken, havanın bağıl neminin dikkate alınması gerekmektedir. Çünkü amonyum nitrat ısısal çevrim boyunca havanın nemini absorbe edecektir. Sıcaklık artarken, nemin çok küçük bir miktarı soğutma esnasında, kristallerin aralarındaki boşluklarda birikir. Çözelti ise, kapiler kuvvetler tarafından düzenlenir. Nem birikmesi, faz geçisinde katalitik bir role sahiptir. Erimiş amonyum nitratın bir faz içerisinde çöktüğü zaman katı fazının oluşup oluşmadığı bilinmemektedir. Yüksek çözünürlük sıcaklığında iki farklı faz içerisinde eriyip çökme yapması durumunda kekleşme olgusu meydana gelmektedir.

Isısal değişimler, depolama periyodu, depolama metodu, iklim şartlarına bağlı olarak tolere edilebilir. Ancak ısı değişimleri, faz dönüşümleri açısından 2 farklı ortamdan fazla değişmemelidir [28].

4.13 Stabilite Parametrelerinin Belirlenmesi

Ürünler, tipik olarak kapalı bir ortamda ve iklimlendirilmiş bir ortamda muhafaza edilir. Isıtma ve ya soğutma yapılırken, ortam sıcaklığı kontrol edilmelidir. Tipik olarak bu ortam sıcaklığı 20 °C ile 50 °C arasında olmalıdır. Isıtma ve soğutma esnasında, tanecik sıcaklığının faz geçişi sıcaklığında, nasıl stabilize edileceği gözlenebilir.

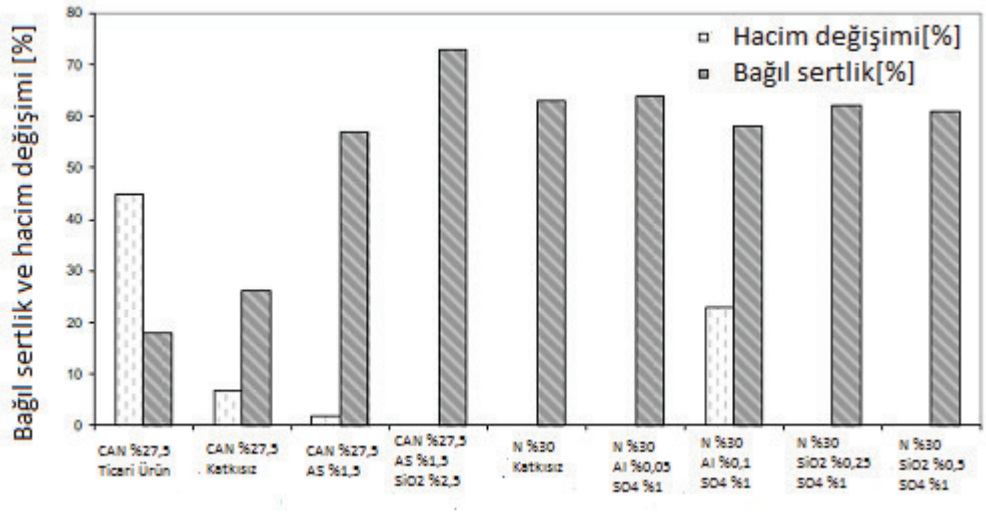
Stabiliteyi değerlendirmek için temel olarak hacimsel genleşme kullanılabilir. Her termal çevrim, hacim içerisinde bir değişikliğe neden olur. Termal stabilitenin değerlendirilmesinde mümkün parametreler şu şekilde ifade edilebilir;

- Hacimsel değişimi(%)
- Kırılma dayanımındaki değişim (N)
- Tozlaşmanın meydana gelmesi (mg/kg)
- Gevreklik
- Yoğunluk değişimleri (kg/dm3)
- Yağ absorpsiyonu olarak ölçülen porozite (%)

- Isısal çevrim sayısı
- Patlayıcılık

Faktörlerin her biri için, bağıl bir ölçüm olarak aşağıdaki eşitlik kullanılabilir:

Bağıl sertlik: kırılma dayanımı öncesi(üretim sonrası) – kırılma dayanımı(depolama sonra)/kırılma dayanımı öncesi(üretim sonrası)×100



Şekil 4. 5 % 30 ve % 27,5 Azot içerikli AN'ın sertlik ve hacim genleşmesi (% 30 Azot içerikli (% 86) AN ve % 27,5 Azot içerikli (% 79) AN için farklı katkı maddeleri ile 5 termal çevrimden sonra sertlik ve hacim genleşmesi)

Şekil 4.5'de farklı ilavelerle üretilmiş olan % 27,5 ve % 30 azot içerikli CAN gübresinin stabilizasyonu gösterilmektedir. Hacim genleşmesi açısından iyi bir stabizasyon elde edildiği halde, kimyasal katkılar açısından sertlik ölçümleri farklılık göstermiştir. %27,5 azot içerikli CAN gübresi içerisinde, bağıl hacim değişimi %45 iken, bağıl sertlik %20' den daha azdır. Amonyum sülfat ya da silisyum dioksit ilavesi, sertliği iyileştirmiştir ve herhangi bir hacim değişimi meydana gelmemiştir. Benzer gözlemler, %30 azot içerikli CAN gübresinde de meydana gelmiştir. Her iki üründe de kalsit, dolgu materyali olarak kullanılmıştır.

Test sonuçları, ürünün kalite performansını tahmin etmeye yarar. Zayıf stabilite, depolama sırasında önemli güvenlik zafiyetleri ortaya çıkarır. Amonyum nitratın çözelti yoğunluğunun 0,8 kg/dm^3 den aşağı düşmesi, amonyum nitratın güvenlik riskini artırmaktadır [28].

4.14 Kimyasal Katkılar ile Sağlanan Stabilite

Amonyum nitrat taneciklerinin bozunmasının birincil nedeni, III→IV faz geçişinin neden olduğu hacimsel değişikliklerdir. IV fazının varlığını engellemek için, bu fazın meydana geldiği sıcaklık aralığını korumak amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Taneciklendirme öncesi, şartlandırma kimyasalının ilavesi ve kurutma prosesi, IV numaralı fazın oluşmaması için önemlidir. Şartlandırma kimyasalı olarak kullanılan anyon grupları, sülfat ve fosfat grupları, katyon grupları olarak da potasyum, kalsiyum ile magnezyum tuzları ve besleyici kimyasal olarak da farklı silikat grupları kullanılmaktadır. Bir çok patentli kimyasal mevcut olduğu halde, tam anlamıyla stabilizasyonu sağlamış bir kimyasal henüz bulunamamıştır. Bazı patentler, amonyum nitratın güvenlik zaafiyetlerini önemli ölçüde azaltan siyanür ve bakır tuzları gibi komponentlerinin ilavesi ile ilişkilidir [28].

4.15 Katkı Kimyasalı Seçiminde Tehlikeli Karakteristikler

Amonyum nitrat kuvvetli bir oksitleyicidir. Kirlilikler, amonyum nitratın patlama riskini artırabilir. Organik kimyasallar, amonyum nitratı genellikle daha patlayıcı yapmaktadır. Klorür, krom, bakır, kobalt ve nikel gibi inorganik kimyasallar ile daha patlayıcı hale getirilebilir. Elementel sülfür, klorat, kromat, nitrit, permanganat gibi indirgeme kimyasalları ise sakınılması gereken kimyasallardır.

Amonyum nitrat kendi kendine yanmaz. Fakat yağ, parafin gibi diğer yanıcı maddeler ile temas ettiğinde yangın riski artar. Havanın yokluğunda bile, yangın riski vardır. Amonyum nitratın bulunduğu yangınlar, toksik azot oksitler ve amonyak açığa çıkarırlar [28].

Amonyum nitrat çözeltisi, asidik özellikte olup stabilitesi azalır. Bu şekilde, bozunma ve patlama olasılığı da artar. Amonyum nitrat çözeltisinin pH'ı, prosesin güvenlik işletme şartları ile düzenlenmektedir. Özellikle düşük pH şartlarından kaçınılmaktadır.

4.16 Katkı Kimyasalı Seçiminde Yasal Düzenlemeler

Avrupa birliğinde azotlu gübreler ile ilgili düzenlemeler, çoğunlukla bir Avrupa Komisyonu (EC) gübresi olarak etiketlenmiş amonyum nitratın kalitesi için

gereksinimleri içermektedir. Ürün aşağıdaki spesifikasyonların tamamını kapsamak zorundadır;

- Isınma karşı amonyum nitratın patlama riskini artıran kimyasal ilavelerin kullanılmaması
- Amonyum nitrat partiküllerinin gözenekliliği, 25 °C'den 50 °C'ye meydana gelen bir ısı çevriminde, ağırlığından %4'ten fazla kayıp meydana gelecek şekilde olmamalıdır.
- Yanabilen materyal olarak; %31,5 Azot içeren ürün toplam içeriğinde %0,2'den az; % 28 ve %31,5 azot içeren ürünün toplam içeriğinden % 0,4 daha az olmalıdır.
- % 10'luk amonyum nitrat çözeltisinin pH'ı 4,5'ten büyük olmalıdır.
- Tanecik boyutu olarak toplam ağırlığın %3'ü 0,5 mm'yi, %5'i ise 1,0 mm'nin altında olmamalıdır.
- Klorür konsantrasyonu en fazla %0,02 olmalıdır.
- Ağır metaller, amonyum nitrat üretim sürecinde eklenmemelidir. Örneğin bakır içeriği, 10 ppm'i geçmemelidir.
- Üretilen amonyum nitrat patlama testinden muhakkak geçirilmelidir.

Resmi bir Avrupa Birliği gübresi olan amonyum nitrat, 1 ton' u aşmayan paketlerde tüketiciye sunulabilir. Yukarda bahsedildiği şekilde, Avrupa Birliği gereksinimlerinin sağlanması, tüketici için amonyum nitratın güvenli biçimde kullanılmasını sağlamaktadır. Üretici, spesifik limitlerde uygun olan bir yöntem seçmek durumundadır ve belirlenen limitlerde, hammaddeyi kontrollü biçimde kullanmak durumundadır. Bu koşullar, son ürüne son şeklini veren antikek ve şartlandırma kimyasallarının uygulanması için de geçerlidir [28].

4.17 Amonyum Nitratın Transferi Esnasında Gereklilikler

Transfer düzenlemeleri, tehlikeli madde modeli düzenlemelerinin transferi üzerine Birleşmiş Milletler tavsiyesine göre yapılmaktadır:

- Konsantrasyonu % 90'ın üzerinde olan amonyum nitrat çözeltisinin organik madde içeriği, %0,2'den az olmalıdır.
- Konsantrasyonu %80 ile % 90 arasında bulunan amonyum nitrat çözeltisi, proses şekline göre, kalsiyum karbonat, dolomit ve ya kalsiyum sülfat ile muamele edilebilir. Böyle bir durumda, amonyum nitrat üretim proses için ilave edilen organik madde içeriği % 0,4' ü geçmemelidir.
- Amonyum nitrat gibi diğer azotlu gübrelerde minimum % 45 konsatrasyona kadar % 0,4 organik madde ile muamele edilebilir.

Pratikte, reaksiyona girmeyen amonyum nitrat, amonyum nitratın tehlikeli özelliklerini sınırlamak anlamına gelmektedir. Gübre endüstrisindeki ortak uygulama, magnezyum nitrat, alüminyum sülfat ve amonyum sülfat gibi katkılar, kekleşme davranışı, termal stabilite ve diğer fiziksel özellikleri iyileştirmek için %5 civarında ilave edilebilir. Kimyasal katkıların inert özelliklerinin belirlenebilmesi, IMO/EC detonasyon testleri referans alınarak yapılmaktadır [28].

BÖLÜM 5

AMONYUM NİTRATIN ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE PATENTLİ PROSESLER

Azotlu gübrelerde kekleşme problemi ile ilgili günümüze değin çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmaların neredeyse tamamında, sorunun kesin çözümüne ulaşılamamıştır. Yapılan araştırmalarda kullanılan kompozisyonların yapısına bakıldığında birbirine benzer yapıları olduğu görülmektedir.

Iwasaki ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat çözeltisinin tozlaşma probleminin engellenmesi için 6-10 karbon atomu içeren alkil sülfat tuzu, 6-10 karbonlu α-olefinsülfonat, 6-10 karbonlu alkilsülfonat, 4-8 karbonlu alkil grupları içeren alkilbenzen sülfonatın sulu çözeltilerinin oluşturduğu suda çözünmeyen sentetik polimerik bir karışım, hazırlanan çözelti % 1 - % 50 (ağırlıkça) oranında sprey edilerek gübre yüzeyine uygulanmıştır [29]. Organik kimyasalların gübre partikül yüzeyindeki olumlu etkilerinin fark edilmesi üzerine, alifatik karboksilik asitlerin sodyum tuzları, gübre yüzeyine uygulanmış ve bu şekilde, gübrenin tozlaşma özelliklerinin iyileştirildiği tespit edilmiştir [30].

Gübre taneciklerinin kaplanarak yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine, Goethais Rafsel tarafından yapılan çalışmada, %5-30 amin ve fosforik asit esterleri, %25-70 oranında mineral yağları, % 10-50 oranında kristalleşmiş parafinler, % 5-25 oranında mikrokristalin parafin wax örnekleri kullanılarak soruna çözüm aranmıştır [31].

Kekleşme önleyici kimyasal denemesi Rosenblom tarafından, inorganik toz, wax ve katyonik aminler ve yağ asitlerinin karışımı kullanılarak yapılmıştır [32]. Bu çalışmada kullanılan karışım içerisinde yağ asitlerinin aminlere oranı, 80:20 ile 30:70 aralığında olabilmektedir. Bu şekilde, elde edilen kaplama katkı kimyasalının azotlu gübre

yüzeyine etkisi, taneciklendirme prosesinde kendini göstermekte, tozlaşma kabiliyeti düşük, akışkan özellikte amonyum nitrat tanecikleri elde edilmektedir. Bahsedilen karışım, yapılan araştırmada, ortalama 80 °C lik bir kurutma sıcaklığında uygulanmıştır.

Gübre yüzeyinin kaplama yöntemi ile korunması, araştırmacıların çoğunlukla üzerinde durdukları bir konudur. Kaplama kimyasalları bu çalışmaların tümünde yüzeye püskürtülerek uygulanmaktadır. Hero ve arkadaşları, kaplama kimyasallarının gübrenin taşınması esnasında su kaybını engellediği sonucuna ulaşmışlardır [33]. Gübrenin yüzey özelliklerini iyileştiren kaplama kimyasallarına bir diğer örnek olarak %50 çapraz bağlı lipid ve % 0,2 doymamış lipid karışımı verilebilir [34]. Gübre partikül yüzeyine püskürtme yöntemi ile verilen bu karışımın viskozitesinin 20 °C 'de 110-180 mPa.s aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Amonyum nitrat gübresinin tozlaşma sorunu üzerine yapılan bir diğer çalışma, Pettersen tarafından yapılmıştır. Bu çalışma da, benzer biçimde toz oluşumunu ve nitrat içerikli gübrenin nem çekme özelliğini azaltmak için şartlandırma kimyasalı üzerinedir. Şartlandırma kimyasalı ağırlıkça, %10-60 wax, %30-90 yağ, %0,3-10 yüksek molekül ağırlıklı viskoelastik elastomer (molekül ağırlığı 30.000-5.000.000 g/mol) içeriğindedir. Tercih edilen elastomer, ortalama 40.000.000-1.300.000 molekül ağılklı poliizobütilendir [35].

Tozlaşma sorunun çözmek üzere, Erik Bijpost ve arkadaşlarının çalışması ise, gübre materyaline, akışkanlık özelliği kazandırmak için çalışılan kimyasal ile ilgilidir. Proseste, granüller 0-2000 °C'de karıştırılır. Bu keşifte kullanılan şartlandırma ajanı, harici bir katkı malzemesi olarak prosese dahil edilmektedir. İlave edilen katkların bileşenleri, proses şartlarına göre bir polar çözücüde çözünebilir. Bu polar çözücü, şartlandırma kimyasalı ilave edildikten sonra, ortamdan uzaklaştırılabilir. Elde edilen kimyasal katkı maddesi, azot içeren materyalin besin değerini korumaya yaramaktadır. Erik Bijpost araştırma grubu, kekleşme için çalışılan kimyasala, bir alkil çözeltisi ve ya polialkilen amin bileşiği ilave edilerek zenginleştirilebileceğini rapor etmişlerdir. Granülün nem içeriğini azaltmak için, tercihen polioksietilen içeren organik bir bileşik ilave edilebilir [36].

Azotlu gübrelerin tozlaşması üzerine endüstride uygulanan çalışmalardan biri de Tamie Nasu ve arkadaşlarının üzerinde çalıştıkları şelat içeren bir gübre çözeltisidir. Gübre çözeltisi içerisinde şelat çözeltisi % 0,01 - 4 oranında bulunmaktadır. Bu çözelti, % 1 - 5 oranında oksikarboksilik asit, % 2 - 8 oranında potasyum elementi, % 0,1 - 1 azotlu bileşik ve % 0,01 - 2 oranında fosfor elementi içerir ve bu çözeltinin pH'ı, su ile karıştırıldığında 6,0 - 7,5 dolayındadır. Gübre çözeltisi ile birlikte, bitki ortamına verilen şelat çözelti içeriği, ortama elektrofilik bileşikler ve nükleofilik peroksidaz sağlamaktadır [37].

Kekleşme probleminin çözümü için üretilen kimyasal kompozisyonların yanısıra, farklı yöntemler de geliştirilmiştir. Böyle bir çalışma, Paul Niehues tarafından yapılmış ve Paul Niehues'in düşük nem absorpsiyon kapasitesine sahip üre üretmek için kullandığı metodda, bir üre granülatörü ve bu granülatörü için üre-amonyum tuzunu sprey haline getiren çok delikli bir besleme sistemi mevcuttur. Bu proseste, üre-amonyum tuzu, üre granülatörüne püskürtülür ve parçalanarak taneciklendirilmesi sağlanır. Burada tozlaşma için gübrenin kimyasal içeriğindeki üre ve amonyu tuzu oranı, % 4-20, su içeriği, %1-5 oranında olduğu saptanmıştır [38]. Toshio Fujita ve arkadaşları tarafından önerilen bir diğer çalışmada, toprak mikroorganizmaları tarafından parçalanabilir bir kaplama materyali ile kaplanan granüler bir gübre üzerine çalışılmıştır. Bu kaplama materyali, 3-hidroksi-3 alkil propiyonik asit içeren bir polimer olup, proses şartlarına göre ortama düşük molekül ağırlıklı materyal, inorganik ve ya organik toz, 3-hidroksi-3 alkil propiyonik asit içeren organik bir çözücü ilavesi de yapılabileceği öngörülmüştür. Tüm bu karışımı ihtiva eden gübre eriyiği, bir püskürtme yöntemi ile kendisine zıt bir hava akımına maruz bırakılarak uygulanmış, burada öncelikle içeriğindeki solventin uzaklaştırılması ve kurutulması sağlandığı rapor edilmiştir [39].

Stanislus maritnus ve arkadaşlarının çalışmasında ise termal olarak stabil olan % 1,5 nem ve % 0,2-1 magnezyum nitrat içerikli yüksek yoğunluklu amonyum nitrat içeren tanecikler, kristallenme noktasının 5 °C üzerinde prillendirme kulesinde sprey edilmiş ve sonrasında 90-120 °C sıcaklığında iken akışkan yataklı kurutucuda soğutulmuştur. Elde edilen ürünün, oldukça stabil, dayanımlı, yüksek yoğunluklu, düşük nem içerikli ve düşük kekleşme eğilimine sahip olduğu bildirilmiştir [40]. Azotlu gübrelerin tozlaşmasına dair bir diğer çalışma, Heiki Hero ve arkadaşları tarafından yapılmıştır.

Heiki Hero ve arkadaşlarının önerisi, kaplanmış gübre taneciklerinin üretim yöntemi ile ilgilidir. Yağ içerikli bir sıvı ve jel kıvamındaki materyal ile çözelti hazırlanır. Ve yüksek sıcaklıkta sprey edilerek, bahsedilen jel tabakasının katılaşması sağlanır. Elde edilen ürünün fiziksel özellikleri, gübrenin hareketi esnasında nem çekme özelliğini değiştirmektedir [41]. Azot içerikli gübrelerin kekleşme kabiliyetini azaltmak için üzerinde çalışılan bir diğer keşif, John Prince Alfred tarafından yapılmıştır. Bu çalışmaya göre, kekleşme kabiliyetini azaltmak için fosfat kayası, kalsiyum karbonat, talk, asbest ve grafit gibi materyaller, prillendirilmiş gübre tanecikleri ile muamele edilir [42]. Bir diğer azotlu gübre üzerine çalışma Lawrence Charles Kiddell tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, azotlu gübre, amonyaklı üçlü süper fosfat şeklinde hazırlanmıştır [43]. Kekleşme sorununa direnç göstemesi amacıyla amonyum nitrat eriyiği içerisine eklenen bir diğer kimyasal, Yee ve arkadaşları tarafından çalışılan sodyum klorür ve ya bunu alternatifi olarak kullandıkları, sodyum bromürdür. Bunun yanında potasyum klorür, potasyum nitrat, magnezyum klorür, magnezyum sülfatta küçük miktarlarda ilave edildiği zaman, kekleşme probleminin çözümüne katkıda bulunduğu tespit edilmiştir [44].

Gübre yüzeyinin kaplanması ile kekleşme problemini engellemeye yönelik bir diğer çalışma, yüzeyde organofilik bir tabaka oluşturarak yüzeyin hidrofobik davranmasını sağlamaktır. Böyle bir çalışma, Mertom tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 10 karbonlu amin, bentonit oluşturacak biçimde, gübre yüzeyine püskürtülmektedir [45]. Lloyd ve arkadaşları tarafından yapılan sertleşme probleminin çözümü üzerine çalışmada, alkali metal sitrat, alkali metal ortofosfat, klorür tuzları ve gliserin ile azotlu gübrelerin sertleşmesinde azalma görülmüştür [46]. Amonyum nitratın tozlaşma problemini azaltmak için yapılan çalışmalardan biri de yüzeyin bakır oksit tabakası ile kaplanmasıdır. Burada amonyum nitrat partiküllerine uygulanan bakır oksit miktarı % 0,2 - 5 aralığındadır. Yüzeyi bakır oksit ile kaplanan amonyum nitratın, atmosferik nemde serbest akışkanlık ozelliğini kaybetmediği ve iyi bir depolama stabitesi kazandığı tespit edilmiştir. Bu çalışma Marti Jr Paul O tarafından yapılmıştır [47]. Tozlaşma probleminin çözümü için, alternatif birçok materyal üzerine çalışılmış ve önemli sonuçlar elde edilmiştir. Taneciklendirilmiş amonyum nitrat partiküllerine kalsiyum silikat püskütülmesi sonucunda önemli tespitler elde edilmiştir. Bryant Louis D

tarafından yapılan böyle bir çalışma, gübrenin sertleşme özellikleri üzerine yapılan önemli denemelerden biri olarak gösterilebilir [48]. Diğer yandan sodyum alkil aril sülfonat çözeltisi ile muamele edilen amonyum nitratın depolama sürecindeki nem çekme özeliklerinde önemli ölçüde iyileşme sağlandığı kaydedilmiştir. Böyle bir çalışma, Beaumont Thompson Joshua tarafından yapılmıştır [49]. Sertleşme probleminin çözümü için bir diğer çalışma , Guth Eugene D tarafından yapılan kalsiyum, magnezyum, alüminyum nitrür gibi metal nitrürlerin amonyum nitrat üzerindeki etkisidir. % 0,5 - 5,0 oranında, amonyum nitrat eriyiğine ilave edilen metal nitrürler, gübre taneciklerinin nem çekme özelliğinde önemli derecede iyileşme sağlamıştır [50]. Depolama kararlılığını iyileştirmek için Van C Vives tarafından yapılan çalışmada amonyum nitrat gübre çözeltisine, %2 oranında sodyum fosfat ve %8 oranında alkil aril sülfonat ilavesi yapılarak, sorunun çözümü aranmıştır [51]. Diğer yandan, Reusser Robert E ve Vives Van C tarafından magnezyum sülfat'ın amonyum nitratın depolama özellikleri üzerine yaptığı iyileştirme etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada amonyum nitrat çözeltisi üzerine % 0,75 - 3 oranında magnezyum sülfat ilavesi yapılmıştır [52]. Aynı şekilde, Victor A Renner tarafından yapılan çalışmada amonyum nitrat çözeltisine, pH değeri 7 - 9,5 olacak şekilde ilave edilen üre-formaldehid (13:1), sertleşme problemi üzerine önemli bir iyileştirme sağladığı tespit edilmiştir [53]. Üre-formaldehitin gübre çözeltisi üzerine etkisini çalışan bir başka araştırmacı grubu, Ferdinand Weinrotter, Kurt Allgeuer'dir. Araştırmacılara göre, proses çözeltisine ilave edilecek, üre ve amonyak oranı, pH: 4,5 olacak şekilde ilave edilmelidir [54]. Organik kimyasalların, gübre üretim prosesinde ki olumlu etkisi, birçok araştırmacıya yol göstermiştir. Bunlardan birinde, Hillyer John C, Vives Van C, Wilson Joseph F ve arkadaşları tarafından sodyum alkil benzen sülfonik asidin, taneciklendirilmiş amonyum nitrat üzerine püskürtülmesi sonucunda depolama şartlarının iyileştirildiği tespit edilmiştir [55].

John C Hayes tarafından yapılan çalışmada, hidroflorik asit ve vermikülitin, amonyum nitrat çözelti ortamına ilave edilmesi, amonyum nitratın sertleşme özelliğini önemli ölçüde iyileştiridiği tespit edilmiştir [56]. Homer A. Smith tarafından yapılan çalışmada, daha önce farklı kompozisyonlarda çalışılmış olan atapulgite kili ve kolloidal yapıdaki sepiolit kili karışımının çözelti ortamına seyreltme amaçlı ilavesi, sertleşme özellikleri

üzerine oldukça önemli iyileştirme sağladığı tespit edilmiştir [57]. Amonyum nitrat gübresinin sertleşme özelliğini iyileştirmek için çeşitli yerel kil örnekleri üzerinde ise, Kuzey Amerika'da Atapulgite bölgesinde bulunan ve bu yöreye özgü ismi ile bilinen atapulgite kili ile amonyum nitrat taneciklerinin muamele edilmesi sonucu, gübre taneciklerinin nem çekme özelliği önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Bu proseste, amonyum nitratın seyreltilmesi öncesi atapulgite kilinin öğütülmüş tanecik boyutu, 5 - 15 mikronmetre boyutunda olması, prosesin gereklerinden biridir [57].

Organik kimyasal denemelerinde başarı sağlanması üzerine, gübre partikül yüzeyinin stiren ile kaplanması yoluna gidilmiştir. Moody Wilson Wilbert tarafından yapılan bu çalışmada, taneciklendirilmiş amonyum nitrat partikül yüzeyinin stiren ile kaplanması durumunda, nem çekme özelliklerinin iyileştirildiği tespit edilmiştir [58]. Baarson Robert E, Ohlsen Duane T tarafından yapılan çalışmada, hidrokorik asit, asetik asit ve 22 karbonlu alifatik hidrokarbon bileşiğinin kaplama kimyasalı olarak ilavesi, depolama özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamıştır [59]. Amonyum nitrat gübresinin sertleşme özelliğini iyileştirmek üzere Wilson Joseph F tarafından yapılan çalışmada, gübre tanecikleri üzerine, püskürtme yöntemi ile kaplama kimyasalı olarak alil arilsülfonik asit ve alümina ve silisyum oksit karışmı ilave edilmiştir. Bu karışımda, alkil aril sülfonik asit miktarı %80, SiO miktarı %14, Al_2O_3 içeriği % 6 olarak ifade edilmektedir [60]. Amonyum nitrat taneciklerinin organik kimyasallar ile muamele edilerek tozlaşma sorununa endüstriyel çözüm olarak öneri getiren bir başka araştırmacı grubu, Fred L Kelly, Charles E Waters'dır. Fred L Kelly, Charles E Waters tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat tanecikleri formaldehit ve polimetilol karışımı ile 1:20 oranında kaplanmıştır ve bu şekilde başarılı bir sertleşme sonucuna ulaşılmıştır. Kaplama çözeltisi şeklinde ortama ilave edilen formaldehit ve polimetilol çözeltisinin pH'ı 3-4 aralığında olması gerektiği ifade edilmiştir [61]. Amonyum nitratın depolama şartlarındaki bozunma kararlılığını iyileştirmek için Wilson Joseph F tarafından yapılan çalışmada ise, atapulgite kili ile sodyum alkil aril sülfonik asitin karışımının %5 oranında ilavesi, amonyum nitratın fiziksel özellikleri üzerine önemli ölçüde iyileştirme sağlamıştır [62]. Üre ve formaldehit gibi kimyasalların amonyum nitrat üretiminde, pH düzenleyerek asidik gübre üretmek gibi tozlaşmayı geciktirme gibi olumlu etkisi, farklı araştırmacılar tarafından değişik şekillerde çalışılmıştır. Victor A Renner tarafından

yapılan böyle bir çalışmada, amonyum nitrat çözeltisine, üre formaldehit karışımlarına benzer olarak pH düzenleyici olarak sülfürik, nitrik, fosforik, hidroklorik, hidrobromik, hidrofluorik, perklorik, kükürt, azot, fosfor, hidroiyodik, persülfürik, arsenik, arsenoz, borik, karbonik, selenik, formik, asetik, propiyonik, n-butirik, izobutirik, n-valerik, sülfobenzoik, monokloroasetik, dikloroasetik, oksalik, malonik, süksinik, akrilik, maleik, propionik, metil sülfonik, benzen sülfonik, trikloroasetik, metil arsonik ve 2,4 - diklorofenoksiasetik asit ilavesi denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [63]. Böyle bir çözeltinin pH 'ı, araştırmacı tarafından 3,0 - 5,5 olarak ifade edilmiştir. Sawyer Jr Edgar W, Smith Homer A, Wert Robert W, amonyum nitrat taneciklerinin % 1 oranında 16 karbonlu alifatik primer amin ve % 10 oranında kaolin içeren çözelti ile kaplanması durumunda, yüzey özelliklerinin iyileştirilebildiğini tespit etmişlerdir [64].

Organik kimyasalların kaplama yöntemi ile gübrenin fiziksel özellkilerine iyileştirici yönü keşfedikten sonra, amonyum nitrat üretim prosesinde seyreltme kimyasalı olarak kullanılan materyallerin, bu tür organik kimyasalları desteklediği anlaşılmıştır. Buna dair Sawyer Jr Edgar W, Smith Homer A, Wert Robert W tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat partikül yüzeyi, % 10 kaolin, % 90 oranında 18 karbonlu alifatik primer amin ile kaplanmıştır. Böylelikle, gübre yüzeyinin nem çekme özeliklerinde iyileşme görülmüştür [64]. Bu yönde yapılan bir diğer çalışmada, Louis I Hansen taneciklendirilmiş amonyum nitrat gübre yüzeyini % 2 oranında epiklorohidrin (epoksi reçinesi) ile kaplamıştır. Yine aynı araştırmacı, benzer şekilde gübre yüzeyini, aromatik di izosiyanat ve polialkilen glikol ilekaplayarak sonuca ulaşmıştır [65]. Yine böyle bir çalışma Steven G Belak, Robert H Campbell tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, üre gübresi yüzeyi, % 80 oranında parafin ve % 20 oranında aseton ile kaplanmıştır. % 80 - 90 nem oranına sahip depolama şartlarında, tozlaşma sorunu için 1 yıllık süre sonunda oldukça iyi sonuçlar alınmıştır [66]. Amonyum nitrat üretim prosesinde, tozlaşma sorunu zaman zaman organik kimyasal ilavesi yapılmaksızın asit çözeltisi ilavesi yapılarak giderilmeye çalışılmıştır. Bununlu ilgili bir çalışma, Robert W Hamilton, Wilbur A Mcpherson tarafından yapılan amonyum nitrat çözeltisine fosforik asit ilavesidir [67].

Azotlu gübrelerin yüksek nem çekme kapasitesi nedeniyle tozlaşmaya olan eğilimi, üretim prosesinde çeşitli kimyasal denemelerine konu olmaya devam etmektedir.

Gübre partikül yüzeyinin kaplanarak soruna çözüm aranması, araştırmacıların ve üreticilerin maliyetleri minimize etmek için üzerinde durdukları bir konudur. Wesley R Cherry, Earl W Malmberg tarafından yapılan çalışmada, gübre partikül yüzeyi, çeşitli parafin örnekleri ile kaplanmış, parafinin gübre yüzeyinde film tabakası oluşturma şekli ile ürün özelliklerinin iyileştirilmesi yoluna gidilmiştir [68]. Green Albert W tarafından yapılan çalışmada, bir başka azotlu gübre olan üre yüzeyi formaldehit ve kükürt karışımı ile muamele edilmiştir. Bu çalışmada, üre yüzeyine yapışan kükürtün, depolama özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği tespit edilmiştir [69]. Chapin Jr Judson K, Nichols Thomas H, Wise Andrew E tarafından yapılan çalışmada ise, amonyum nitrat taneciklerinin yüzeyini, vermikülit ((Mg, Ca)0,3(Mg, Fe, Al)$_3$(Al, Si)$_4$O$_{10}$·8H$_2$O) ve talk gibi materyaller ile kaplama denenmiş ve olumlu sonuç alınmıştır [70]. Jr Verne C Bidlack, Sr Verne C Bidlack tarafından yapılan çalışmada, tung yağı % 82 alfa eleostearik asit, %8,5 linoleik asit, %5,5 palmitik asit, %4 oleik asit karışımından oluşan tung yağı ile sülfür içeren karışım, kaplama kimyasalı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, gübrenin sertleşme özellikleri üzerine başarılı sonuçlar alınmıştır [71]. Literatürde endüstriyel ölçekte başarı ile gerçekleştirilen bir diğer çalışma, Feller Harold L tarafından önerilmiştir. Alüminyum sülfat ve kaolinin, partikül yüzeyini kaplamak üzere uygulandığı çalışmada, alüminyum sülfatın önerilen konsantrasyonu % 3 olarak belirtilmiştir [72]. Yüzeyin fiziksel özelliklerini düzenlemek ve iyileştirmek için kaplama kimyasalı olarak önerilen üre ve parafin üzerine bir başka çalışma, Robert H Campbell, William L Huntington tarafından yapılmıştır. Robert H Campbell, William L Huntington tarafından yapılan bu çalışmada, üre ve parafin karışımı oluşturmak süretiyle, ürün yüzeyi kaplanmış ve sertleşme özellikleri iyileştirilmiştir [73].

Tozlaşma probleminin önüne geçmek için çok çeşitli kimyasallar üzerine çalışılmıştır. Farklı gübre çeşitlerinin birbiri üzerine bu yönde önemli avantajları bulunmaktadır. Jones Daniel John Howard, Sherrington Peter John tarafından yapılan çalışmada, gübrenin sertleşme problemini çözmek için, farklı gübrerin karıştırılarak yeni gübre oluşturulması yoluna gidilmiştir. Bu çalışmada, amonyum fosfat, monoamonyum fosfat ve diamonum fosfat gübreleri ile yeni bir çözelti ortamı oluşturulmuştur [74]. Bu konu ile ilgi bir diğer referans çalışma Burns Walter L tarafından yapılmıştır.

Burns Walter L, tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat gübresi, sülfürik asit ve amonyak, amonyum sülfat ve amonyum bisülfat içeren karışımı ile muamele edildiğinde, gübrenin depolama özelliklerine iyileştirici etki yaptığı tespit edilmiştir [75]. Tozlaşma problemi ile ilgili üzerinde çalışılan bir diğer kimyasal çözelti ise sodyum lignin sülfonat, melas, glikoz içeren karışımıdır. Henry Nau Harold tarafından yapılan çalışmada, gübre yüzeyi, sodyum lignin sülfonat, melas, glikoz içeren karışım ile kaplanmıştır. Bu çözelti ile muamelenin sonucunda, gübrenin fiziksel özellikliklerinde önemli derecede iyileşme sağlandığı tespit edilmiştir [76]. Aynı şekilde, Frump John A, Goodale Charles D tarafından yapılan çalışmada, magnezyum fosfat, kalsiyum fosfat ilavesi ile gübrenin sertşeme özelliklerini iyleştirme yoluna gidilmiştir [77]. Bu çalışmaya benzer olarak sodyum tuzu üzerine Forrest C Amstutz çalışmıştır. Forrest C Amstutz tarafından yapılan çalışmada, sodyum triklorasetat ilavesi ile amonyum nitratın sertleşme özelliği önemli ölçüde iyileştirilmiştir [78].

Amonyum nitrat, günümüz endüstrisinde en çok kullanıldığı biçimiyle, sülfat tuzları ile karışıtırılabilmektedir. Bununla ilgili, Srinivasan tarafından yapılan çalışmada amonyum nitrat ile bir diğer sülfat bileşiği olan langbenit ($K_2Mg_2(SO_4)_3$) karıştırılıp prillendirildiği durumda sertleşme sorunu için alternatif bir çözüm sunulmuştur [79]. Sydney Atkin, Lucien H Cook tarafından yapılan çalışmada ise, üre formaldehit üretim prosesi ile üretilen gübre içerisine amonyum hidroksit, sodyum hidroksit, sodyum karbonat, potasyum hidroksit, potasyum karbonat, kalsiyum hidroksit ilave edildiğinde, tozlaşma problemi için önemli sonuçlar elde edilmiştir [80]. Konuya dair Adams Ben E, Lawhon William H, Phillips Ira B tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat üretim prosesine, langbenit tozu, pamuk tohumu ve potasyum sülfat karışımı dahil edilmiş ve sertleşme sorununa önemli derecede etki ettiği sonucuna ulaşılmıştır [81]. Alertsen Aage J tarafından yapılan çalışmada ise, silikon dioksitin amonyum nitratın üretiminde fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli rol oynadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmada, kullanılan silikon dioksit miktarı, 1 kilogram gübre ye 5-50 gr arasındadır [82]. Arai Haruhiko, Maruta Iwao, Murata Moriyasu tarafından yapılan çalışmada gübre çözeltisi, polivinil asetat polimeri, polivinil asetaller, kısmen sabunlaştırılmış polivinil asetat, kısmen asetilatlı polivinil alkol, poliakrilik asit esterleri ve bir alifatik sulu solüsyonu ve bir topaklanmayı önleyici madde ile muamele edilmiştir. Ancak bu

proseste, reaksiyon ortamına ilave edilen kimyasalların kolay bulunma sorunu ve maliyet problemi, tozlaşma problemi konusunda her ne kadar uzun dönemde sağlıklı sonuç alınsa da, üreticileri alternatif çözüm arayışına yönlendirmiştir [83].

Reaksiyon ortamına ilave edilen dahili kimyasallar ile çözüme ulaşmak amacıyla John Drake, Frederick John Harris, James Jack, David Crompton Thompson, tarafından yapılan çalışmada amonyum nitratın tozlaşma problemi, çözelti içerisine ilave edilen kalsiyum karbonat, anhidrit, cüruf, kireç taşı tozu, kaya fosfat materyalleri ile giderilmesi amaçlanmıştır [84].

Chance Joe I, Griesheimer George T tarafından yapılan çalışmada ise amonyum nitrat partikül yüzeyi %0,5 oranında polietilen ya da polipropilen glikol monoeteri ile kaplanarak sorunun çözümü üzerine çalışılmıştır [85]. Bir başka benzer çalışma, Joseph T Dilday tarafından yapılmıştır. Joseph T Dilday tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat gübre yüzeyi mineral yağ ve kalsiyum lignosülfonat ile kaplanmıştır [86]. Amonyum nitrat yüzeyinin kaplanması ile ilgili kimyasallar, yukarıda bahsedilen kimyasallar ile sınırlı değildir. H Hecht, H Schwandt tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat gübre yüzeyi, jelâtin ve-alfa-metil polivinil propiyonat ve bütadien akrilonitril karışımı ile kaplanmıştır [87]. Blackmore tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat eriyiği içerisine amonyum sülfat ve lignosülfonat tuzunun ilavesi ile nem çekme özelliği önemli ölçüde iyileştirilmiştir [88]. G Hawkes, C Hodgson, M Reed, W Toland tarafından yapılan çalışmada, taneciklendirilmiş amonyum nitrat yüzeyi hidroksi-alüminyum polimerleri ile kaplandığı durumda sağlılklı sonuçlar alındığı bildirilmiştir [89]. Francis William Anthony Sutton, amonyum nitrat çözeltisine kaolin ve kil materyalini ilave etmiş, bu şekilde amonyum nitrat taneciklerinin depolama sürecinde daha uzun süre dayanabildiklerini tespit etmişlerdir [90]. Habasko Werner, Syrovatka Rudolf tarafından yapılan çalışmada, gübre çözeltisine kaplama amacıyla ilave edilen katyonik alifatik amin ile karboksilik asit, gübrenin nem çekme özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği tespit edilmiştir [91]. Walter Edmund Steinmetz tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat gübre çözeltisine ilave edilen potasyum bisülfat ve ince öğütülmüş fosfat taşı ile topaklanma engellenmiştir [92]. Heinrich Hahn, Hans Heumann, Manfred Schweppe tarafından yapılan çalışmada amonyum nitrat gübre çözeltisine, amonyum polifosfat ve ya potasyum polifosfat ilavesi ile tozlaşma problemi

büyük ölçüde giderilmiştir [93]. John J. Jasnosz tarafından yapılan çalışmada, 6 ila 26 arasında karbon ihtiva eden alken sülfonat tuzu ile magnezyum karbonat, kizelgur ve kil karışımının gübre taneciklerinin yapışma özellikleri üzerine etki ettiği anlaşılmıştır [94]. Ronald A. Penque tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat çözeltisine koyulan $MgNH_4PO_4$ ve $CaNH_4PO_4$ ile sertleşme sorununa çare aranmıştır [95]. Roger K. Forseen, David A. Hofacker tarafından yapılan çalışmada ise polietilen ile amonyum nitrat yüzeyi kaplanmıştır [96]. Harvey Maurice Goertz tarafından yapılan çalışmada, üre formaldehit ve herbisit ilavesi ile depolama özellikleri iyileştirilmiştir [97].

Jack Lee Smith, Charles Raymond Crowley, Roger Benton Humberger tarafından yapılan çalışmada, süperfosfat, üçlü süperfosfat, monokalsiyum fosfat, monoamonyum fosfat, diamonyum fosfat ve amonyum polifosfat karışımı, gübrenin fiziksel özelliklerini ve besin değerini iyileştirme amacıyla kullanılmıştır [98]. Joseph Grano, Jr. tarafından yapılan çalışmada polivinil alkol, polivinil ilavesi amonyum nitrat gübrenin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiştir [99]. Clive Hodgson tarafından yapılan çalışmada hidroksi - alüminyum klorür ilavesi, tozlaşma özellikleri üzerine etkili bir sonuç elde edilmesini sağlamıştır [100]. Karlheinz Koch, Wolfgang Rupilius tarafından yapılan çalışmada ise, çeşitli aminoalkol tuzlarının sertleşme özellikleri üzerine önemli sonuçlar elde edilmiştir [101].

Helmut Knorre, Joachim Fischer, Gerhard Pohl tarafından yapılan bir diğer çalışmada, amonyun nitrat çözeltsine eklenen demir siyanür ve hekzasiyanoferrat kimyasalları ile sertleşme problemi büyük ölçüde giderilmiş ancak bu kimyasalların toksik özellikleri sebebiyle, kullanım alanı bulamamıştır [102].

Bob L. Caldwell, Ronald B. Fletcher tarafından yapılan çalışmada, elemental sülfür, bentonit kilin gübre çözelti ortamına koyularak fiziksel özellikleri incelenmiştir [103]. Jean P. Kistler, Michel Guinot, gübre çözeltisi içerisine % 0,01 - 20 oranında alkilaril sülfonat ilavesi yaparak, tozlaşma özelliklerini iyileştirmiştir [104]. Tore Elstrom, Per F. Gustavsen, Olav Kjohl, amonyum nitratın depo içerisinde sıcaklıkla genleşerek çatlama özellikleri kontrol altına almak üzere, amonyum nitrat eriyiği içerisine % 0,01 - 1 oranında formaldehid ilave etmişlerdir [105]. Willy H. P. Van Hijfte, Rafael A. J. Goethals, Anton Niks, Gerardus F. vander Sijpt tarafından yapılan çalışmada, 12 ve 18 karbonlu alkin aminler kaplama malzemesi olarak gübrenin yüzeyine uygulanmıştır

[106]. Horst Michaud, Georg Rieder, Josef Seeholzer, amonyum nitrat gübre çözeltisine %10 disiyanamid ilavesi yaparak topaklanma sorununu gidermeye çalışılmışlardır [107]. Kenneth R. Watkins, Michael L. Bolind tarafından yapılan çalışmada, kalsiyum sülfat hemihidrat ve kalsiyum sülfat anhidrit ilavesi ile amonyum nitratın topaklanma sorununa çözüm aranmıştır [108]. William P. Moore, Jr., tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat çözeltisine monometilolfenol ilave edilerek amonyum nitrat taneciklerinin fiziksel özellikleri iyileştirilmiştir [109]. James B. Madsen, Daniel R. Brown amonyum nitrat çözeltisine potasyum sülfat ve potasyum nitrat ilave etmişlerdir. Bu çözelti sonucunda elde edilen gübre taneciklerinin %86 nem şartlarına kadar dayanabildiği tespit edilmiştir [110]. Margarete Grunert, Holger Tesmann, % 0,2' lik bir β-hidroksialkil-dietanolamin ilavesi ile, topaklanma sorununa çare aramışlardır [111]. Fredrik P. Glasser, Richard P. Gunawardane, amonyum nitrat çözeltisine hidroksiapatit ilavesi yaparak amonyum nitratın topaklanmasını engellediklerini bildirmişlerdir [112].

Johan W. Hoogendonk, Servatius J. Lucassen tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitratın sertleşme probleminin çözümü için potasyum klorür ile çalışılmıştır [113]. Alan D. James, Roy Senior tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat çözeltisinin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için fenol etoksilat ve dimetil amonyum bentonit ilavesi üzerine çalışılmıştır [114].

Amonyum nitrat partiküllerinin havanın nemini absorbe ederek, birbirine yapışma eğilimini güçlendirmesine karşılık, sorunun çözümüne dair silikat türevlerinin kullanılması önemli bir alternatif sağlamıştır. Sang H. Moon, Jae M. Park, Sung S. Suh tarafından yapılan böyle bir çalışmada, amonyum nitrat gübresinin topaklanma özellikleri, sodyum silikat, potasyum silikat, etil silikat gibi silikat türevleri ile iyileştirilmeye çalışılmıştır [115].

Metalik elementel yapıların oksit halindeki bileşikleri, gübre endüstrisinde besin değeri sağlaması açından da önemli bir yer teşkil etmektedir. Peter S. Backlund demir, çinko, manganez, molibden, bakır, bor, kobalt oksitleri ilave ederek besin değerini artırmak ve tozlaşma probleminin önüne geçmek istemiştir [116]. Amonyum nitratın yüzey özelliklerini iyileştirmek için aminosiloksan ile yapılan bir başka çalışma, Douglas P. Simms, Joseph M. Dobbs tarafından yapılmıştır [117]. Ancak aminosiloksanın prosese

uygulanablirlik açısından, yüksek maliyeti ve yüksek konsantrasyonda uygulanması uygulamada tercih edilmemesine neden olmuştur.

Yüzey özelliklerinin bozulması ile ilgili olarak, Willy H. P. Van Hijfte, Luc A. Vanmarcke tarafından yapılan çalışmada, magnezyum oksit ilave edilerek topaklanma sorunundaki azalma rapor edilmiştir [118].

Amonyum nitrat partikül yüzeyinin iyileştirilmesi için çeşitli metallerin oksitleri kullanılabilmektedir. Bununla ilgili bir örnek olarak Peter S. Backlund tarafından yapılan çalışma verilebilir. Peter S. Backlund, boron oksit, magnezyum oksit, kalsiyum oksit, manganez oksit, demir oksit, kobalt oksit, bakır oksit, çinko oksit, molibden oksit ile muamele ederek, gübrenin fiziksel özelliklerini iyileştirmeye çalışmıştır [119].

Fritz Lobitz tarafından yapılan çalışmada amonyum nitratın yüzey özelliklerini iyileştimek için disiyandiamid ($C_2H_4N_4$) katkısı denenmiştir [120]. Glenn M. Blouin, lignosülfonik asit ilavesinin amonyum nitratın fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilediği tespit etmiştir [121]. Remo Monaldi ve Raffaello Fortibuoni, amonyum nitratın fiziksel özellikleri üzerine potasyum klorür ve potasyum sülfat ilave ederek çalışmıştır. Amonyum nitratın yüksek nem çekme kapasitesini sınırlamayı böylelikle başarmış olan Remo Monaldi, Raffaello Fortibuoni, endüstriyel anlamda uygulanabilir bir çalışmaya imza atmışlardır [122]. Robert D. Sjogren tarafından yapılan çalışmada ise, amonyum nitrat çözeltisine alçı ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ilave edilmesi ile sertleşme sorunu üzerine çalışılmıştır [123].

Bir başka çalışma, Tetsuji Iwasaki tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, amonyum nitrat üzerine, oktanal ($C_8H_{16}O$), nonanal ($C_9H_{18}O$), 4-hidroksi nonanal($C_9H_{16}O_2$), dekanal($C_{10}H_{20}O$), dodekanal undekanal ($C_{12}H_{24}O$ $C_{11}H_{22}O$), tridekanal($CH_3(CH_2)_{11}$), Tetradekanol($C_{14}H_{30}O$), pentadekanol($C_{15}H_{32}O$), hegzadekanol($CH_3(CH_2)_{15}OH$), oktadekanol ($C_{18}H_{36}O_2$) ilavesi ile nem çekme özelliği kısmen kontrol altına alınabilmiştir [124]. Robert L. Zimmerman ise çalışmasında, amonyum nitrat gübre yüzeyini trietilendiamin ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) ile kaplayarak, topaklanma sorununu engelleyebilmiştir [125].

Gübre üretim proseslerinde yapılabilecek değişikliklerle elde edilen sonuçlar, çalışma şartları ve prosese uygulanabilirlik açısından çeşitli sorunları beraberinde

getirmektedir. Jon Zurimendi, Rafael A. Bolivar C. topaklanma sorununu çözmek için üretim prosesine, sodyum alkil sülfat, potasyum alkil sülfatlar ve alkil sülfat monoetanolamonyum, dietanolamonyum alkil sülfat kullanılmışlardır. Ticari olarak çok kullanışlı bir proses olmaması nedeniyle, üretimde tercih edilmemiştir [126].

Üretim proseslerine uygulanabilecek kimyasal ilave yöntemi olarak Tetsuji Iwasaki, Hitoshi Hosokawa tarafından yapılan çalışmadadır. Bu proseste, amonyum nitrat partikül yüzeyi alkil benzen sülfonat ile hidroksipropilselüloz, sodyum karboksimetilselüloz, hidroksipropil metilselüloz kullanılarak, havanın neminden korunmak amaçlanmıştır [127].

Tozlaşma nedeni olarak görülen nitrat tuzunun yanında bir başka tuzun varlığını engellemek için yapılan denemeler de netice vermiştir. Böyle bir çalışma, William J. Detroit tarafından lignosülfonat kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, amonyum nitrat yüzeyi lignosülfonat kompleks tuzu ile kaplanarak , gübre yüzeyinin fiziksel özellikleri iyileştirilmiştir [128]. Bunun gibi benzer bir çalışma Milburn I. Knudson, Jr tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, amonyum nitrat yüzeyi 12 ve 18 karbonlu dialkil dimetil amonyum organokil ile yüzeyi kaplanarak, tozlaşma probleminin engellenmesine dair önemli tespitlerde bulunulmuştur [129].

Üretim prosesine yapılan katkılar, ürünün fiziksel özelliklerini değişik şekillerde etkilemektedir. Toshikazu Murayama, Satoru Hayakawa, Shuji Takesue, Yorozu Yokomori amonyum nitrat partikül yüzeyini, doymamış karboksilik asitler ve bunların tuzları ya da esteri, bir doymamış karboksilik asit vinil ester, karboksilik asit, vinil siyanür bileşiklerinin, vinil amid bileşikleri, alifatik dienler, olefin bileşenleri, halojen-ikameli vinil bileşikleri ile kaplamışlardır. Böylelikle amonyum nitratın geri kristallenme sürecini yavaşlatarak, ürünün tozlaşma sürecini engellemişlerdir [130].

Jimmie L. Elrod ise, amonyum nitrat gübre çözeltisine ilave edilen paligorskit ve sepiolit mineralleri ile taneciklendirme aşamasında, fiziksel özelliklerin iyileştirildiğini tespit etmiştir [131]. Kaneyoshi Ashida benzer bir çalışmasında, yüksek sıcaklıkta ilave ettiği kimyasalın çalışma şartlarını engellemeden amonyum nitrat yüzeyini, fiziksel özellikleri iyileştirmek için poliizosiyanürat ile kaplamıştır [132].

Amonyum nitratın üretim aşamalarında seyreltme girişimi de tozlama problemini azaltmak için yapılan müdahaleler arasında gösterilebilir. Grigori Pipko, Shalom Manor, Moshe Ziv , amonyum nitrat gübre çözeltisine %5' ten %50' ye çeşitli seyreltme oranlarında kireçtaşı, dolomit, talk ve kil ilave ederek topaklanma problemi azalttıklarını rapor etmişlerdir [133].

Benzer bir girişim, Allen R. Sutton, Richard L. Balser tarafından disiyanamidin ağırlıkça % 2,0; Amonyum tiosülfat ağırlıkça % 3,0 oranında, amonyum polifosfat ise ağırlıkça yaklaşık % 0,6 - % 0,9 oranında prosese dahil edilmiştir. Böyle bir çalışmada diyanamidin çözelti ortamında bulunması olumlu sonuçlar doğurmasına rağmen, kullanışlı bulunmamıştır [134]. Amonyum nitrat çözeltisini seyreltme maksadı ile çözelti ortamına koyulan bir başka çalışmada William J. Detroit tarafından amonyum nitratın tozlaşma eğilimi, çözelti içerisine koyulan lignosülfonat tuzu ile nem çekme özelliği minimize edilerek tozlaşma eğilimi azaltılmak istenmiştir [135]. Topraklanma sorunu için organik kimyasalların kullanımı, farklı prosesleri beraberinde getirmiştir. Jim H. Chan, Kent A. Hasse, Roderick I. Satre, James H. Trusler tarafından yapılan çalışmada, n- hidro karbon fosforoamidotiyoat içerikli organik materyaller ile topaklanma sorunu üzerine araştırma yapılmıştır [136]. Gerald L. Tucker, Bobby P. Barrington, amonyum nitrat çözeltisini taneciklendirdikten sonra, tanecik yüzeyine magnezyum nitrat ve polifosfat karışımının kaplama şeklinde yüzeye uygulanmasında, nem çekme kabiliyeti açısından başarılı bir sonuç etmişlerdir [137]. William E. Gallant, Harvey M. Goertz, Richard Martinez tarafından yapılan bir başka çalışmada, yine bir üre-formaldehit çözeltisi kullanılarak tozlaşma problemi engellenmek istenmiştir. Diğerlerinden farklı olarak bu çalışmada üre – formaldehit konsantrasyonu 2,4 - 13,3 olarak belirlenmiştir [138]. Jose R. Castillo, Marilu S. de Liendo tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat çözeltisine sodyum lignat gibi alkali metal lignatların ilave edilmesi ile topaklanma sorunu giderilmeye çalışılmıştır [139].

Bitkiler için besleyici özelliği olan farklı gübre örneklerinin belirli oranlarda karıştırılması, topaklanma sorunu için farklı prosesleri beraberinde getirmiştir. Böyle bir çalışma, Andre F. Kayaert, Walter Cardon tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, amonyum sülfat çözeltisine %70 konsantrasyonda, üre çözeltisinin karıştırılması ile gübrenin nem çekme özelliği minimize edilmiştir [140].

Böyle bir prosese farklı bir örnek olarak Arthur R. Shirley, Jr., Keith D. Cochran, Terence B. Lynch, Russell I. Derrah, Sayeeda J. Quadir, Zdzislaw M. Tulimowski'in yaptığı çalışma gösterilebilir. Bu çalışmada, poliol ve izosiyanat karışımını, amonyum nitrat yüzeyine sprey edilmiş ve amonyum nitratın fiziksel depolama özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır [141]. Gübre tanecik yüzeyinin kaplanarak ortamın neminden korunmasına dair yapılan bir diğer çalışma, Harvey M. Goertz, Richard J. Timmons, George R. McVey tarafından gerçekleştirilmiştir. İsmi geçen araştırmacılar, polivinil klorür, poliviniliden klorür, polietilen, polipropilen, polietilen tereftalat, poliüretan, poliamidler, disiklopentadien ve keten tohumu yağı kopolimerlerinden eşit oranlarda karışımın gübre yüzeyine püskürterek başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [142]. Organik kimyasalların amonyum nitrat partikül yüzeyine etkisi teşhis edildikten sonra, bu konuya eğilen bir başka araştırmacı William P. Moore, amonyum nitrat partikül yüzeyine, heksametilen tetramin enjekte ederek depolama özelliklerini iyileştirmiştir [143]. William O. Stauffer, F. Robert Hubbard tarafından yapılan çalışmada potasyum klorür ve alüminyum nitrür ile muamele edilen amonyum nitratın nem çekme özelliğinin iyileştiği tespit edilmiştir [144].

Scott Hazlett, amonyum nitrat çözeltisine, kalsiyum lignosülfonat, sodyum lignosülfonat, amonyum lignosülfonat, çinko lignosülfonat, magnezyum lignosülfonat, demir lignosülfonat ve bakır lignosülfonat gibi lignosülfonat tuz kompleksleri ilave ederek reaksiyona sokmuş ve böylece gerek kırılma mukavemeti gerekse nem çekme özelliklerini iyileştirdiği tespit etmiştir [145]. Richard F. Buchholz, Dale W. Quinn tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat gübresi, lignin sülfit ile muamele edilerek tozlaşma problemi engellenmeye çalışılmıştır [146]. Buna benzer bir proses, James B. Cross, Kenneth L. Beynon, Cashman R. S. M. Hampton tarafından yapılmıştır. Elektrolitik yöntemle hazırlanmış çinko çözeltisi ile muamele edilen gübre partiküllerinin topaklanma özelliklerinin iyileştirildiği tespit edilmiştir [147]. Russell Derrah, Sayeeda Quadir, Arthur R. Shirley, Jr., Keith D. Cochran, Terence B. Lynch, Zdzislaw M. Tulimowski, tarafından yapılan çalışmada ise % 8 - 12 oranında poliol ve bir izosiyanat karışımı ile yüzey kaplaması yapılmış, amonyum nitratın yüzey özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır [148]. Püskürtme proseslerine örnek olarak Anthony E. Winston, potasyum oleat bir film tabakası oluşturmak üzere, amonyum nitrat tanecikleri üzerine

sprey etmiştir. Bu proses ile, amonyum nitratın nem çekme özellikleri büyük ölçüde iyileştirilmiştir [149]. Ilan Duvdevani, Evelyn N. Drake, Warren A. Thaler, Pacifico V. Manalastas tarafından yapılan çalışmada gübre partikül yüzeyinin poli-t-butil-stiren sülfonatlı, sülfonatlanmış etilen - propilen-terpolimer, sülfonatlı stiren - metil metakrilat kopolimer, sülfonatlı poliizobutilen ve sülfonatlanmış polivinil toluen materyallerinden biri ve ya bunların eşit miktarlarından oluşan bir karışım ile kaplanması yoluyla nem çekme özelliklerinin sınırlandırılması düşünülmüştür [150]. David A. Kelley ise amonyum nitrat pril yüzeyini, anyonik alkil aril sülfonat ile kaplamıştır. Bu şekilde, amonyum nitratın, depolama özeliklerini fiziksel olarak iyileştirmiştir [151].

Yine David A. Kelley tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat pril yüzeyi, 600 ppm naftalin sülfonat ile kaplanmıştır. Böylelikle higroskopik özellikleri büyük ölçüde iyileştirildiği tespit edilmiştir [152].

Mark A. Adams, Robert V. Brill, James R. Vass ,topaklanma özelliğini iyileştirmek için, amonyum nitrat çözeltisini, sodyum tripolifosfat, sodyum potasyum tripolifosfat, sodyum asit pirofosfat, sodyum pirofosfat, sodyum heksametafosfat, trisodyum fosfat, disodyum fosfat, monosodyum fosfat ve bunların arasından seçilen suda çözünür alkali metali fosfat tuzları ile muamele etmiş ve bu şekilde topaklanma özelliğinin iyileştirildiğini tespit etmişlerdir [153]. Jim L. Elrod, Peter B. Aylen, amonyum nitrat pril tanelerinin fiziksel koşullarını iyileştirmek için mineral dolgu maddesi olarak silisyum içerikli toprak, bentonit, sodyum, kalsiyum bentonit, kaolin, zeolit kullanıldığında, topaklanma özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirildiğini tespit etmişlerdir [154]. Joseph Schapira, Jean-Claude Cheminaud, Pascal Petitbon, Dominique Imbert, tarafından yapılan çalışmada, poli alkenil-süksinik asidin yüzey kaplama materyali olarak ortama ilavesi, topaklanma sorununun çözümü için iyi bir alternatif oluşturmuştur [155]. Luc Navascues, sekonder dialkil monoamin ve primer monoamin ihtiva eden bir kompozisyon ile kaplanmış amonyum nitratın, nem çekme özelliklerinin büyük ölçüde iyileştirildiğini rapor etmiştir [156]. Thomas L. Staples, David E. Henton, Gene D. Rose, Michael A. Fialkowski tarafından yapılan çalışmada, amonyum nitrat çözeltisi içerisine ilave edilen dimetil amonyum klorürün, amonyun nitratın topaklanma özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir [157]. Robert D. Humphries, Delbert R. Dreese, Louis L.

Taylor, Dennis Clay Parker, amonyum nitrat çözeltisine ilave edilen tetrasodyum pirofosfat, sodyum poliakrilat, sodyum heksametafosfat ve sodyum silikat materyallerinin, amonyum nitratın topaklanma özellikleri üzerine etkili olduğunu göstermişlerdir [158]. Peter B. Aylen, James C. Blyth, kalsiyum oksit, kalsiyum hidroksit, çimento karışımının, depolama şartları üzerine önemli ölçüde iyileştirdiğini tespit etmişlerdir [159]. Andrew J. McNabb, Teresa C. Webb, amonyum nitrat, sodyum nitrat, potasyum nitrat, kalsiyum nitrat, üre, diamonyum fosfat, amonyum polifosfat, monoamonyum fosfat, triple süperfosfat, amonyum klorür, potas, potasyum klorür, potasyum nitrat, potasyum klorür materyallerinin karıştırılması ile taneciklendirmiş haldeki amonyum nitratın topaklanma sorununun büyük ölçüde iyileştirildiğini göstermişlerdir [160].

Andrew J. McNabb, R. Merritt Sink, amonyum sülfat, amonyum nitrat, sodyum nitrat, potasyum nitrat, kalsiyum nitrat, üre, diamonyum fosfat, amonyum polifosfat, monoamonyum fosfat, triple süperfosfat, amonyum klorür, potas, potasyum nitrat, potasyum klorür kimyasalların karışımının, amonyum nitratın topaklanma özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir [161]. Dharma R. Kodali, fasülye, mısır, hindistan cevizi, kanola, ayçiçeği, pamuk tohumu, hurma, hurma çekirdeği, yer fıstığı ve keten tohumu gibi yağ türevleri ile kaplanmasının sonucunda yine amonyum nitratın fiziksel özelliğinin iyileştirildiğini tespit etmiştir [162].

Andrew J. McNabb, R. Merritt Sink amonyum nitrat, sodyum nitrat, potasyum nitrat, kalsiyum nitrat, üre, diamonyum fosfat, amonyum polifosfat, monoamonyum fosfat, triple süperfosfat, amonyum klorür, potas, potasyum klorür, potasyum nitrat, potasyum klorür gibi kimyasalların karışımının, topaklanma sorununu kısmen giderdiğini rapor etmişlerdir [163].

Roger N. Kust, kalsiyum klorür, kalsiyum nitrat, kalsiyum format, kalsiyum asetat kimyasallarının aynı oranlardaki karışımının amonyum nitrat çözeltisine ilavesi, topaklanma problemini büyük ölçüde engellediği sonucuna ulaşmıştır [164]. Andrew J. McNabb, R. Merritt Sink, gübre çözeltisi amonyum sülfat, amonyum nitrat, sodyum nitrat, potasyum nitrat, kalsiyum nitrat, üre, diamonyum fosfat, amonyum polifosfat, monoamonyum fosfat, triple süperfosfat, amonyum klorür, potas, potasyum nitrat, potasyum klorür ve bunların karışımı ile hazırlandığında, nem çekme özelliğinin de

azaldığını ifade etmişlerdir [165]. Harvey M. Goertz, Richard J. Timmons, William R. Johnson, amonyum nitrat partikül yüzeyinin, ham bezir yağı ve disiklopentadien karşımı ile kaplandığında, tozlaşma özelliklerinin iyileştirildiğini tespit etmişlerdir [166]. Torstein Obrestad, Johanne Rødsvik, Torbjørn Legard, azotlu gübrelerin tozlaşma özellikleri üzerine kalsiyum nitrat kimyasalının, iyileştirici etkisi bulunduğunu tespit etmişlerdir [167]. Torstein Obrestad, Jan Birger Isaksen, Lars Gustav Moland, ağırlıkça % 40 - 14 kalsiyum nitrat, % 55 - 85 potasyum nitrat, % 0 - 5 magnezyum nitrat karışımına dair ilavenin amonyum nitratın tozlaşma özelliklerini iyileştirdiği sonucuna ulaşmışlardır [168]. Michael J. Chanen, Bernhard George van Bommel, Patrick R. Gruber tarafından yapılan çalışmada,% 0,1 laktik asit ve polilaktid karışımı ile yapılan kaplama kimyasalı ilavesinin, amonyum nitratın nem çekme özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir [169].

Michael Gustaaf Eltink, Philip van Roij, Edze Jan Tijsma, Johannes Gijsbertus Antonius Terlingen, Hendrikus Gijsbertus Adrianus van Kaathoven, % 1 monoamonyum fosfat ya da mono-potasyum fosfat; % 0,1 - 99 arasında bir miktarda kalsiyum nitrat, besin değerinin artırmak için de, demir sülfat ve nitrat, manganez sülfat ve nitrat, bakır sülfat ve nitrat, çinko sülfat ve nitratlar, kobalt sülfat ilavesinin amonyum nitratın tozlaşma özellikleri üzerine önemli miktarda iyileştirme sağladığını tespit etmişlerdir [170].

Mark B. Ogzewalla, amonyum nitrat gübre partikülleri yüzeyini, % 0.01 oksitlenmiş mısır yağı, kanola yağı, pamuk tohumu yağı, ayçiçeği yağı, soya yağı, keten tohumu yağı, hint yağı, don yağı ile kaplanmıştır. Bu işlemin, gübrenin nem çekme özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir [171]. Peter H. Markusch, Robert L. Cline, Ashok M. Sarpeshkar, % 10 poliüretan ile kaplanan amonyum nitrat partiküllerinin, topaklanma özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir [172]. Ulrich Kleine-Kleffmann, Ludger Waldmann, Frank Wolf, magnezyum oksit, kalsiyum oksit ilavesi ile amonyum nitratın sertleşme özelliklerinin kısmen kontrol altına alabilmişlerdir [173]. Mickey Brigance, Greg McManic, amonyum nitrat partikül yüzeyinin poliakrilamid örnekleri ile kaplanmasında yine amonyum nitratın depolama özelliklerinin iyleştirilmesine dair başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [174]. Donald Ray Thomas, Corinne Grady Ciaccio, Kerry Collins, 12 - 18 karbon atomlu zincir aminlerin kaplama kimyasalı olarak kullanılmasında yine başarılı sonuçlar elde ettiklerini rapor etmişlerdir [175].

Glen R. Varnadoe, Stacy K. Spence, amonyum nitrat partikül yüzeyini, metil ve etil esterler ile kaplayarak amonyum nitratın yüzey özelliklerini iyileştirdiğini bildirmişlerdir [176]. Gregory S. Hunter, amonyum nitrat çözeltsine dolgu maddesi olarak talk, kireçtaşı, kalsiyum karbonat ve kaplama kimyasalı olarak kaolin ilave etmiş ve yüzey özelliklerini iyileştirmek adına önemli sonuçlara ulaşmıştır [177].

Stephen Dunmead, Kauko Johannes Karpale, Alan W. Weimer, Karen J. Buechler, Jacob A. Johnson, amonyum nitrat içeriğine Ni, Co, Fe, Sn, Pb, Hf, Ta, Cr ya da W gibi metalik oksalatlar ilave ederek, tozlaşma özelliklerini kontrol altına almaya çalışmışlardır [178].

Arthur van Brempt, Juhani Poukari, amonyum nitrat çözeltisine kalsiyum sülfat, kalsiyum sülfat hemihidrat, dolomit diamonyum fosfat, monoamonyum fosfat, potasyum klorür, fosfat kayası, tek süperfosfat, üçlü süperfosfat, amonyum sülfat ve amonyum klorür ilave ederek yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde önemli mesafe katettiklerini bildirmişlerdir [179]. Robert A. Moore, Stanley J. Kostka, Santakumari Mane, Christopher M. Miller, amonyum nitrat partikül yüzeyini, alkilfenol etoksilat ile kaplayarak, tozlaşma özelliği % 85 bağıl neme kadar engelleyebildiklerini rapor etmişlerdir [180].

Franklin Earl Sexton, Jared Andrew Gratz, Kenneth Elton Cox, Poliakrilonitril, kalsiyum silikat, magnezyum silikat, alüminyum silikat, sodyum silikat, polivinilpirolidon, polisakkarit, serbest akışlı bir silis, mika, selüloz tozu, bir kraft lignin, lignosülfonatlar, sülfosüksinatlar, polimerize naftalin sülfonik asit sodyum tuzu, karboksillenmiş polielektrolit sodyum tuzu, dioleatlar sodyum butil naftalin sülfonatlar, naftalin formaldehid kondenzatın, di-n-butil, sodyum naftalin sülfonat, sodyum di-izopropil naftalen sülfonat, sodyum dodesilbenzen sülfonat, poliakrilatlar, olikarboksilatlar, katı blok ko-polimerler, lauril alkol, sorbitan stearatlar, sodyum sülfonatların tozlaşma üzerine etkisini araştırmışlardır [181]. Nobuaki Tabei, amonyum nitrat partikül yüzeyini, etilen-vinil asetat ile kaplayarak topaklanma problemini gidermeye çalışmıştır [182]. Heikki Hero, Juhani Poukari, amonyum nitrat çözeltisi, % 1 - 3 oranında metal sikilat içeren nitrik asit ile muamele ederek, tozlaşma özelliklerini iyileştirildiğini tespit etmişlerdir [183]. Timothy D. Birthisel, Mark Weispape, Robin Smith, amonyum nitrat partikül yüzeyini, metilen üre, oksamid, disiyanamidin, nitroselüloz, monoamonyum fosfat, diamonyum fosfat, kalsiyum nitrat karışımı ile kaplamış ve topaklanmaya olan

eğilimi azalttıklarını ifade etmişlerdir [184]. Ruud van Belzen, Luc Vanmarcke, amonyum nitrat partiküllerini, karbonhidrat monosakarit, disakarid, oligosakarid, polisakarid bileşenlerinden oluşan karışım ile kaplamış ve amonyum nitratın nem çekme özelliklerini minimize etmek açısından başarılı bir sonuç elde etmişlerdir [185]. Alexander Yosef, Yakkov Oren, Yair Yagil, amonyum nitrat gübre çözeltisine , % 35 monopotasyum fosfat ve fosforik asit ilave ederek, topaklanma sorunu için önemli bulgular elde etmişlerdir [186]. James R. Lynch, Timothy D. Birthisel, Chris S. Taylor amonyum nitrat çözeltisi içeriğine soya küspesi ve hümik asit ilave etmişlerdir. Bu ilavelerle besin değeri artırıldığı gibi, nem çekme özellikleride azaltılmıştır [187]. Mikko Lylykangas, Harri Kiiski, Juhani Poukari, Robert John Milborne, amonyum nitrat partikülleri yüzeyine, kalsiyum sülfat dihidrat kimyasalını kaplama materyali olarak kullanmışlar ve fiziksel depolama şartları iyileştirmişlerdir [188].

Heikki Hero, Mikko Lylykangas, amonyum nitratın tozlaşmasının engellenmesi üzerine, %1 ile %10 oranında metal silikatlar ile muamele etmişlerdir. Böylelikle tozlaşma özellikleri kısmende olsa kontrol altına alınabilmiştir [189].

Francois Christiaan Visagie, Rainer Ralf Pille, alkil naftalin sülfonatın amonyum nitratı tozlaşması üzerine yaptığı etkiyi incelemişlerdir. Buna göre, amonyum nitratın sertleşme özelliklerini önemli ölçüde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır [190]. Bo L. Tran, Theodore C. Arnst, Patrick C. Miller, Dmitri L. Kouznetsov, amonyum nitrat partikül yüzeyini, C_6 - C_{24} yağ asitleri ve C_6 - C_{24} yağlı asit esterleri miristik asit, miristoleik asit, pentadekanoik asit, palmitik asit, palmitoleik asit, margarik asit, stearik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, arakidik asit, behenik asit, cicosenoic asit, lignoserik asit, tetracosenic asit gibi yağasidi türevleri ile kaplayarak amonyum nitratın nem çekme özelliği üzerine etkisini incelemişlerdir [191]. Baozhong Xing, J. David Eastham, Nick P. Wynnyk poliüretan Poliol ve izosiyanat karışımı bir çözelti ile amonyum nitrat partikül yüzeyi kaplamış, böylelikle sertleşen bir kaplama tabakası elde edilerek tozlaşma özelliğini minimize etmişlerdir [192]. Richard A. Berger amonyum nitrat yüzeyini, nişasta, şeker, silika, talk, mika, TiO_2, üre, kalsiyum karbonat, sodyum karbonat ve bikarbonat, sodyum sülfat bentonit, montmorilonit, atapulgit ve kaolin kullanarak kaplamış ve bu şekilde amonyum nitratın tozlaşma problemi giderilmeye çalışılmıştır [193].

Richard Johannes Matheus Janssen, Stefan Hendrikus Schaafsma, Theodorus Marie Leopold Evers amonyum nitrat partikül yüzeyinin yağ ve organik hayvansal atık karışımı ile kaplandığında, tozlaşma problemini çözmek adına başarılı sonuçlar elde edildiğini ifade etmişlerdir [194].

Lawrence Peacock, Donald Clark amonyum nitrat çözeltisi içerisine, ağırlıkça % 0,7 magnezyum oksit ve % 0,6 fosforik asit ilave ederek, sertleşme problemini gidermeye çalışmışlardır [195]. Mickey Brigance, Greg McManic, amonyum nitrat partiküllerini ağırlıkça % 1,5 sıvı poliakrilamid ile kaplayarak önemli sonuçlar elde etmişlerdir [196]. Richard Walker amonyum nitrat partikül yüzeyini, bir karbohidrat-bazlı yüzey aktif madde ile kaplamıştır. Bu şekilde, yüzey özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmiştir [197].

Donald Thomas, Corinne Ciaccio, Kerry Collins, yine bir yüzey kaplama materyali olarak, ikincil veya üçüncül, düz veya dallı hidrokarbon zinciri ya da siklik bir amin ihtiva eden bir birincil amin kullanmışlardır [198]. Michael Krysiak, Daniel Madigan, hidrokoloidal polisakarit, akrilik kopolimerler, sodyum akrilat, poliakrilamid, aminler - poliamidler, poliaminler, polietilen oksit ile oluşturulmuş bir karışım ile kaplayarak nem çekme özelliğini büyük ölçüde kontrol altına almışlardır [199]. John Sanders, Grigory Mazo, Jacob Mazo, amonyum nitrat yüzeyini kaplamak için polieterler, polisakaritler, polikarboksilatlar ve bunların karışımlarından oluşan gruptan seçilen ve ağırlıkça % 0,2 konsantrasyonda uyguladıkları karışım ile başarılı sonuçlar elde etmişlerdir [200]. Erik Alexander Bijpost, Luc Vanmarcke, Jacobus Gerardus Korver, Ruud van Belzen, amonyum nitrat eriyiği içerisine uyguladıkları 500 ppm ila 3.000 ppm aralığında karboksilik asit bileşiği ile tozlaşma problemine çözüm aramışlardır [201].

Jay Garner, Paul Meiller, amonyum nitrat çözelti içerisine amonyum sülfat ilave ettikten sonra, taneciklendirilmiş amonyum nitrat yüzeyini, balmumu ile kaplamış ve tozlaşma sorununa çare aramışlardır [202]. Mark Ogzewalla, amonyum nitrat gübresi içerisine sitrik asit ilave edilerek, tozlaşma eğiliminin azaltılabileceğini göstermiştir [203]. Mikko Lylykangas, Harri Kiiski, Juhani Poukari, Robert John Milborne, amonyum nitrat çözeltisi içerisine ilave edilen kalsiyum sülfat anhidritin, amonyum nitratın fiziksel özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir [204]. Heikki Hero, Mikko Lylykangas, üre ve bir metal silikat ilavesini amonyum nitratın sertleşme özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermişlerdir [205]. Hein Herman Vriesema, Johannes Gijsbertus

Antonius Terlingen, Monoamonyum fosfat, monopotasyum fosfat, amonyum sülfat, magnezyum nitrat, potasyum klorür, üre, potasyum nitrat, potasyum sülfat, fosfat Pekacid ($KH_5(PO_4)_2$) ilavesinin amonyum nitratın tozlaşma özelliklerini iyleştirdiğini tespit etmişlerdir [206]. Joan Antoni Riaza Martinez, Marc Rocafull Fajardo, amonyum nitrat partikül yüzeyinin fosforik ester, trialkilamin, dimethylalkylamine içyağı, dioktilamin metil, metil didesilamin, dilaurilamin metil, metil dimiristilamin, dipalmitilamin metil, metil disetilamin, distearilamin metil, metil dibehenilamine, metildialkilamin türü materyal ile kaplandığı durumda nem çekme özelliğinin kontrol altına alındığını göstermişlerdir [207].

BÖLÜM 6

AZOTLU GÜBRELER İÇİN ANALİZ METODLARI

Azotlu gübre endüstrisinde ürün çeşidine göre analiz metodları aşağıdaki gibidir[208];

- %26 Azotlu Kalsiyum Amonyum Nitrat ($Ca(NH_4NO_3)_2$) tayini
- %33 Azotlu Amonyum Nitrat (NH_4NO_3) tayini
- % Rutubet tayini (H_2O), 105 °C
- % Azot (N) tayini
- Elek analizi
- Etanolde çözünen Ca^{+2} cinsinden kalsiyum tayini
- Kekleşme eğilimi tayini
- % SO_4^{-2} tayini
- Gübrede pH tayini
- Dolgu ağırlığı
- Sarsıntı ağırlığı

Türk tarım endüstrisinde en çok kullanılan azotlu gübre olan kalsiyum amonyum nitrat (CAN) gübresinin proses kontrol analiz metodları aşağıdaki gibidir;

- Erimiş amonyum nitrat numunesinin alınması
- %95'lik amonyum nitrat çözeltisinde amonyum nitratın tayin edilmesi
- CAN üretim prosesi içersinde, proses atığı su içersindeki NH3 tayin metodu
- Amonyum nitrat çözeltisinde alkalite tayin metodu

- Amonyum nitrat çözeltisinde asitlik ve bazlığı belirleme yöntemi
- CAN içersindeki kirecin su muhteviyatını belirleme yöntemi, 105 °C
- Kireç/Dolomit analizleri
- Kireç/Dolomit reaktivite tayin metodu,
- Rutubet tayini (%H_2O)

6.1 Rutubet Tayini

Amonyum nitrat gübresinin ihtiva ettiği rutubetin tayini için "etüv metodu" kullanılmaktadır [208]. Bu metodun temelinde, numunenin 105°C' de etüvde kurutulması ve tartım farkından rutubet oranının tespiti bulunmaktadır. Rutubet tayininde kullanılan cihaz ve malzeme; 105°C' 'ye ayarlanabilen Etüv, Analitik terazi, Numune kabı, Desikatör kullanılmaktadır.

Rutubet Tayini İçin Numune Hazırlama Yöntemi;

Sabit tartıma getirilmiş olan numune kabı (m) tartılır. 4 - 5 g gübre numunesi konulur ve tekrar tartılır(m_2). Numune kabı, kapağı yarı açık olarak etüve koyulur, 105 °C' de 2,5 saat bekletilir. Süre sonunda, etüvden çıkarılarak desikatöre koyulur ve tartılır (m_3).

$$(\%H_2O) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m)} \times 100 \qquad (6.1)$$

Hesaplama ve sonuç:

m: boş numune kabının kütlesi (g)

m_2: numune ve numune kabının toplam kütlesi (g)

m_3: kurutulduktan sonra numune tartımı (g)

6.2 Damıtma Metodu

Damıtma metodu, amonyum nitrat ve amonyum nitrat çözeltilerinin içerdiği azot miktarın belirlenmesidir. Azotlu bileşiklerin devarda (bakır-alüminyum-çinko) alaşımı alkali ortamda indirgenmesi sonucu aminlere damıtılmasından sonra titrasyondur.

Sodyum hidroksit ile indirgenen amonyak hacmi bilinen sülfürik asit içinde toplanır. Sodyum hidroksit ile asitin fazlası titre edilerek toplam azot tayin edilir [208].

Kullanılan materyaller:

10 mol/L (0,2 N) Sodyum hidroksit çözeltisi; 0,2 N Sülfürik asit çözeltisi; % 45 Al - % 5 Zn - % 50 Cu 0,200 mm' lik elekten geçecek şekilde Devarda alaşımı olmalıdır.

İndikatör çözeltisi:

Metil kırmızısı 0,1 g 100 mL etanolde çözülür.

Metilen mavisi 0,1 g, 100 mL suda çözülür. İki çözelti karışıtırılr. (A ve B), dönüm noktasında pH 5,5' dir. Renk asitli ortamda menekşe, nötr ortamda yeşildir.

Azot Tayini Esnasında Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Destilasyonda kullanılan parçalar; Uzun boyunlu ve dibi yuvarlak balon 500 mL, Damla tutucu, Huni, Soğutucu bağlama borusu, Soğutucu, Adaptör, Erlen 500 mL'lik Erlen.

Azot Tayini için Numune Hazırlanması

Alınan gübre numunesi 1 mm tane büyüklüğüne gelinceye kadar öğütülür. 10 g tartılır. 500 mL' lik balon jojede su ile çözülür. Çözeltiden toplam azot yüzdesine bağlı olarak aşağıdaki tabloya göre numue alınır (Çizelge 6. 1).

Çizelge 6. 1 Azot tayini için gübre azot muteviyatı çözelti hacmi ilişkisi

Nitrat ve amonyak azotları (%)	>26	<26
Numune çözeltinin alınan hacmi (mL)	25 mL	10 mL

Deneyin yapılışı: Kaynamayı düzenlemek için kaynama taşı, balona koyulur. 5 g devarda alaşımı ile 300 mL su eklenir. Köpürmeyi önlemek için 5 mL parafin eklenir. Balon damıtma düzeneğine yerleştirilir. 25 mL derişik sodyum hidroksit (10 N) yavaş yavaş eklenir. 30 dk kendi haline bırakılır. Balon, devarda alaşımının çözülmesi ve indirgeme reaksiyonun tamamlanması için 30 dk ve 60 °C' de ısıtılır. Bundan sonra sıvı kaynayıncaya kadar ısıtılır ve 200-250 mL destilat elde edilinceye kadar damıtılır. 500 ml'lik erlende bulunan sülfürik asit (0,2 N) 50 ml olmalıdır. Damıtma sırasında renk

değişirse hacim artırılır. 0,25 mL Taschiro indikatörü eklenir. Damıtma sonunda ısıtıcı kapatılır. Soğutucu ve adaptörler su ile yıkanır. Asitin fazlası, 0,2 N' lik NaOH ile titre edilir. Sonuç (n), kaydedilir.

Hesaplama ve sonuç:

Amonyak ve nitrat halindeki toplam azot N kütlece yüzde olarak aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$N(\%) = 0{,}0028\left(n_1 - n\right)\left(\frac{500}{V}\right)\left(\frac{100}{E}\right) \qquad (6.2)$$

E: Numunenin kütlesi (g), V:Titrasyon için alınan numunenin hacmi (mL), n:Titrasyonda kullanılan sodyum hidroksitin hacmi (mL), n_1:Başlangıçta (g) kabına konulan 50 ml ayarlı sülfürik asitin nötrleştrilmesi için gerekli sodyum hidroksitin hacmi (mL).

6.3 Formaldehit Metodu

Gübre materyali içerisindeki azotu teşhis edebilmek için bir diğer yöntem, formaldehit metodudur [208]. Bu yönteme göre, nötral ortamda formaldehitin amonyum iyonu parçalanır ve amonyum nitrata eşdeğer miktarda oluşan NaOH ile titre edilir. Reaksiyon şöyledir:

$$4NH_4 + 6\,CHO_2 + 4\,H_2O \rightarrow 4H_3O + 6CH_2 + 6H_2O \qquad (6.3)$$

Formaldehit yöntemi, kuvvetli primer aminlerin tayini içerir. Diğer aminler ve aminokarboksilik asitler çok yüksek sonuçlara neden olabilirler. Zayıf asitler, bazlar ve bunların tuzları, bozucu etki yaparlar. Eğer karbondioksit ve karbonat varsa 0,1 N'lik HCl ile çözelti asitlendirilir. 1 dakika kaynatılır, soğutulur ve metilred indikatörü kullanılarak 0,1 N 'lik NaOH ile nötralleştirilir.

Fosfatın bulunması halinde ise çözelti yine 0,1 N'lik HCl ile asitlendirilir. 400 g/L kalsiyum klorür ($CaCl_2$) çözeltisi veya daha fazlası eklenerek fosfatın tamamı trikalsiyum fosfata dönüştürülür. Metil red indikatörü kullanılarak 0,1 N NaOH ile nötralleştirilir. Gerekirse çökelek süzülerek atılır.

Deneysel materyaller:

0,5 N Sodyum hidroksiti (NaOH), 0,1 N Hidroklorik asit çözeltisi (HCl), 0,1 N Hidroklorik asit çözeltisi (HCl) ve % 40'lık formaldehit çözeltisi, Metil red (sodyum tuzu) indikatörü, O-Kresol ftalein indikatörü.

% 40 konsantrasyonda ki formaldehit çözeltisi ve fonksiyonu: Bu çözelti % 10 metanol içerir. Metanol stabilizör görevi yapar. Formaldehit ve amonyum arasındaki reaksiyonu yavaşlatır. Formaldehit, % 10'dan fazla metanol içeriyorsa ve ya numunede metanol var ise titrasyondan sonra 15 dakikadan fazla süre beklemek gerekir.

İndikatör çözeltilerinin hazırlanması:

Azot tayinin formaldehit metodu ile belirlenmesinde kullanılan indikatörler şu şekilde hazırlanmaktadır.

Metil red (sodyum tuzu) : 0,5 g metil red, 1 litre suda çözülerek hazırlanır.

O-Kresol ftalein: 0,5 g/ O- kresol ftalein, 1 litre %60'lık etanolde (%60 'lık) çözülür.

Formaldehit yöntemi ile deneysel materyalin hazırlanması ve azot tayini:

5 g numune alınır. 500 mL' lik balon jojeye konur çözülür, hacim tamamlanır. İyice karıştırılarak homojen hale getirilir. Beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür. 100 mL erlene çekilir. 2 damla metil red indikatörü konulur. NaOH (0,1 N) ve HCl (0,1 N) ile nötürleştirilir. 10 mL formaldehit çözeltisi eklenir. 3 damla kresolfalein konur. NaOH (0,5 N) ile kalıcı bir kırmızı renk elde edinceye kadar tititre edilir. pH; 8,7'ye gelince erlenin ağzı kapatılır ve 15 dakika bekletilir. Renkte değişme yok ise sarfiyat kaydedilir. Renkte değişme var ise NaOH (0,5) tekrar titre edilir. Kalıcı kırmızı bir renk elde edilmelidir. Bu esnada harcanan toplam sarfiyat V mL olarak kaydedilir.

Hesaplama ve sonuç

$$N(\%) = (V - V_0) \times 2{,}8 \times C \qquad (6.4)$$

C: NaOH' in normalitesi (0,5 N), V: NaOH'ın sarfiyatı (mL)

6.4 Enstrümental Analiz Yöntemi ile Azot Tayini

Leco FP 328 cihazı: Bu cihaz, % 26 CAN ve % 33 AN gübrelerde azot tayini yapmak için kullanılmaktadır [208]. Cihazın analiz periyodu, üç safhadan meydana gelmektedir; Tahliye, yakma ve analiz.

Cihaz Spesifikasyonları:

Ölçme aralığı: % 0-100 nitrojen(azot) ve protein; Doğruluk % 0,001; Kalibrasyon 160-300 saniye; Nominal numune ağırlığı: 250-350 mg; N_2 (azot) miktarı maksimum 100 mg; Algılama metodu, termal kondüktivite.

Bu yöntem ile azot tayininde kullanılan kimyasal maddeler: Anhidrit magnezyum perklorat ($MgClO_4$), inert baz üzerinde sodyum hidroksit, bakır çubuk, N (Azot) katalist kimyasal maddesi, bakır talaşı, alüminyum peleti.

Analiz esnasında kullaınlan gaz materyaller:

Taşıyıcı gaz: 40 PSI (2,8 kg/cm^2) basınç altında sıkıştırılmış % 99,99 helyum ve ya argon

Yakma gazı: 40 PSI (2,8 kg/cm^2) basınç altında sıkıştırılmış % 99,99 oksijen

Pneumatik gaz: Basınçlı hava, yağ ve su bulunmamalıdır.

Hesaplama: Yanma ürünü olarak geriye kalan taşıyıcı gaz (He_2) içindeki N miktarı termal iletkenlik hücresi tarafından ölçülür. Ölçülen değer, yüzde ağırlık olarak azotu gösterir. Sonuçlar, bilinen rutubet miktarı cihaza girilmek suretiyle de hesaplanabilir.

Elek Analizi;

Üretim sonrası tane büyüklüğü analizi, elek sarma makinesi kullanılarak eleme usulü gerçekleştirilir [208].

Cihaz ve malzemeler;

Elek sarma makinesi, elektrikle çalışan Retsch marka bir sarısıntılı elek cihazıdır. Vibrasyon genişliği; 0 - 3,00 mm arasındadır.

Deneysel İşlem:

100 g tartılan numune, numume tipine göre seçilmiş azalan göz açıklığı sırasına göre dizilmiş eleklerden, elek sarsma makinesi ile elenir.

Hesaplama ve sonuç:

$$T(\%) = \frac{M_1}{M} \times 100 \qquad (6.5)$$

T (%): elek üstü ve ya elek altı

M_1: elek üstünde kalan ve ya elek altına geçen numune (g)

M: numune miktarı (g)

6.5 EDTA ile CAN Gübresinde Kalsiyum Tayini

Kalsiyum nitrat içerisinde etanolde çözünen kalsiyum titrimetrik olarak tayin edilir. Etanolde çözünen magnezyum ve stronsiyum da belirlenebilir [208].

Prensip: Numune içerisinde aranan kalsiyum disodyum, EDTA ile titre edilerek belirlenir.

Deneysel materyaller:

% 99,5'lik Etanol, 0,05 mol/L Disodyum –EDTA standart çözeltisi, Eriokrom black T–sodyum klorat karışımı, 0,1 mol/L Hidroklorik asit, 0,1 mol/L Sodyum hidroksit çözeltisi, Trietanolamin, buffer çözeltisi, Magnezyum-EDTA çözeltisi

Analiz için kullanılan indikatör ve buffer (tampon) çözeltilerin hazırlanması:

- Eriokrom black T çözeltisi: 200 mg eriokrom black T, 15 ml trietanolamin ve 5 ml %96'lık etanol çözülür ve karıştırılır. Bu çözelti en az 1 ay saklanabilir.
- Eriokrom black T – sodyum klorat karışımı: 200 mg Eriokrom black T ve 80 g sodyum klorat karıştırılır. Koyu renkli şişede saklanır. Bu karışım en az 1 yıl saklanabilir.
- Trietanolamin çözeltisi: 1 hacim trietanol, 1 hacim su ile seyreltilir.
- Buffer çözeltisi: 70 g amonyum klorat 300 mol suda ve 570 ml amonyakta (d= 0,91 g/ml) çözülür, karıştırılır. pH kontrol edilir. Eğer gerekirse hidroklorik asit ve ya amonyak çözeltisi ile pH ayarlanır. Böyle bir çözeltinin pH'ının 10,6-10,8 aralığında olması gerekmektedir.
- Magnezyum-EDTA : 3 g magnezyum –EDTA, 1 litre suda çözülür.

Deneysel yöntem:

Tanecik büyüklüğü 2 mm'den küçük olan öğütülmüş numuneden 5 g tartılır. 200 mL etanol eklenir. Beyaz bant filtre kağıdından süzülür ve süzüntüden 100 mL'yi 500 ml' lik balon jojeye aktarılır, 200 mL'ye su ile seyreltilir. 2 damla brom kresol yeşili eklenir. HCl ve NaOH ile nötrleştirilir. Çözeltinin rengi yeşil olmalıdır. 5 mL magnezyum –EDTA, 10 mL buffer çözeltisi ve 3 damla eirokrom black T ve ya eriokromblack T sodyum klorat çözeltisi eklenir. Eğer pH, 10,5 ise disodyum EDTA ile renk mavi olana kadar titre edilir. Sarfiyat V (mL) olarak kaydedilir.

Hesaplama ve sonuç:

$$CaO(\%) = \left(\frac{(V \times C_t \times 56{,}08)}{(10 \times 5)} \times \left(\frac{250}{106} \right) \right) = 2{,}804 \times V \times C_t \qquad (6.6)$$

V: disodyum –EDTA tayinde sarf edilen hacim, mL

C_t : Disodyum –EDTA konsantrasyonu, mol/L

6.6 Azotlu Gübrelerde Kekleşme Eğiliminin Tayini

Gübrelerde kekleşme eğiliminin belirlenmesi, gübre materyalinin depolanma özelliğini gösterir. Bu metod; granül, pril ya da kristal ürünlerde kullanılabilir [208].

Deneysel Yöntem:

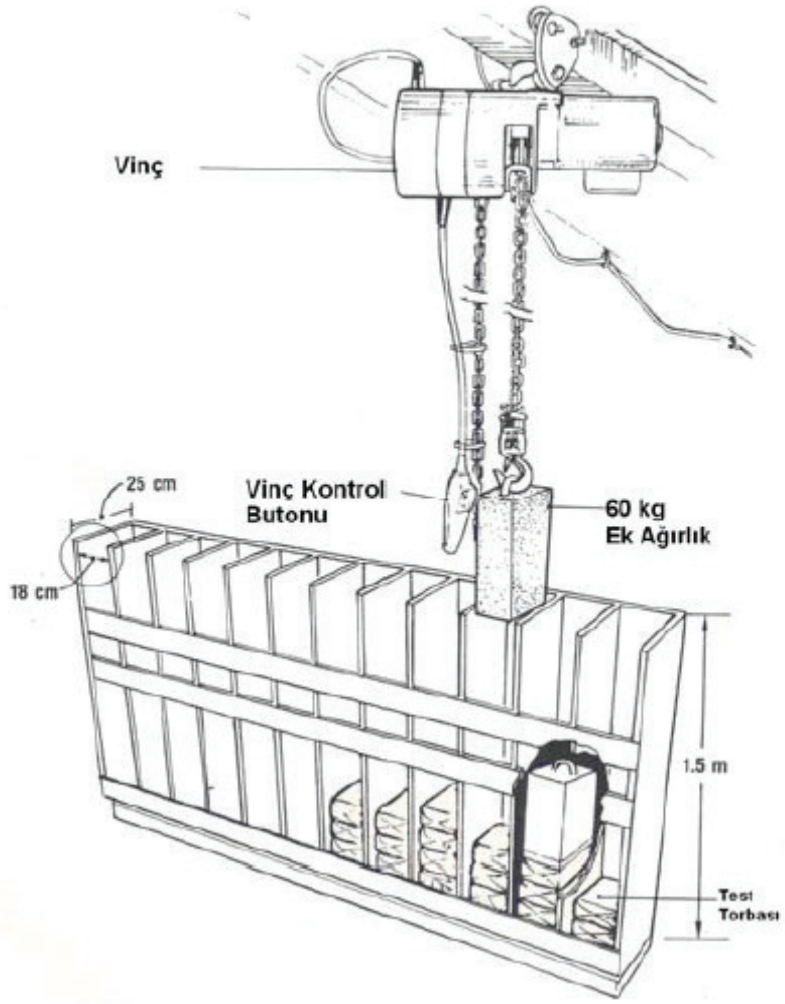
Küçük torbalar, numune ile doldurulur, belli bir basınçta (2,8 kg/cm^2 - 7 kg'lık yük) belli bir zamanda karşılaştırılır. Torbalar belli şartlar altında 6'lı sıra halinde üstüste dizilirler. Bundan sonra toplam kekleşen (yapışan) miktar hassas terazide tartılarak her bir torba için belirlenir. Numunenin ağırlığı, kekleşen numune miktarıyla birlikte her bir torba için belirlenir. Bu numunenin ağırlığı, kekleşme eğiliminin bir ölçüsüdür.

Deneysel Materyaller:

Laboratuvar ölçeğinde, 2,8 kg/cm^2'lik basıncı oluşturabilmek amacıyla 7 kg askılı ağırlık, 15 mm çapında çelik bilya, her biri 100 g olarak ayarlanmış gübre paketlerin arasına düzgün istif yapılabilmesi amacıyla 60×90×15 mm ebadında tahta bloklar.

İşletme şartlarında kekleşme testi:

Kekleşme, dökme olarak veya torbada muhafazası sırasında gübrenin topaklaşma ve kekleşme meylini ifade eder. Kekleşme, gübrenin nem içeriğine, granül iriliğine, tane sertliğine, depolama sıcaklığına, depolama basıncına, depolama süresine ve malzeme bileşimine bağlıdır. Aşırı kekleşme, gübrenin iletiminde ve tarlaya verilmesinde sorunlar yaratır. Kekleşme meylinin tayininde, sıcaklığı kontrol edilen klima odası, gübre torbaları (iç kat 0,05 mm polietilen , orta kat bir kat kağıt, dış kat 0,1 mm polipropilen, torbanın gübreyle dolu ölçüleri, en 9 cm, uzunluk 18 cm, genişlik 12 cm), 12,5 mm açıklık, 30 cm eninde, 60 cm uzunluğunda elek, depolama rafları, taşıyıcı kren vinç, 0,28 kg cm^{-2} basınç uygulamak için ek ağırlık (60 kg) gereklidir (Şekil 6.1). Test uygulanacak torbalar, 30^{o} C sıcaklıkta raflara yerleştirilir. Torbanın üstüne, 10 - 15 mm kalınlığında kontrplak, bunun da üzerine ağırlık yerleştirilerek, 0,28 $kgcm^{-2}$ basınç uygulanır. Standart test süreleri, 1 - 3 ve 6 aydır. Standart depolama süresi sonrasında: 1.Ağırlık kaldırılıp, torbalar yerinde iken kontrol edilip, torba sertliği, yumuşak, hafif sert, orta sert derecesinde değerlendirilir. 2.Test torbaları, iki kez 1 m yükseklikten düşürülüp, sonra, gübre dikkatlice elenip, 12,5 mm' den büyük kesek yüzdesi bulunur. 3. Topak sertliği, parmakla ezilmeye çalışılarak kontrol edilir. Değerlendirme, hafif, orta veya sert olarak ifade edilir. Sert'ten kasıt, topağın elle, çekiçle vb. kırılamamasıdır.



Şekil 6. 1 Kekleşme testi [209]

Deneysel Yöntem;

Kullanılan ürün, torbalara doldurulmadan önce iyice karıştırılır. Hazırlanan torba, metal kalıba yerleştirilir. Numune, torba doluncaya kadar aralıksız doldurulur. Torba dikkatlice metal hadlerin içinden biraz yukarıya çekilir ve ağız kısmı katlanarak yapıştırılır. Doldurulan 6 torba yatay olarak plastik kılıfın içine aralarına metal ve ya PVC plaka konularak yerleştirilir. 2 haftalık bırakma süresince sıcaklık 20-25 °C arasında olmalıdır.

Hesaplama ve sonuç:

Dikkatlice gübre torbaları presten alınır. Plastik kılıf kaldırılır. Dikey düşme testi uygulanır. Torbalar önce bir yan yüzeyi, sonra diğer yan yüzeyi altta kalacak şekilde

aparattan bırakılır. Torba kesilerek açılır, kekleşen kısım toplanır ve tartılır, ağırlık (a) dır. Geri kalan torba içeriği de tartılır. Ağırlığı (b)'dır.

Kekleşme eğilimi (%1 (m/m)) aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\left(\frac{a}{a+b}\right)\times 100 \qquad (6.7)$$

a = kekleşen toplam ürün numunesi, g

(a+b)= numunenin toplam miktarı, g

Depolama sırasında, kekleşen ürünün ağırlığı maksimuma ulaşır. Depolama süresi 0,5 kg/cm^2 basınç için iki haftadır. Daha hızlı kekleşme eğilimi belirlenebilir. Depolama zamanı 1 gün için basınç 1 kg/cm$^{2'}$ dir. Metod, CAN(%26) için uygulanabilir. Amonyum sülfat ve ya ürede uygulanmaz. Depolama sırasında sıcaklık mümkün olduğunca sabit tutulmalıdır. Sıcaklık değişmeleri kekleşme üzerinde ters etki yapabilir. Depolama sıcaklığı amonyum nitrat gübresi kullanılıyorsa 30 °C'nin üzerinde olmamalıdır.

6.7 EDTA ile Gübrede Sülfat Tayini

Materyal ve metod;

Hidroklorik asit ve etanol içinde kalsiyum sülfat, sülfat olarak ayrılır. Eriokrom black T indikatörü ile pH 10,5' da, ayrılmış olan kalsiyum sülfatın, disodyum EDTA ile titrasyonu esasına dayanır [208].

Deneysel Materyaller;

0,05 M Disodyum – EDTA, eriokrom black T, bromkresol yeşili, hidroklorik asit – kalsiyum klorat çözeltisi, 1 M; 1,19 g/cm^3 HCl, 2 M Amonyak, % 99,5 Etanol, Buffer çözeltisi, Magnezyum-EDTA çözeltisi.

Deneysel mateyalin hazırlanışı:

Eriokrom black T: 200 mg eriokrom black T, 15 mL etanolamin ve % 96' lık 5 ml etanolde çözülür.

Bromkresol yeşili: 40 mg brom kresol 0,01 N, 6 mL sodyum hidroksit içinde çözülür. 100 mL'ye hacim tamamlanır.

Hidroklorik asit –kalsiyum klorat çözeltisi: 250 g $CaCl_2$, 300 mL hidroklorik asitte çözülür, soğutulur, hacim 1 L'ye tamamlanır.

Buffer çözeltisi (pH; 10,6 - 10,8): 70 g amonyum klorat, 300 mL suda çözülür, ve 0,91 g/cm^3 yoğunluğundaki amonyaktan 570 mL ilave edilir. pH kontrol edilir. Gerekirse hidroklorik asit ve ya sodyum hidroksit ile ayarlanır.

Magnezyum – EDTA çözeltisi: 3 g magnezyum oksit tartılarak 1 L'ye EDTA ile tamamlanır.

Deneysel Yöntem;

İlk adımda, tane büyüklüğü 2 mm'den küçük olan öğütülmüş numuneden 1 g tartılarak, 250 mL' lik behere koyulur. Öncelikle beher içersine 10 mL su eklenir ve Karbondioksit reaksiyonu bitinceye kadar 5 mL damla su dikkatlice eklenir, beher dikkatlice karıştırılır. Daha sonra, 10 mL hidroklorik asit – kalsiyum klorat çözeltisi ilave edilir ve üzerine 100 mL etanol eklenerek 15 dk soğumaya bırakılır. Gooch krozesinden beherdeki çözelti süzülür. Beher ve kroze serbest klor kalmayıncaya kadar yıkanır. Kroze, 400 mL'lik behere aktarılır. 20 mL 1 M'lik hidroklorik asit'den 20 mL eklenir ve birkaç dakika karıştırılır. Hazırlanan bu çözelti üzerine 2 damla brokresol yeşili eklenir ve amonyak ile yeşil renge dönünceye kadar titre edilir. Sırasıyla 5 mL magnezyum –EDTA çözeltisi, 10 mL buffer çözeltsi ve 3 damla eriokrom black T eklenerek 200 mL' ye seyreltilir. Bu yeni elde edilen çözeltinin pH'ı 10,5 olmalıdır. Disodyum –EDTA ile mavi renk oluncaya kadar titre edilir. Sarfiyat V (mL)'dir.

Hesaplama ve sonuç:

$$\% \ SO_4^{-2} = V \times M \times \left(\frac{96}{10 \times a} \right) \qquad (6.8)$$

a = numune miktarı (g)

M=Disodyum –EDTA' nın molaritesi

V =Sarfedilen disodyum –EDTA (mL)

6.8 Azotlu Gübrede Sülfat Tayini

Gübre materyali içerisindeki bir diğer sülfat tayini gravimetrik yöntem ile yapılır. Bu metod ile 10 – 350 mg sülfat içerikli gübre materyaline uygulanabilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için ortamda sodyum, amonyum, magnezyum, alüminyum, 10 mg demir ve 50 mg kalsiyum, 500 mg potasyum, 5 mg nitrat ve 5 mg fosfat bulunmalıdır [208].

Deneysel yöntem;

Zayıf asitli ortamda sülfat, baryum klorür ile baryum sülfat şeklinde çöker. Çökeleğin ağırlığı, sülfat miktarının bir ölçümüdür.

Deneysel Materyaller;

Baryum klorür çözeltisi, Metik kırmızısı, 4N' lik hidroklorik asit, 4 N'lik amonyak

Materyal ve Metod;

Uygun miktardaki (10 mL) numuneden bir 800 ml lik beher alınır ve 300 mL' ye seyreltilir. Birkaç damla metil kırmızısı eklenir ve hidrokorik asit ve ya amonyak ile titre edilir. 6 mL hidroklorik asit eklenir ve kaynayıncaya kadar ısıtılır. 10 mL baryum klorür çözeltisini, 100 mL' ye su ile seyreltilir, kaynayıncaya kadar ısıtılır, karıştırılır, bu çözelti ile sülfat çözeltisi karıştırılır. Çözeltinin bulunduğu beher, buhar banyosunda bir saat ısıtılır ve çözelti 40 °C' de bir gece bekletilir. İyi gözenekli bir filtreden süzülür ve serbest klorür çökeleği, sıcak su ile yıkanır. Ağırlığı belli bir kroze içinde (g_0,mg) süzgeç kağıdı yakılır, 800 °C' de yanan çökelek soğutulur ve tartılır (g_1,mg).

Hesaplama: Sülfat miktarı aşağıda gösterildiği şekilde mg cinsinden hesaplanabilir.

$$SO_4^{-2}(mg) = (g_1 - g_0) \times 0{,}4115 \tag{6.9}$$

g_1 = kroze ve çökeleğin ağırlığı, mg

g_0 = Boş krozenin ağırlığı, mg

Burada,

Eğer demir 10 mg'dan ve ya kalsiyum 50 mg'dan daha çok harcanırsa bu maddeler, etilen amin tetra asetik asidin (Disodyum – EDTA) sodyum tuzunun katılmasıyla elimine

edilebilir. Bu tuzun çözünürlüğü, asidik ortamda maksimum 2 g katılmasıyla sonlanır. Bu miktar çözeltide, en az 300 mg demir ve 200 mg kalsiyum bulunması muhtemeldir.

Ayrıca, 5 g nitratın altındaki miktarlar, hidrokorik asitin katılması ile çözelti kuruyana kadar buharlaşmasıyla uzaklaşmış olacaktır. Sülfürik asitin kaybından kaçınılmalıdır. Na^+ katyonu, sülfürik asit miktarına bağlı olarak fazlası harcanmış olacaktır.

6.9 pH Tayini

%10'luk sulu gübre çözeltisinin pH metre ile 20 °C de belirlenmesidir [208].

Materyal ve Metod:

Deneysel Materyaller: pH metre, cam ve kalomel elektrod.

Deneysel yöntem;

Gübre materyali, 0,5 mm' lik elekte elenir. 10 g gübre materyali, 100 mL' lik erlene konur, sallayarak karıştırılır. Karbondioksitten (CO_2) arındırılmış 90 mL su konur ve erlenin ağzı kapatılarak ½ saat çalkalanır. Eğer gerekirse, çözelti beyaz banttan süzülür. Ve pH berrak çözeltide 20 °C 'de tayin edilir.

6.10 İnce Taneli Yığın Yoğunluğunun Tayini

Gübrenin bir kaba serbestçe doldurulmasından sonra ölçülen birim hacim kütlesi her bir cm^3 için gram olarak (g/cm^3) tartımıdır(TS 6804) [208].

Deneysel Materyaller;

Hassas Terazi, 1000 cm^3'lük ölçü silindiri, doldurma cihazı,

Deneysel yöntem;

Gübre numunesi, nem içermemelidir. Doldurma cihazına silme doldurulur. Kilitleme kolu vasıtası ile kapak açılır. 2 dakika sonra ölçü silindirinden orta parça ve boş doldurma cihazı çıkarılır. Fazla gübre sıyırılır. Doldurulmuş ölçü silidirinin içindekiler 1 g hassasiyetle tartılır.

Hesaplama ve sonuç:

$$d\left(\frac{g}{cm^3}\right)=\frac{m}{V} \quad (6.10)$$

m=gübre numunesinin tartımı, g

V=ölçü silindirinin silme hacmi, cm^3

6.11 Gübrelerin Sıkıştırılmış Yığın Yoğunluğu Tayin Metodu

Gübrenin huni şeklindeki özel kaptan, hacmi bilinen özel bir ölçü silindirine boşaltılması, silindirin el ile vurularak sıkıştırılması ve içindekinin tartılması yöntemine dayanır [208].

Materyal ve Metod;

Hassas terazi, sıkıştırma cihazı

Deneysel yöntem;

Rutubetsiz gübre, ölçü silindirini doldurmaya yetecek miktardan daha fazla gübre altı kapalı huniye konur. Huninin sürgüsü sonuna kadar açılır ve 20-25 sn ölçü silindiri ile boşaltılır. Boşaltım sırasında gübrenin sıkışması için ölçü silindirine 2-3 defa hafifçe vurulur. Huninin sürgüsü kapatılır. Ölçü silindiri 2-3 mm kaldırılıp düşürülerek tamamen sıkışması sağlanır. Doldurulmuş ölçülü silinidirin içindekilerin toplam kütlesi tartılır.

Hesaplama ve sonuç:

$$d\left(\frac{g}{cm^3}\right)=\frac{m}{V}$$

m=gübre numunesinin tartımı, g

V=ölçü silindirinin silme hacmi, cm^3

6.12 Erimiş Amonyum Nitrat Numunesinin Alınması (DSM E 0019)

Yöntem, erimiş amonyum nitrat numunesinin alınması ve erime analizi için numunenin hazırlanması esasına dayanır [208].

Deneysel materyal: 250 mL kapasiteli paslanmaz çelik beher, 10 mL kapasiteli paslanmaz çelik kepçe, içerden tıpalı şişe

Materyal ve Metod:

Deneysel yöntem:

Paslanmaz çelik beher, kepçe ve şişe 105 °C' de 3 saat kurutulur. Boş şişenin kütlesi m_o, g olarak kaydedilir. İşletme şartlarından numuneyi almak için 30 sn buhar vanası açılır ve paslanmaz çelik beherin temizliği yapılır. Buhar vanası kapatılır ve reaktörün numune vanası açılır. Erimiş maddenin akış hızına göre, numune vanasının açıklığı belirlenir. Paslanmaz çelik beher çelik beher doldurulur ve erimiş madde tekrar boşaltılır. Numune vanası kapatılır. Paslanmaz çelik kepçe ile 10 mL erimiş madde, paslanmaz çelik beherden tıpalı şişenin içine alınır ve şişe hemen kapatılır. Erimiş madde ile şişenin kütlesi tayin edilir. Beherin içersindeki kalan erimiş madde atılır. Buhar vanası açılır ve 2 dakika temizlendikten sonra buhar vanası kapatılır.

6.13 Formaldehit Yöntemi ile %95'lik Gübre Çözetisinde Amonyum Nitrat Tayini

Formaldehit Metodu:

%95 lik amonyum nitrat çözeltis içerisindeki amonyum nitrat muhteviyatının tayininin esasına dayanır. Formaldehit ile amonyağın reakiyonunda hekzametilen tetramin ve asidin bir ekivalent miktarı oluşur. Bu serbest asit, sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir [208].

Deneysel materyaller:

0,1 mol /L Sodyum hidroksit çözeltisi; 0,5 mol/L standart volumetrik sodyum hidroksit çözeltisi; %40'lık formaldehit çözeltisi; karbonmonoksiti uzaklaştırılmış su, cam elektrot ve kalomel elektrot içeren pH metre.

% 40 konsantrasyondaki formaldehit çözeltisinin pH'ı, sodyum hidroksit çözeltisi ile 8,7'e getirilir.

Deneysel yöntem;

Deneyde kullanılacak örnek materyal, DSM-E 0019 – E' de ifade edildiği gibi hazırlanır. Buna göre, tıpalanmış şişenin içinde erimiş materyali, 500 mL lik ölçülü kap içine konulur ve karıştırılır. Bu çözeltinin 25 mL'si pipetle 250 mL'lik bir behere konulur ve üzerine 100 mL su ilave edilir. Elektrotlar yerleştirilerek pHmetre bağlanır. Manyetik

karıştırıcı yardımıyla karıştırılır ve pH 5,4 oluncaya dek sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilir. Elde edilen bu son çözeltisi üzerine 10 mL formaldehit ilavesi yapılır. pH 8,7 oluncaya dek sodyum hidroksit sodyum hidroksit ile titre edilir. Sarfiyat V mL olarak kaydedilir. Aynı şekilde boş deneme yapılır ve bu denemede harcanan sodyum hidroksit miktarı V mL olarak kaydedilir.

Amonyum nitrat muhteviyatı aşağıdaki şekilde %(m/m) cinsinden hesaplanır:

$$\%Wt = \frac{(V - Vo) \times C \times 80.04}{10\left(m_{1g} - m_{0g}\right)} \times \frac{500}{25} = \frac{\left(V - Vo\right) \times C \times 160.08}{\left(m_{1g} - m_{0g}\right)} \quad (6.11)$$

Burada:

V=harcanan sodyum hidroksit çözelti sarfiyatı (mL).

V_0=boş denemede harcanan sodyum hidroksit çözelti sarfiyatı (mL).

C=Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin mol/L cinsinden konsantrasyonu

m_{og}=Numune öncesi tıpa ile şişenin g cinsinden kütlesi

m_1 =Numune sonrası tıpa ile şişenin g cinsinden kütlesi

6.14 Amonyum nitrat çözeltisinde alkalite tayin metodu

Nötralizörden alınan amonyum nitrat çözeltisinde alkalitenin belirlenmesi esasına dayanır [208].

Deneysel Materyaller:

0,1 N sülfürik asit, 0,1 N sodyum hidroksit, Metil kırmızısı – metilen mavisi (indikator)

İndikatör çözeltilerinin hazırlanışı: 60 g metil kırmızısı (sodyum tuzu) ve 40 mg metilen mavisi 100 ml su içinde çözülür.

Deneysel Yöntem:

Reaktör (nötralizörden) alınan sıcak numune, kristal tuzları çözülünceye kadar karışıtırılır. Bu esnada, su ve azot kaybı olmamasına dikkat edilir. Sonrasında 100 g berrak çözelti, 300 mL' lik erlene alınır, bu şekli ile tartılır, $g_{o;}$ Soğumaya bırakılır ve tekrar tartılılır, g_1 olarak kaydedilir. Hazırlanan çözeltiye 3 damla indikator eklenir, 80

ml su ilavesi yapılır ve çözelti karıştırılır. Hazırlanan çözelti, 0,1 N Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile titre edilir ve sarfiyat (V, mL) kaydedilir.

Hesaplama ve sonuç:

$$\%\,Alkalite = \frac{v \times t \times 17{,}03}{10 \times (g_1 - g_0)} \tag{6.12}$$

v= sülfürik asit sarfiyatı, mL

t= sülfürik asit normalitesi, N

$g_1 - g_2 =$ Numunenin tartım ağırlığı, g

6.15 Amonyum Nitrat Çözeltisinin Asitlik ve Bazlığının Tayini

Titrimetrik yöntem ile serbest nitrik asitin sodyum hidroksit ile ve ya serbest amonyağın sülfürik asit ile titre edilir [208].

Materyaller:

0,1 N Sülfürik Asit

0,1 N Sodyum Hidroksit

Metil kırmızısı- Metilen mavisi indikatör çözeltisi: Bu indikatör çözeltisi, 60 gr metil kırmızısı (sodyum tuzu) ve 40 mg metilen mavisi, su içinde çözülür.

Karbondioksiti uzaklaştırılmış su

Deneysel materyalin hazırlanması;

Kristalize tuzu çözünene kadar 100 g çözelti, eş zamanlı karıştırma ile numune ısıtılır ve karıştırılır. Bu 100 g numune, 300 mL'lik behere alınır. Bu değer m_0 ,g olarak kaydedilir. Isıtılan bu numune soğuduktan sonra tekrar tartılır (m_1 g). Soğuyan çözelti üzerine 3 damla indikatör çözeltisi ile 80 mL saf su eklenerek içeriğindeki tuzun çözünmesi sağlanır. Sodyum hidroksit ve ya sülfürik asit ile renk değişimine kadar titre edilir. Harcanan miktar (*V*), mL olarak kaydedilir.

Hesaplama;

Aşağıdaki formül, kullanılarak mg/L cinsinden asitlik ve bazlık hesaplanabilir.

$$\frac{V \times t}{m_1 - m_0} \times 1000 \quad (6.13)$$

Burada,

V =Titrasyonda harcanan sülfürik asitin, sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi, L

t= Titrasyonda kullanılan sülfürik asit ve ya sodyum hidroksitin normalitesi, N

m_0: Boş beherin kütlesi (mg)

m_1: Kurutmadan önce kap ve numunenin kütlesi (mg)

m_1-m_0=numune miktarı, g

6.16 Kalsiyum Amonyum Nitrat içersindeki Rutubetin Tayini

Gravimetrik yöntem ile amonyum nitrat ügbresini seyreltmek amacıyla kullanılan kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) içeriğindeki suyun buharlaştılması ve kütle kaybının tayin edilmesi esasına dayanır [208].

Deneysel yöntem;

300 g numune ile analiz gerçekleştirilir. 300 g numune, kurutularak bir behere alınır m_0,g ağırlığındaki behere alınıp tartılır ve m_1 (g) olarak kaydedilir. Beher içerisindeki numune 105 °C ye ısıtılmış etüvde 3 saat boyunca kurutulur. Sonrasında soğutularak tartılır ve m_2 (g) olarak kaydedilir.

Hesaplama:

Aşağıdaki formül kullanılarak kalsiyum amonyum nitrat numunesi içersindeki rutubet, yüzde (%) olarak hesaplanabilir.

$$\frac{(m_1 - m_2) \times 100}{(m_1 - m_2)} \quad (6.14)$$

Burada,

m_1: Kurutmadan önce kap ve numunenin kütlesi (mg)

m_2: kurutmadan sonra kap ve numunenin kütlesi (mg)

6.17 Kireç Taşı/ Dolomit Analiz Metodu

Kalsiyum amonyum nitrat gübresinin üretilmesi esnasında seyreltme amacıyla ortama ilavesi yapılan kireç tozunun ($CaCO_3$), içeriğindeki mevcut suyun ve silikatların miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Amonyum nitratın seyreltilmesi için kullanılan kalsiyum karbonat, öğütülme şekli ve süresi olarak kalsiyum magnezyum karbonata (dolomit) benzer, ancak kalsiyum karbonat, manezyum karbonat içermemektedir [208].

Deneysel yöntem;

Kireç taşı değirmeninden alınan kireç tozu örneği, 10 g alındıktan sonra etüvde 105 °C'de 3 saat kurutulduktan sonra analize başlanır. Kireç tozu (kalsiyum karbonat) ve dolomit (kalsiyum magnezyum karbonat) 1000- 1100 °C'de nemini kaybetmektedir. Bu esnada, tüm karbonatlar karbondioksite dönüşmektedir. Karbondioksitin, amonyum nitrat üretiminde yarattığı sorunlardan ayrıca bahsedilecektir.

Nem analizi için, Porselen bir krozeye 0,5 g kireç tozu numunesi tartılarak, 1 saat boyunca 110 °C'de kurutulur, sonrasında soğutularak tartılır. Ağırlıktaki azalma, higroskopik nemi verir.

Karbondioksit analizi ise, gübre endüstrisinde " ateş zaiyatı" olarak bilinir ve kireç tozu/ dolomit numunesinin ihtiva ettiği kabondioksitin bir ölçüsünü verir. Tartılan 0,5 g numune, 1 saat süre ile 110 °C'de kurutularak nemi alındıktan sonra, 1-1,5 saat süre ile 1000-1100 °C sıcaklıkta etüvde bekletilir. Sonrasında soğutulduktan sonra tartılarak % CO_2 (karbondioksit) muhteviyatı hesaplanır. Hesaplanan bu değer, ateş zaiyatını vermektedir.

$$(Ca,Mg,Fe,Mn)CO_3 + SiO_2 \rightarrow CaO, MgO + CO_2 + H_2O + (Ca,Mg,Fe,Mn \text{ silikatlar}) \qquad (6.15)$$

6.18 Silisyumdioksit ve Asitle Çözünmeyen Silikatların Analizi

Amonyum nitrat çözeltisini seyreltme amcıyla kullanılan kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonat bir miktar silisyum dioksit ve ya aitle çözümeyen silikat bileşikleri içermektedir. Dolayısı ile seyreltme ortamında silisyum di oksit içeriğinin bilinmesi gerekmektedir [208].

Deneysel yöntem;

Numuneden 1 - 1,5 g buharlaşma kapsülüne alınarak üzerine, 5 - 10 mL saf su eklenir. Sonrasında, 5 – 10 mL derişik HCl ilavesi yapılır ve üzeri saat camı ile kapatılır. 30-60 dk arasında 100 °C'de su banyosunda bekletilerek içeriğindeki fazla nemin buharlaşması sağlanır. Su banyosundan çıkarılan numune, soğutulduktan sonra, 5 mL HCl ilavesi yapılır ve 2-3 dk beklendikten sonra 25 mL saf su ilavesi yapılır ve 5-10 dk kadar kaynatılır. Burada asıl amaç, çözünen bütün maddelerin çözeltiye geçmesinin sağlanmasıdır. Elde edilen sıvı çözelti, sık gözenekli bir filtre kâğıdından süzülerek sabit tartıma getirilmiş porselen krozeye alınır ve 1000 °C'de yakıldıktan sonra, soğutularak tartılır ve %SiO_2 miktarı tayin edilir.

$$\%SiO_2 : \left(\frac{(A-B)}{C} \right) \times 100 + D \qquad (6.16)$$

A: işlem öncesi filtre kağıdı ve silisyum dioksitin tartılan ağırlığı, g

B: işlem sonrası filtre kağıdı ve silisyum dioksitin ağırlığı, g

C: alınan örnek ağırlığı, g

D: silisyum dioksitin yüzde cinsinden miktarı

6.19 Alüminyum oksit ve Demir Oksit Cinsinden Rutubet Tayini

Silisyum dioksit analizi yapıldıktan sonra, başlangıçta 10 g'lık kireç tozunun kalan kısmı, 500 ml'lik balon jojeye alınır ve hacim tamamlanır. Bu çözeltiden 150 -200 mL alınarak, 600 mL'lik behere alınır ve kaynayıncaya kadar ısıtılır. Sonrasında, saf derişik amonyum hidroksit ilavesi, çökelek görülünceye kadar yapılır. 5 mL kadar doygun bromlu sudan ilave edilir. pH kontrol edilecek şekilde, amonyum hidroksit ilavesi yapılır. Çözelti, 5 - 10 dk kendi halinde kaynatılır. Hızlı süzme yapan filtre kâğıdından yavaş yavaş süzülür. Çökelek % 1' lik sıcak amonyum nitrat çözeltsi ile 3-4 kez yıkanır ve porselen krozeye alınır. 1000 ^oC' de sabit tartıma gelinceye kadar yakılır, soğutulur ve yüzde (%) cinsinden olarak R_2O_3 hesaplanır [208].

$$\%R_2O_3 = \frac{D}{C} \times 100 \qquad (6.17)$$

A: R_2O_3 çökeleği ve porselen kroze ağırlığı, g

B: yakma işlemi sonunda kalıntı ve porselen kroze ağırlığı, g

C: alınan örneğin ağırlığı, g

D: *(A-B)* işlem sonucunda kalan silisyum dioksitin ağırlığı, g

Reaksiyonlar,

$2FeCl_2 + 2HCl + (Br_2 + H_2O) \rightarrow 2FeCl_3 + HBr + H_2O$ (6.18)

$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NH_4Cl$ (6.19)

$AlCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$ (6.20)

Yakma esnasında meydana gelen reaksiyonlar,

$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3+3H_2O$ (6.21)

$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3+3H_2O$ (6.22)

şeklindedir.

6.20 Amonyum nitrat İçeriğindeki Kireç tozu ve Dolomitin Reaktivite Metodu

Analizin temeli, amonyum nitrat eriyiğine kireç taşı ilavesinden sonra oluşan küçük miktardaki kalsiyum nitratın tayin edilmesi ve değişik kireç taşı reaktivitelerinin bu şekilde belirlenmesi esasına dayanır [208].

Deneysel Yöntem;

500 mL'lik alüminyum bir behere 1000 mg amonyum nitrat tartılır. Beher elektrikli düz ısıtıcının üzerine yerleştirilir ve erimesi sağlanır, 180 °C de sabit tutulur. Düzenli olarak karıştırılır ve numune sıcaklığının 180 °C de sabit kalması sağlanır.

Kireç tozu, bu işlem için 150 mikron altı % 90 olacak şekilde tane boyutuna sahip olmalıdır. Ve reaktivite analizi için belirlenen miktar (*m*) ilave edilir. İlaveden sonra, sıcaklık 15 °C düşer. 5 dakika içinde homojenlik sağlanmalı ve sıcaklık 180 °C olmalıdır. Homojenlik sağlandıktan sonra her biri 100 g olacak biçimde; hemen, 10 dakika sonra numunesi, 15 dakika sonra numunesi, 20 dakika sonra numunesi olacak şekilde toplam 4 numune alınır. Sonrasında bu 4 numune karıştırılarak kalsiyum nitrat tayini yapılır.

Hesaplama ve sonuç:

Kireç taşının /dolomitin reaktivitesi, 20 dk sonra gözlenen kalsiyum nitratın miktarı olarak kabul edilir.

Amonyum nitrat ile kireç taşı /dolomit arasındaki reakiyon şöyledir.

$$2NH_4NO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + 2NH_3 + H_2O \quad (6.23)$$

Bu reaksiyona göre, aşağıdaki eşitlik ile 1000 g kalsiyum amonyum nitrat çözeltisi içerisinde bulunan kireç tozu ve azot miktarı arasındaki bağıntı, seyreltme amacıyla kullanılan kireç taşının reaktivitesini vermektedir.

$$\frac{35-t}{35} = \frac{y}{1000} \quad (6.24)$$

Buna göre *t*, kalsiyum amonyum nitratın içerdiği kütlece azotu, *y* ise 1000 g'lık numunede kireç taşının kütlece miktarını ifade eder. 35 değeri, kalsiyum amonyum nitrat çözeltisi içerisinde bulunabilecek maksim azot miktarını ifade etmektedir.

Kalsiyum amonyum nitrat üretiminde, seyreltme amacıyla kullanılan kalsiyum karbonat, üretimin cinsine göre, amonyum nitrat çözeltisi ile reaksiyona girdiğinde, reaksiyon sonucu oluşan kalsiyum nitrat miktarı aşağıdaki şekilde formülize edilebilir.

$$s = \frac{164 \times m}{100} = 1{,}64 \times m \quad (6.25)$$

Burada m, 1000 g amonyum nitrat numunesinde gerekli olan kireç tozunun miktarıdır. Bu değer, kullanılan kalsiyum karbonat değerine karşılık oluşan kalsiyum nitratın oranlanması ile 1000 g örnek içersindeki kalsiyum nitratın oluşan miktarını bularak, kireç tozunu reaktivitesinin hesaplanmasına yardımcı olmaktadır.

P, 1000 g numunede belirlenen kalsiyum nitratın gram olarak miktarıdır (Reaksiyon ortamında oluşan kalsiyum nitrat miktarı). Bu durumda kireç taşı reaktivitesi (R),

$$R(\%) = \frac{P}{S} \times 100 \quad (6.26)$$

Buna göre, teorik oluşan kalsiyum nitrat ve reaksiyon ortamında oluşan kalsiyum nitratın birbirlerine olan oranı yüzde (%) cinsinden kireç taşı reaktivitesini vermektedir.

6.21 Azotlu Gübre İçeriğinde Kalsiyum Nitrat analizi

Analiz, % 20 - 34,8 azot içeren asidik olmayan kalsiyum amonyum nitrata uygulanır [208]. Kalsiyum nitrat $Ca(NO_3)_2$ içeriği %2' den daha düşük olmalıdır.

Daha düşük miktarda azot içeren kalsiyum amonyum nitrat çözeltisi için reaktivite hesaplanabilir. Bunun için izlenecek deneysel yöntem şu şekildedir.

Deneysel Materyaller;

Saf metanol: su içeriği, minimum % 0,01 olmalıdır.

Sodyum hidroksit çözeltisi: 5 N (200 g NaOH 1 L' de çözülür)

0,04 N EDTA disodyum tuzu $2H_2O$ (M_A= 37324 g/mol)'den 7, 45 g tartılarak 80 °C de 2 saat kurutulur ve 1 L suda çözülür.

0,2 g Magnezyum Klorür.

N/25 standart kalsiyum klorür ($CaCl_2$): 110 °C de sabit tartıma getirilen $CaCl_2$'den 13,874 g tartılır ve 250 mL'ye seyreltilir.

Patton ve Reeder's reaktifi: Reaktif (indikatör) çözeltisinden 0,1 g tartılır ve etil alkolle 100 mL'ye tamamlanır.

Deneysel Yöntem;

İşletme şartlarında elde edilen CAN (kalsiyum amonyum nitrat) gübresinden 5 g tartılır ve üzerine 90 mL metanol ilavesi yapılır. Numune, kalibre edilmiş kuru balon jojeye tartılır. Ağzı kapatılarak 1 saat karıştırılır. 100 mL'ye metanol ile tamamlanır. İyice karıştırılarak filtre edilir.

Süzülen çözeltinin ilk 10 mL'si atılabilir. Süzüntü berrak olmalıdır. 500 mL' lik erlene 10 mL saf metanol çözeltisinden ilave edilir. Yaklaşık 190 mL saf su konur. pH metre yerleştirilir. 5 N NaOH ile pH değeri 12,5 okununcaya kadar alkali yapılır. 0,5 ml indikatör Patton ve Reeder's reaktifi eklenir. Mikrobürete 0,04 N EDTA çözeltisi konur. İndikatör rengi menekşe-kırmızı renkten mavi renge dönünceye kadar EDTA ile titre edilir.

Hesaplama ve sonuç;

$$g\left(Ca\left(NO_3\right)_2\right)=\frac{0{,}003282\times n\times 100}{10} \tag{6.27}$$

p gram CAN içeriğindeki ağırlıkça $Ca(NO_3)_2$ miktarı ise,

$$\%Wt=\frac{0.003282\times n\times 100}{10}\times\frac{100}{p}=\frac{3.282\times n}{p} \tag{6.28}$$

olarak ifade edilir.

BÖLÜM 7

AMONYUM NİTRAT ÜRETİMİNDE ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİ İYİLEŞTİRMEK İÇİN KULLANILAN KİMYASALLAR VE ZAMAN PERİYODLARI

7.1 Gübre Üretim Prosesi ve Depolama Sürecinde Zaman Periyodları

7.2 Zaman Periyodu (01.11.2012 - 01.04.2013)

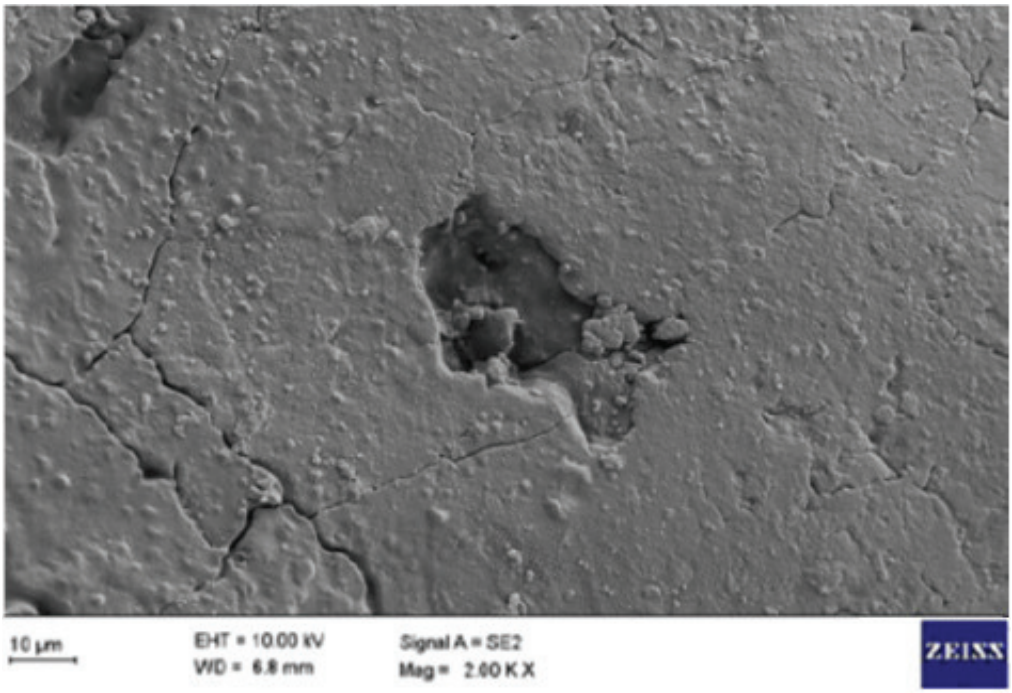
Zaman Periyodu (01.11.2012 - 01.01.2013)

Depolama sürecinde, %0,1 kalsiyum lignosülfonat ve 1,0 mol silisik asit / 5,6 mol sülfürik asit katkılı amonyum nitrat üretimi esnasında, ilgili prosesin başlangıç aşaması olan ilk üç aylık (01.11.2012-01.01.2013) zaman dilimi sonucunda alınan gübre numunelerine ait elek analizi Tablo 1'de gösterildiği gibidir. Tablo 1 'de gösterildiği gibi, amonyum nitrat üretimi, bu çalışmaya konu olan katkıların mevcut olduğu ve saf amonyum nitrat üretimi için tekrarlanmıştır. Böylelikle, kimyasal katkının amonyum nitrat partikülleri üzerine yaptığı etkinin incelenebilmesi hedeflenmiştir.

Kırılma dayanımı testi, her bir yüzdelik dilimden alınan tanecik örneklerine uygulanmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır.

Çizelge 7. 1 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

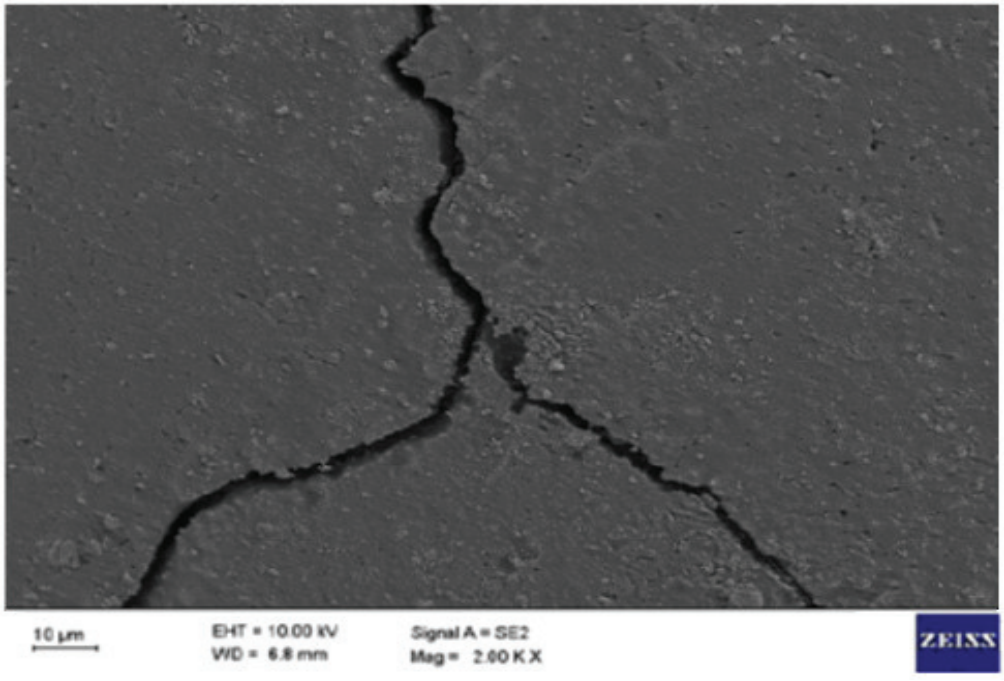
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,51	34,18
H_2O [%]	0,351	0,362
3,35 mm [%]	3,9	4,1
2,5 mm [%]	41,1	42,5
2 mm [%]	42,6	41,6
1,0 mm [%]	10,5	11,0
0,5 mm [%]	1,0	0,8
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,2	1,1



Şekil 7. 1 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 2 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

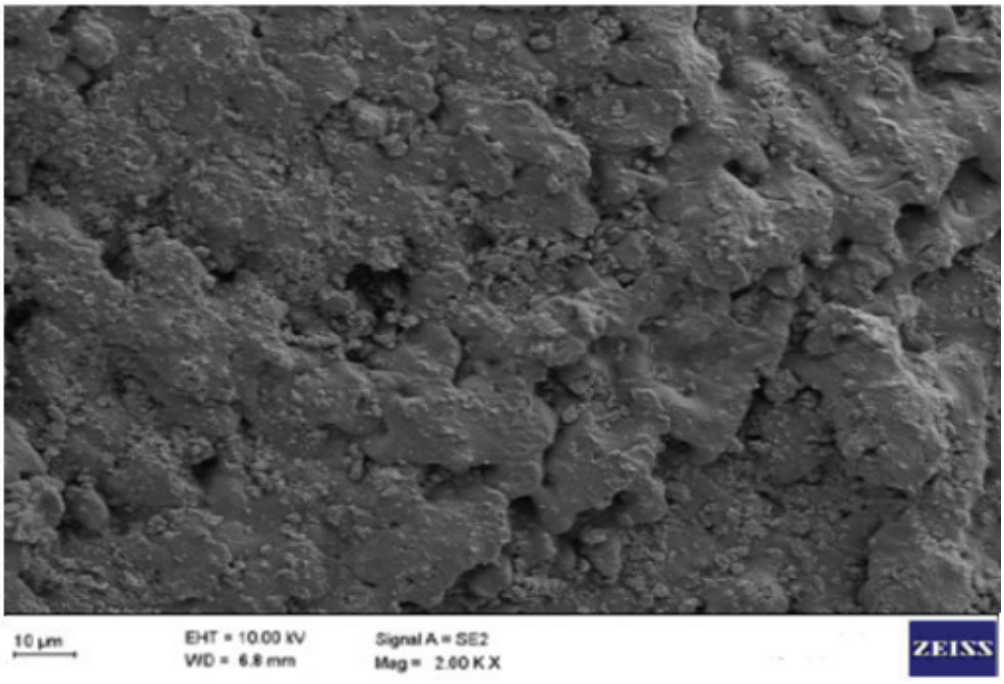
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,82	34,41
H_2O [%]	0,331	0,371
3,35 mm [%]	4,2	4,3
2,5 mm [%]	42,1	42,5
2 mm [%]	41,1	41,7
1,0 mm [%]	12	11,1
0,5 mm [%]	0,6	0,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,01	1,1



Şekil 7. 2 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 3 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

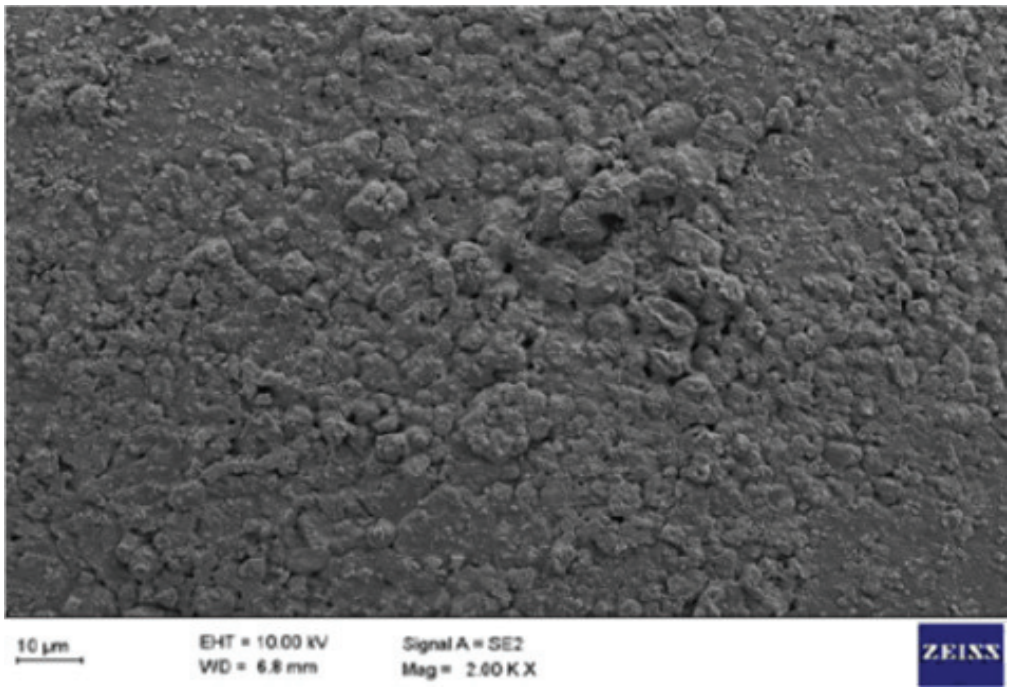
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,11	34,56
H_2O [%]	0,291	0,321
3,35 mm [%]	4,5	4,4
2,5 mm [%]	41,1	41,5
2 mm [%]	41,3	41,6
1,0 mm [%]	13	12,1
0,5 mm [%]	0,1	0,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,4	1,21



Şekil 7. 3 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 4 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

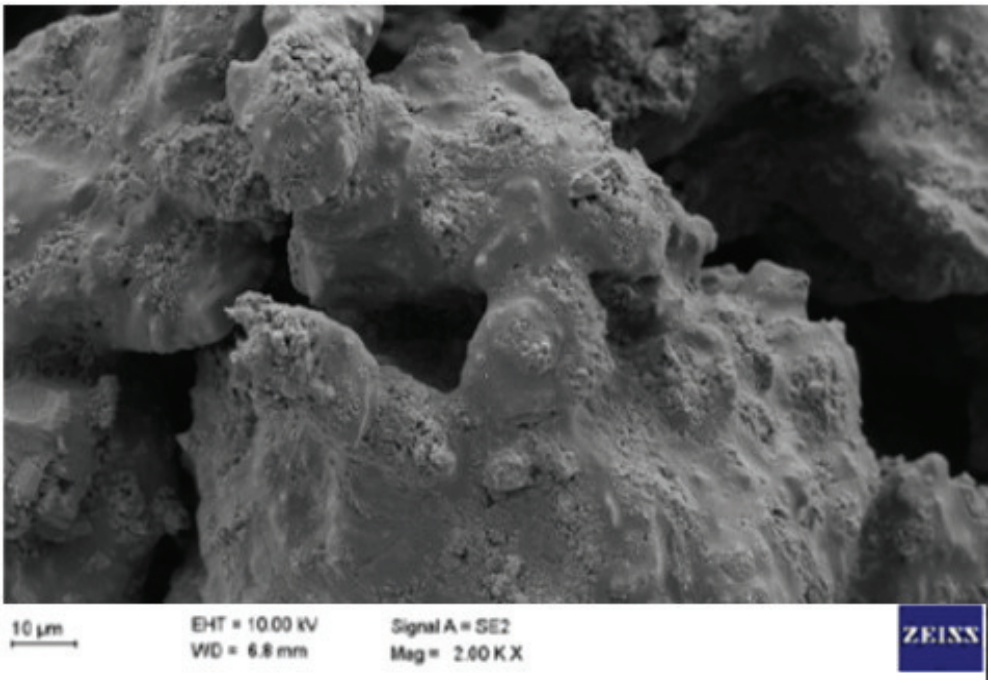
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,01	34,22
H_2O [%]	0,258	0,329
3,35 mm [%]	3,7	4,2
2,5 mm [%]	40,9	41,9
2 mm [%]	42,5	40,7
1,0 mm [%]	12,1	13,1
0,5 mm [%]	0,8	0,1
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,12	1,14



Şekil 7. 4 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 5 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

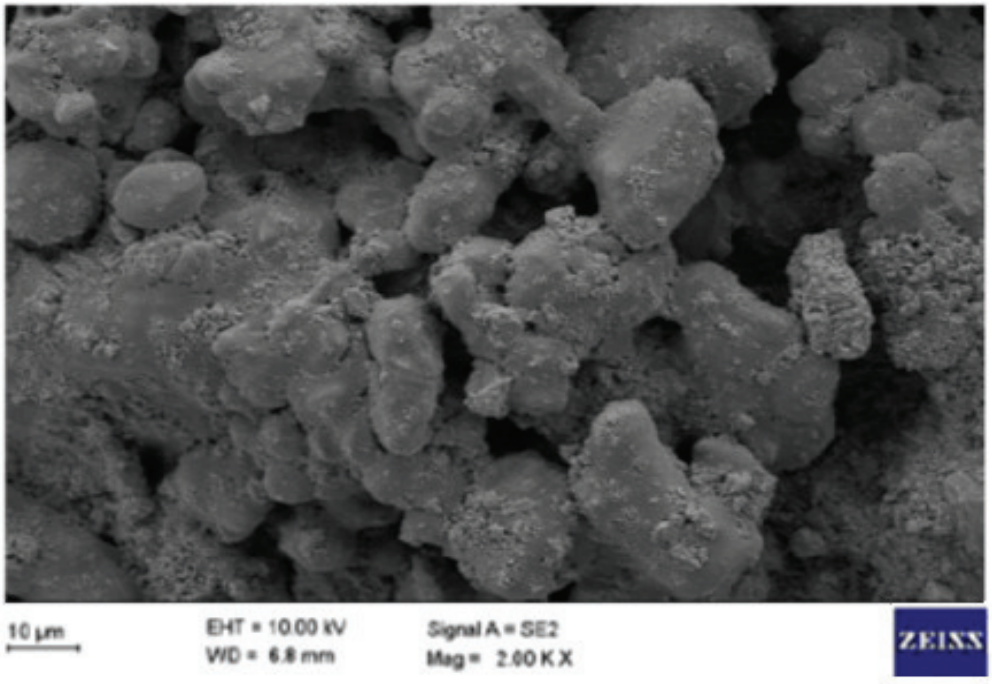
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,51	34,43
H_2O [%]	0,289	0,354
3,35 mm [%]	3,4	4,2
2,5 mm [%]	41,4	41,5
2 mm [%]	42,4	42,0
1,0 mm [%]	12,0	12,2
0,5 mm [%]	0,8	0,1
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,3	1,1



Şekil 7. 5 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 6 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,72
H_2O [%]	0,264	0,318
3,35 mm [%]	4,1	4,1
2,5 mm [%]	40,9	42,4
2 mm [%]	40,9	41,6
1,0 mm [%]	14,0	11,0
0,5 mm [%]	0,1	0,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,13	1,1

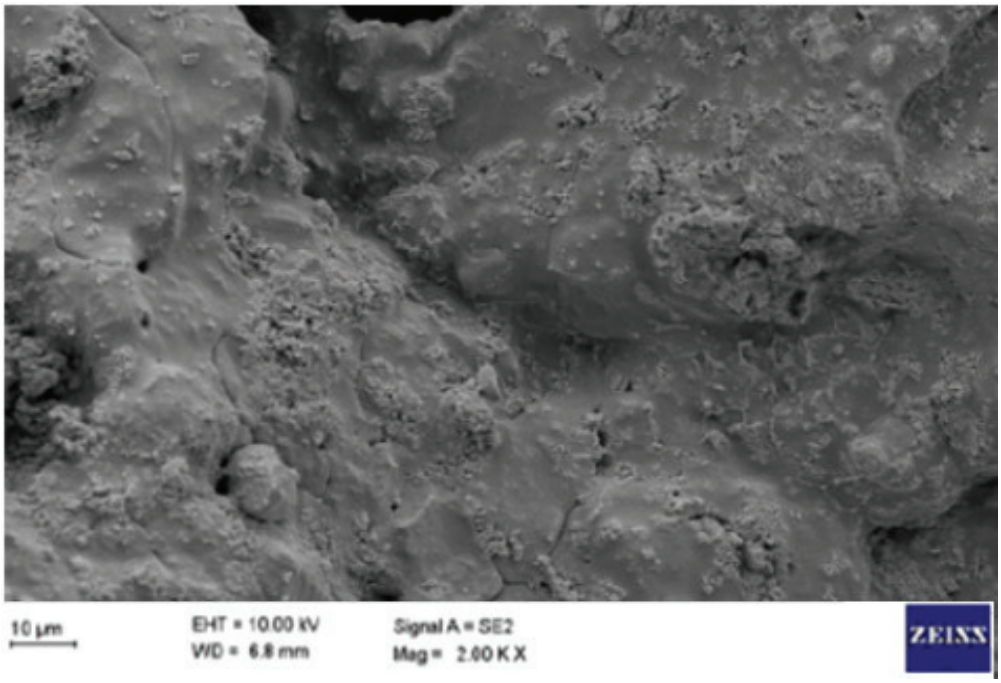


Şekil 7. 6 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Zaman Periyodu (01.01.2013 - 01.04.2013)

Çizelge 7. 7 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

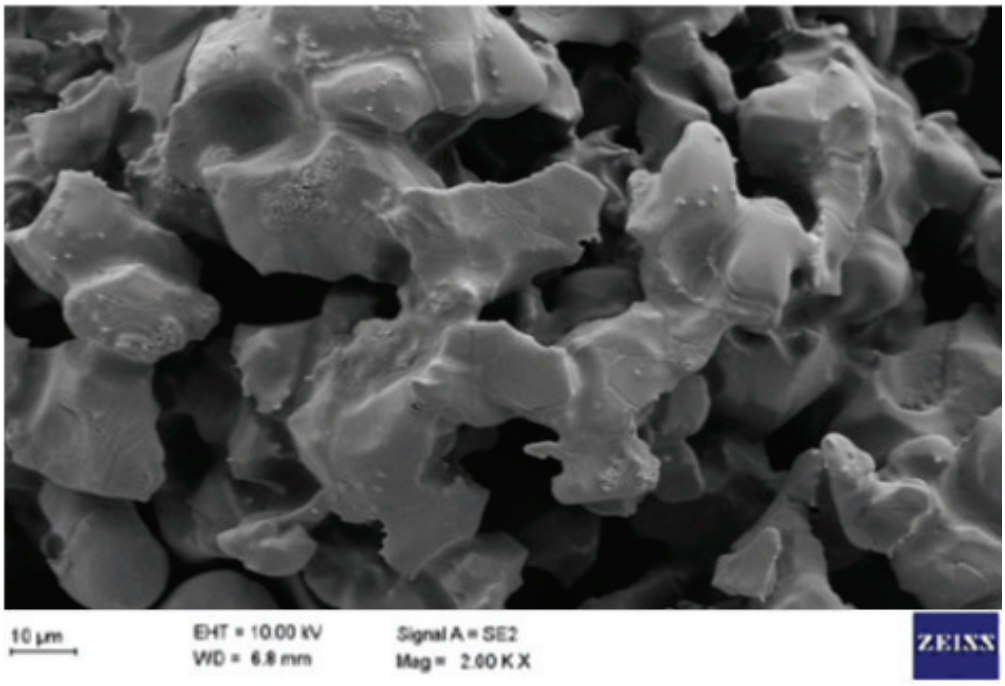
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,26	34,31
H_2O [%]	0,258	0,227
3,35 mm [%]	4,5	4,2
2,5 mm [%]	39,6	40,1
2 mm [%]	44,1	43,5
1,0 mm [%]	11,2	11,9
0,5 mm [%]	0,6	0,3
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,21	1,34



Şekil 7. 7 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 8 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

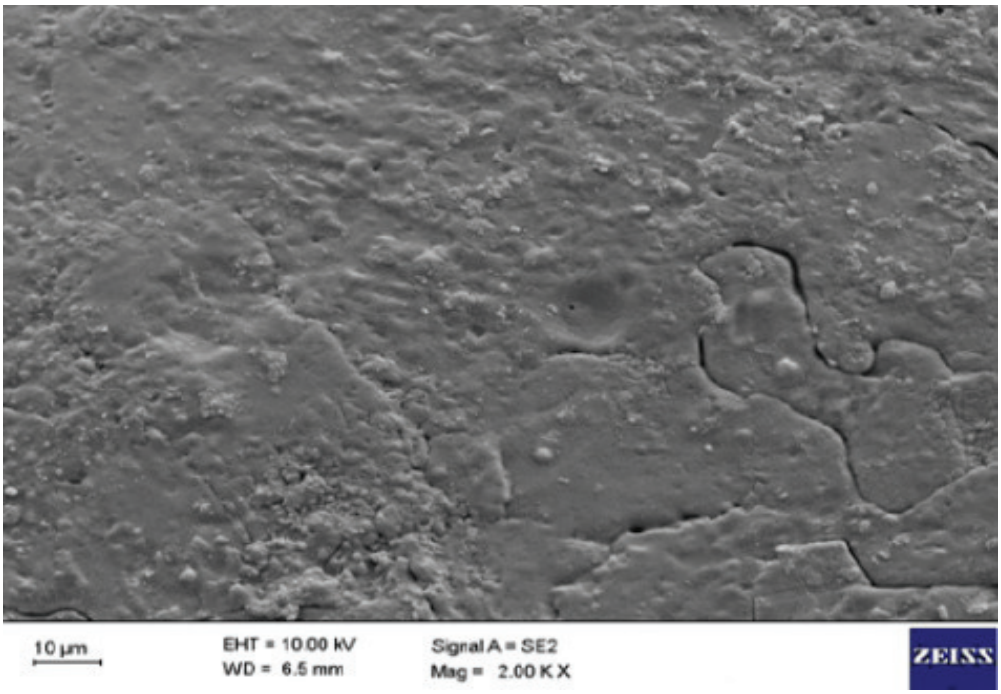
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,33	34,51
H_2O [%]	0,369	0,368
3,35 mm [%]	4,7	4,5
2,5 mm [%]	41,2	40,9
2 mm [%]	42,3	42,4
1,0 mm [%]	10,9	11,1
0,5 mm [%]	0,9	1,1
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,12	1,51



Şekil 7. 8 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 9 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

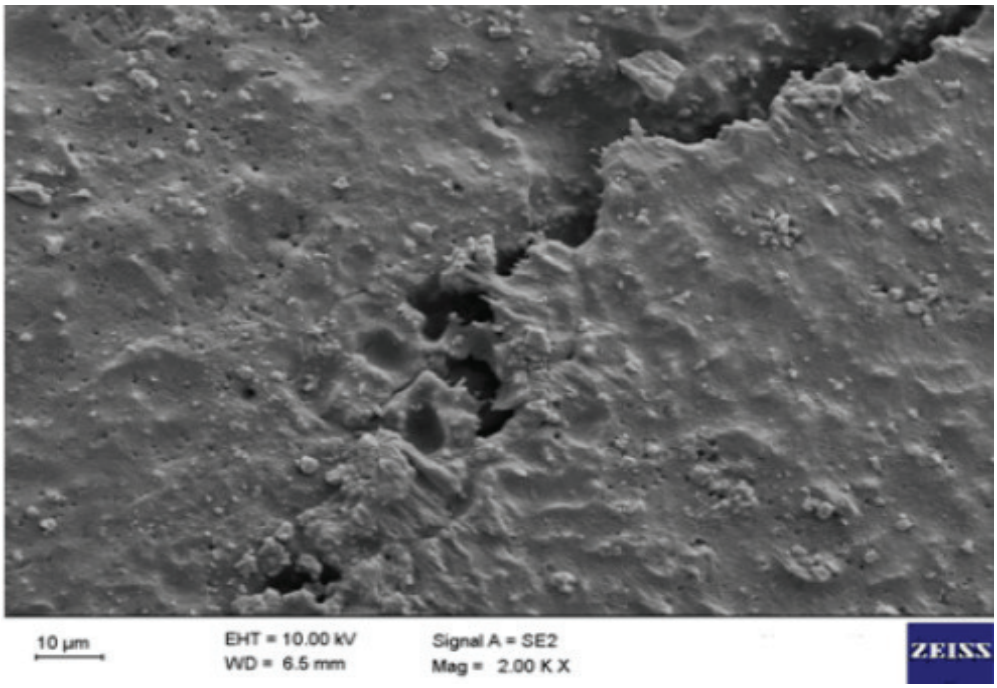
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,40	34,32
H_2O [%]	0,420	0,395
3,35 mm [%]	3,9	3,8
2,5 mm [%]	42,3	42,9
2 mm [%]	43,2	41,7
1,0 mm [%]	10,9	11,0
0,5 mm [%]	0	0,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,41	1,33



Şekil 7. 9 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 10 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

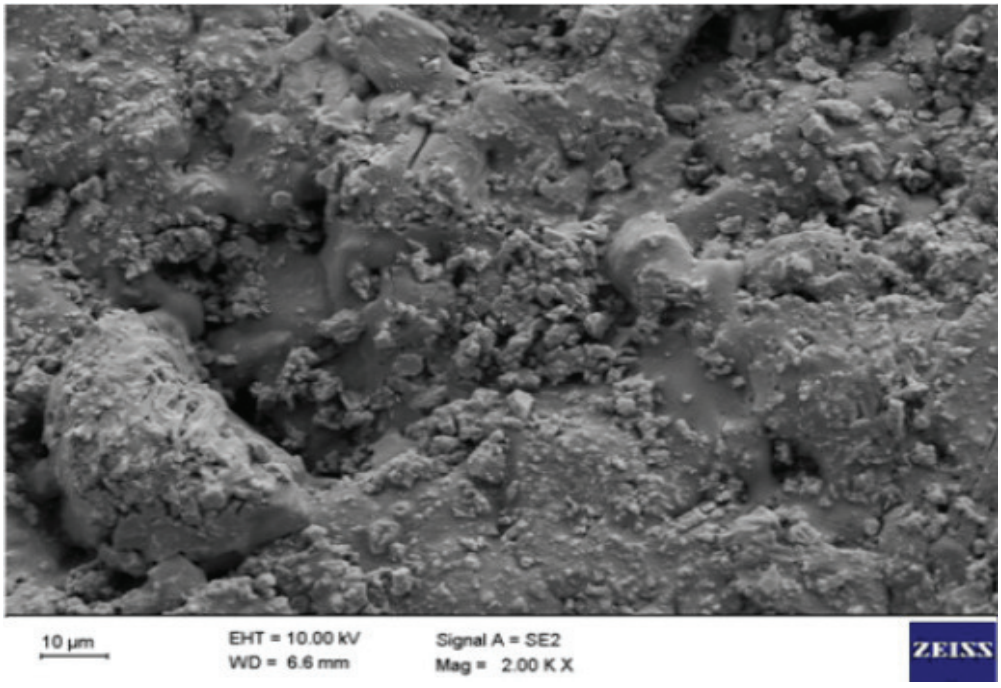
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,22	34,55
H_2O [%]	0,456	0,422
3,35 mm [%]	4,9	4,8
2,5 mm [%]	42,1	42,0
2 mm [%]	39,8	42,1
1,0 mm [%]	11,7	11,2
0,5 mm [%]	0,3	0
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,11	1,33



Şekil 7. 10 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 11 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

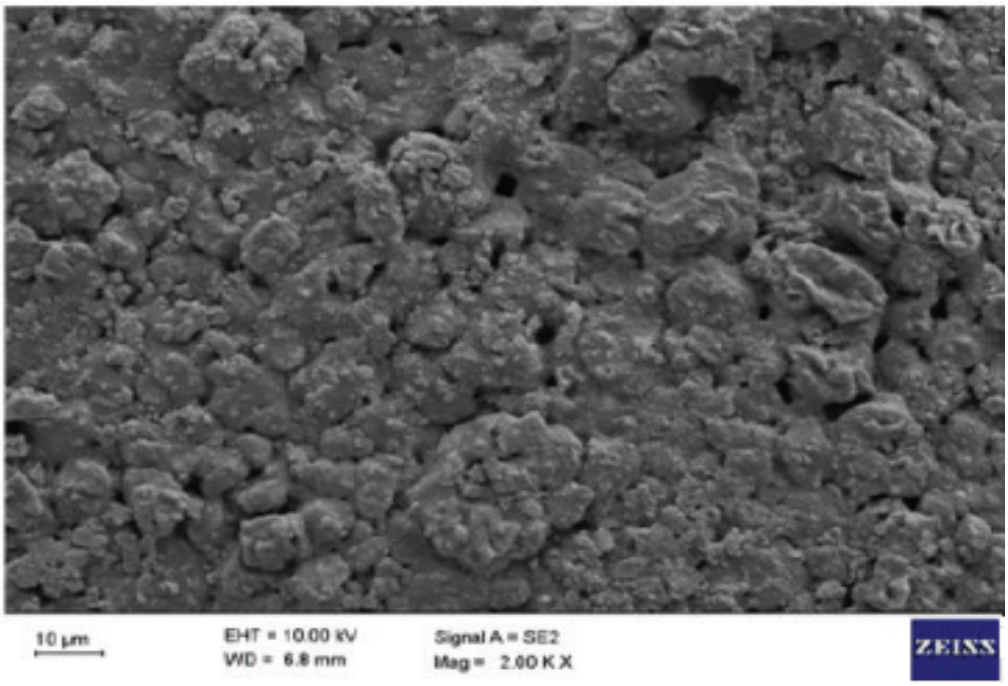
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,66	34,52
H_2O [%]	0,333	0,394
3,35 mm [%]	4,6	4,5
2,5 mm [%]	40,6	41,2
2 mm [%]	43,1	43,3
1,0 mm [%]	9,7	10,1
0,5 mm [%]	2,0	0,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,55	1,34



Şekil 7. 11 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 12 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,15	34,33
H_2O [%]	0,340	0,356
3,35 mm [%]	5,1	6,1
2,5 mm [%]	41,5	39,1
2 mm [%]	40,3	40,8
1,0 mm [%]	13,1	14,0
0,5 mm [%]	0,0	0,0
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,54	1,45



Şekil 7. 12 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Silisik asit ve prosese etkileri;

Yukarıda da bahsedildiği şekilde, azotlu gübrelerin depolama esnasında kimyasal dayanımını sağlamak ve prosese dahil edilen sülfürik asitin gübre çözeltisine olan etkilerini azaltmak için silisik asit katkısı düşünülmüştür.

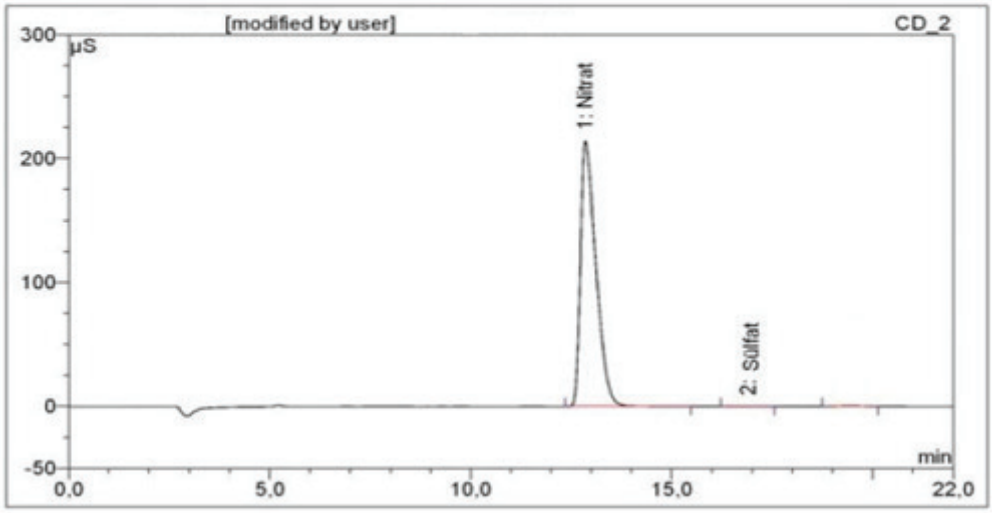
Buradaki değerlendirmede, gübre tanecikleri içerisindeki sülfat iyonlarının konsantrasyonu, iyon kromatografisi kullanılarak incelenmiştir. Üçer aylık zaman periyotlarında, 6 metre yükselik oluşturulmuş 100 ton'luk yığın halindeki gübrede sülfat konsantrasyonu değerlendirilmiştir.

İlk zaman periyodu olarak (01.11.2012 - 01.01.2013) sürecinde, kalsiyum ligno sülfonat ve silisik asitin dahili katkı olarak prosese etkileri aşağıda gösterildiği şekildedir.

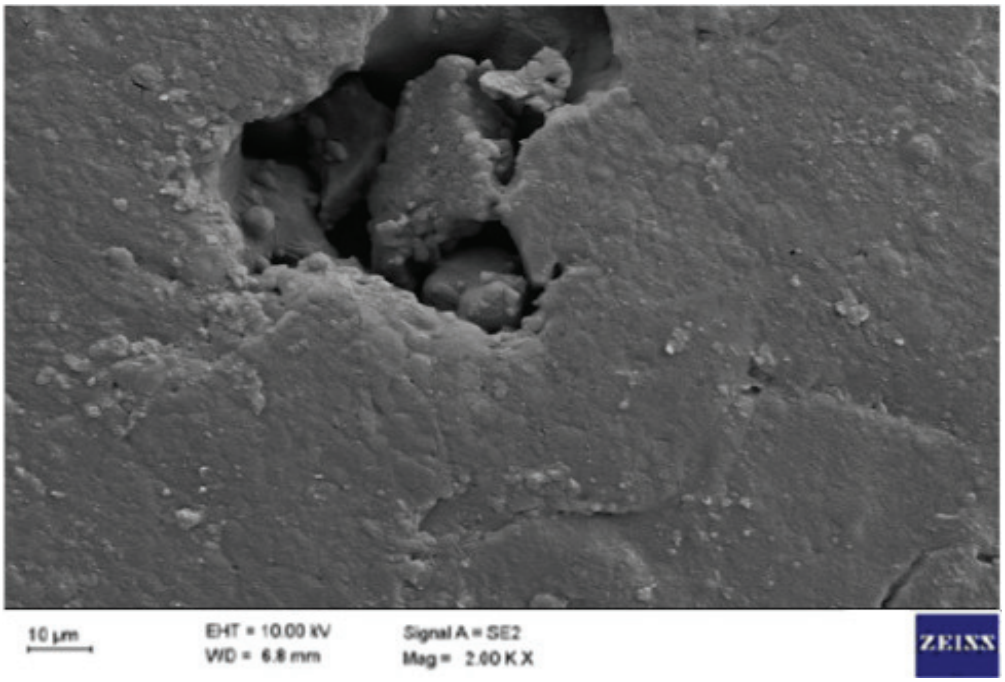
Çizelge 7. 13 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,56	34,42
H_2O [%]	0,456	0,531
3,35 mm [%]	4,6	6,2
2,5 mm [%]	43,2	41,7
2 mm [%]	43,6	42,6
1,0 mm [%]	8,0	9,1
0,5 mm [%]	0,6	0,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,91	1,56
SO_4 [%]	0,3	0,4

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	12,84	95,014	214,062	9600,0130	99,54
2	Sülfat	19,42	0,343	0,629	26,2655	0,27



Şekil 7. 13 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı



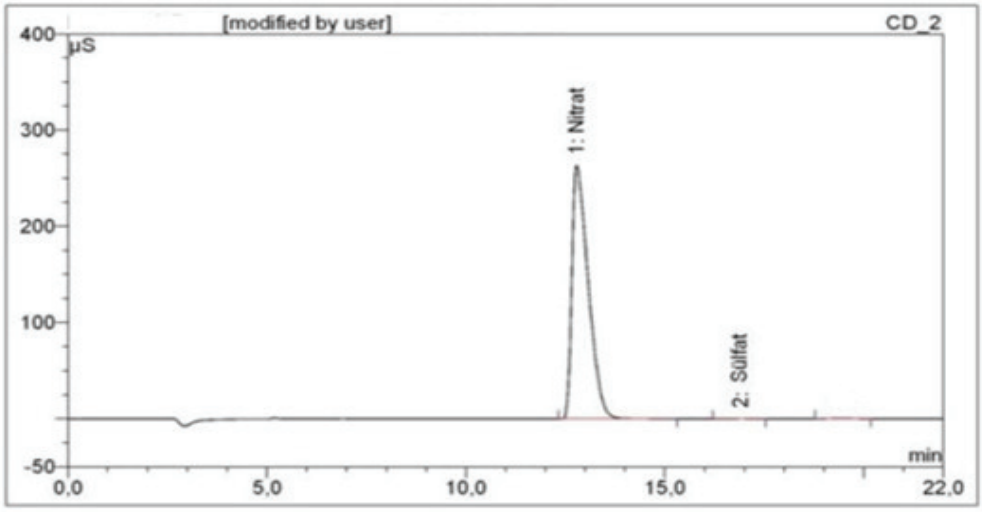
Şekil 7.14 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

(01.01.2013-01.04.2013) zaman periyodunda, Kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin dahili katkı olarak amonyum nitrat üretim sürecine etkileri aşağıda gösterildiği şekildedir.

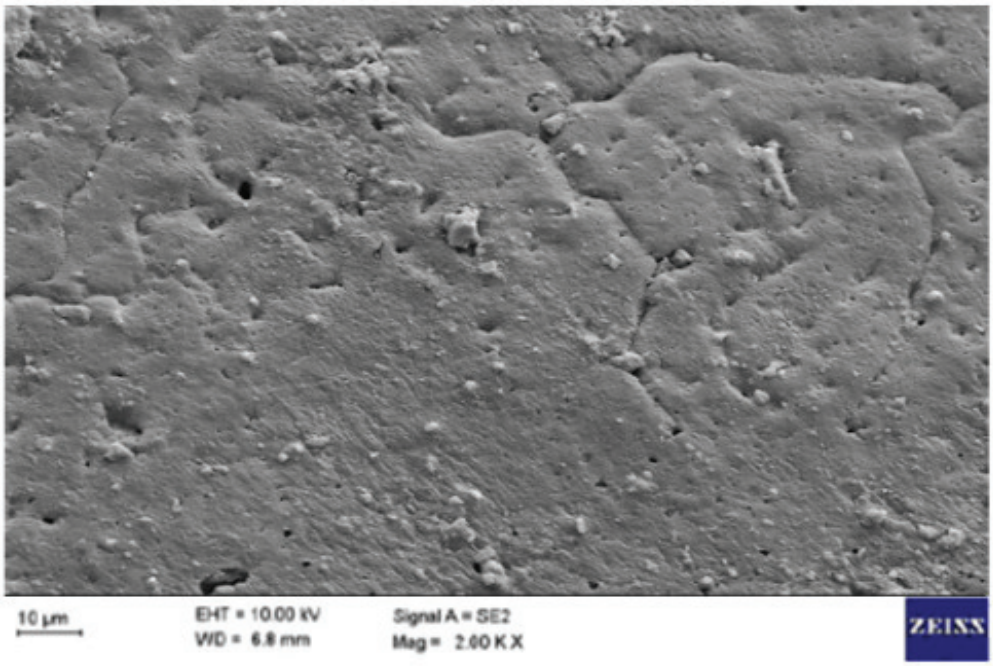
Çizelge 7. 14 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,59	34,68
H_2O [%]	0,587	0,492
3,35 mm [%]	4,2	5,7
2,5 mm [%]	42,5	42,9
2 mm [%]	42,6	42,9
1,0 mm [%]	10,0	8,0
0,5 mm [%]	0,7	0,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,48	1,56
SO_4 [%]	0,2	0,3

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	12,78	125,530	263,209	12683,1534	99,61
2	Sülfat	19,44	0,410	0,721	31,3372	0,25



Şekil 7. 15 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı



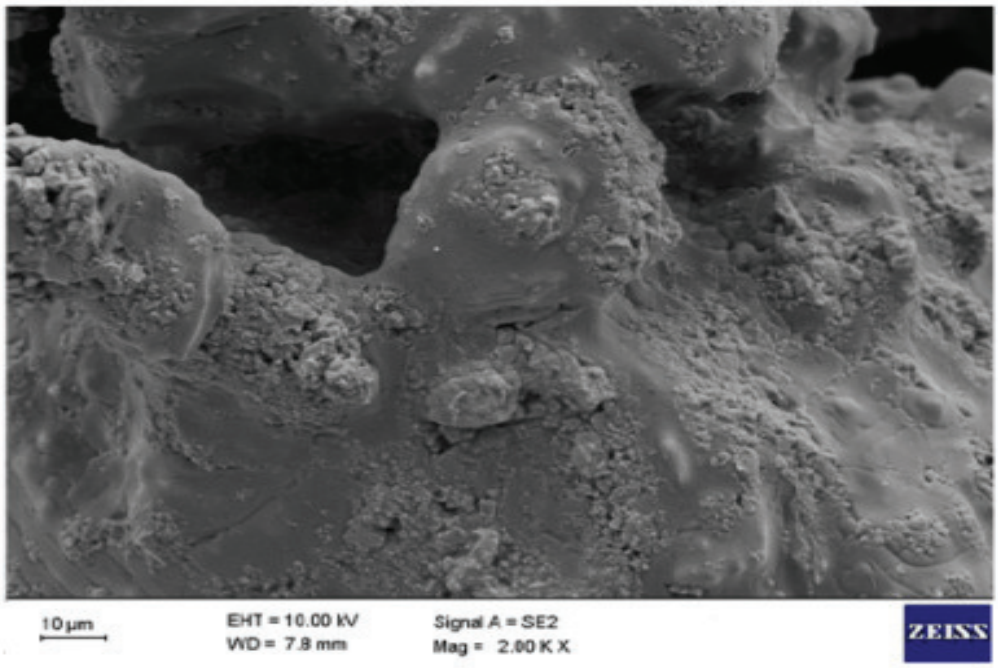
Şekil 7. 16 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

7.3 Zaman Periyodu (01.04.2013 - 01.10.2013)

Zaman Periyodu (01.04.2013 – 01.07.2013)

Çizelge 7.15 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

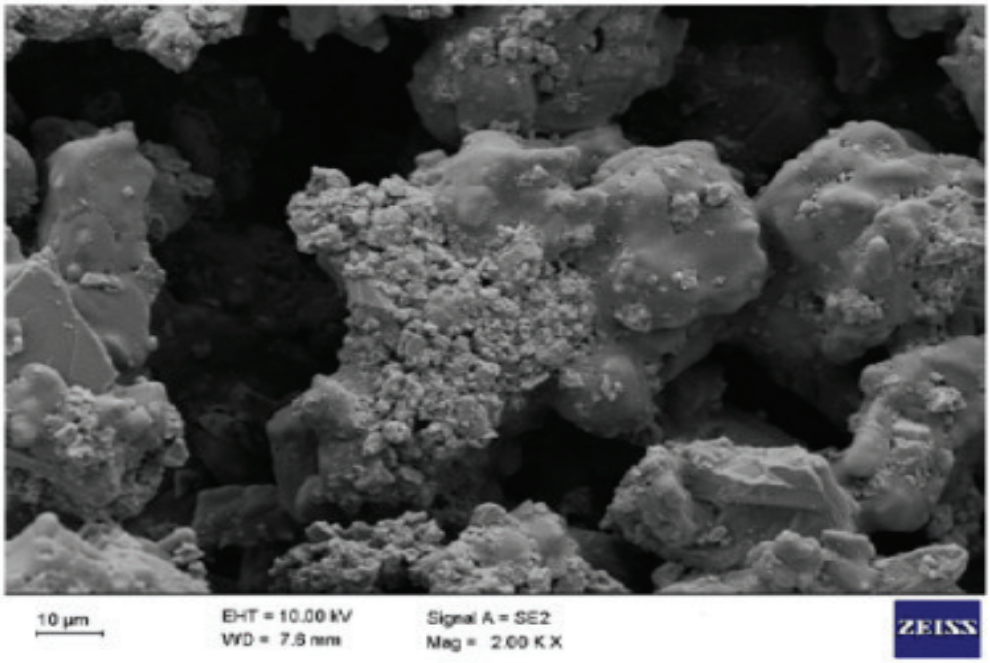
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,51	34,57
H_2O [%]	0,222	0,278
3,35 mm [%]	6,9	4,9
2,5 mm [%]	40,1	40,9
2 mm [%]	39,8	41,1
1,0 mm [%]	12,1	12,5
0,5 mm [%]	1,1	0,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,74	1,64



Şekil 7. 17 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 16 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

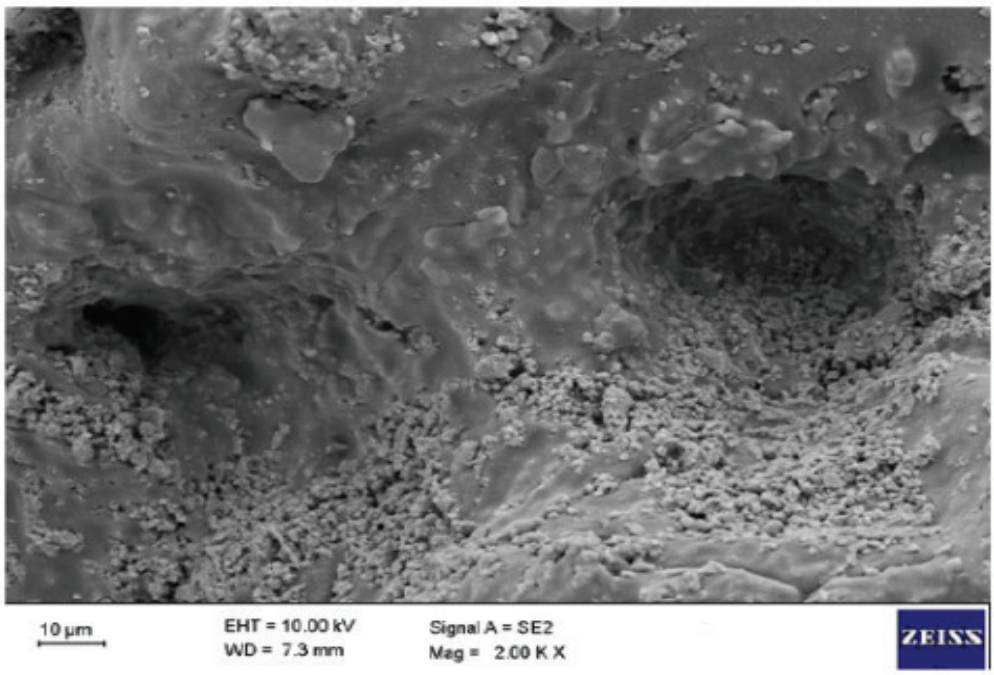
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,88	34,71
H_2O [%]	0,485	0,477
3,35 mm [%]	6,9	6,3
2,5 mm [%]	41,8	41,3
2 mm [%]	40,8	40,7
1,0 mm [%]	10,1	10,6
0,5 mm [%]	0,4	1,1
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,77	1,41



Şekil 7. 18 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 17 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

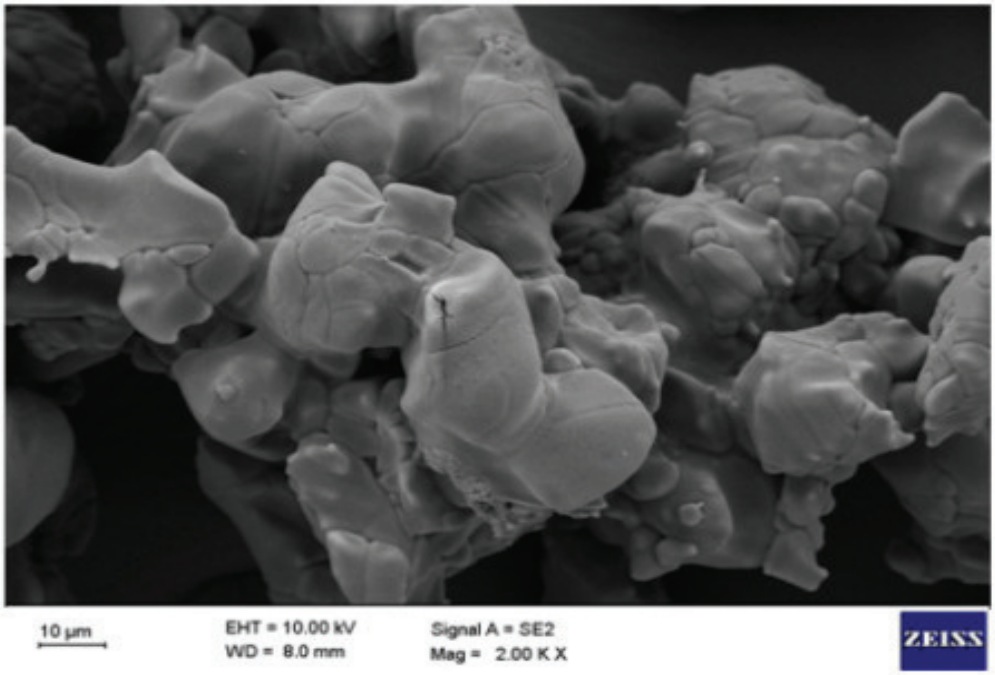
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,90	34,75
H_2O [%]	0,456	0,475
3,35 mm [%]	4,8	4,7
2,5 mm [%]	42,1	41,9
2 mm [%]	42,3	40,9
1,0 mm [%]	10,1	12,0
0,5 mm [%]	0,7	0,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,44	1,37



Şekil 7. 19 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 18 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

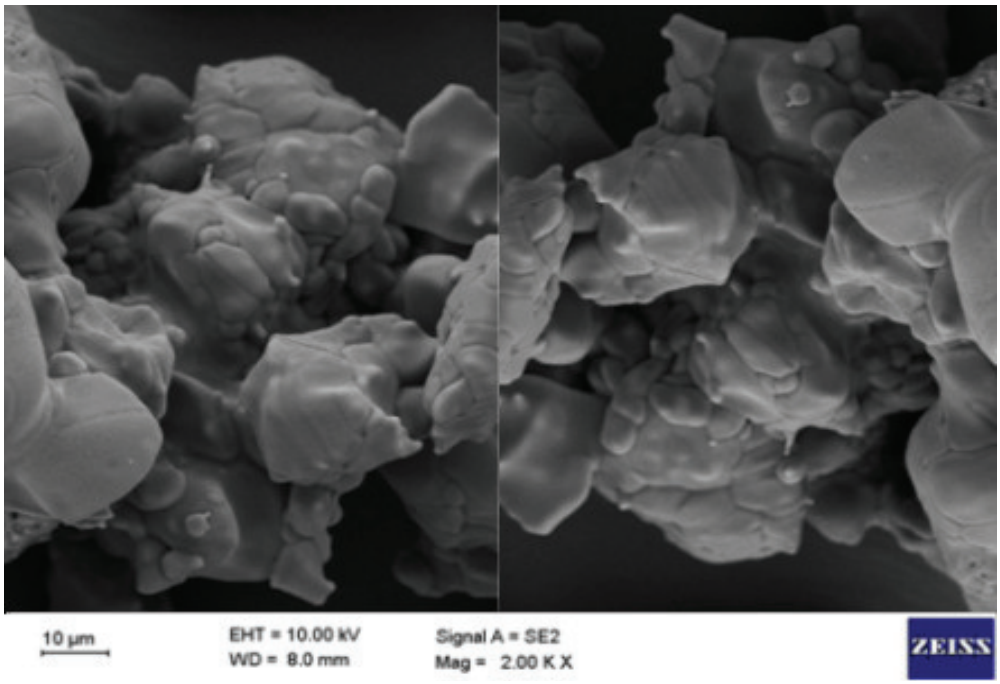
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,55	34,66
H_2O [%]	0,468	0,477
3,35 mm [%]	4,7	6,9
2,5 mm [%]	41,6	40,9
2 mm [%]	42,3	41,4
1,0 mm [%]	12,0	15,0
0,5 mm [%]	0,4	0,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,33	1,27



Şekil 7. 20 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 19 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

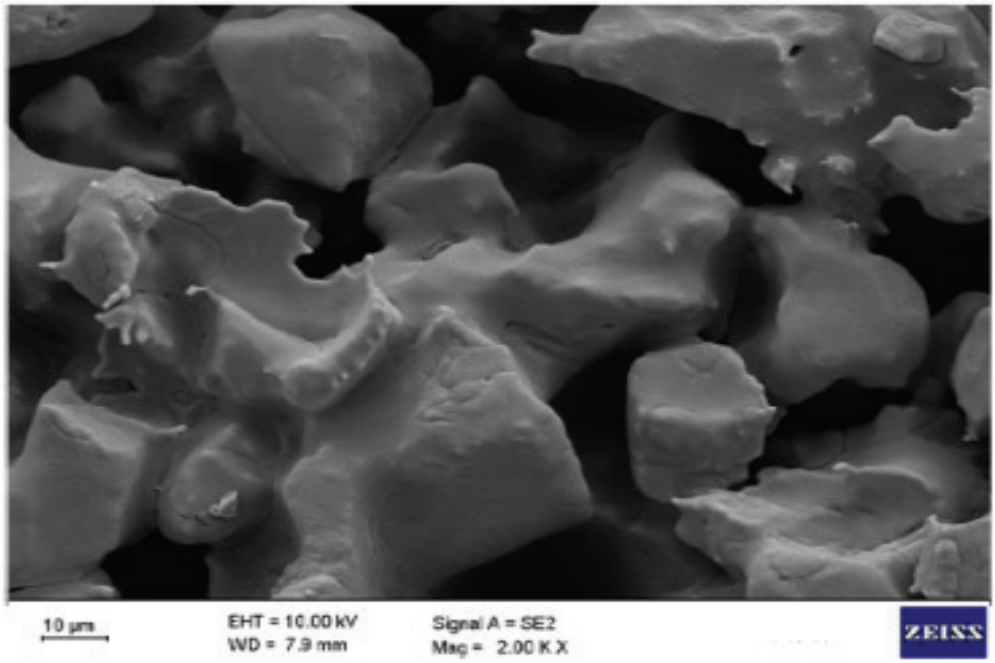
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,56	34,59
H_2O [%]	0,651	0,596
3,35 mm [%]	6,1	6,2
2,5 mm [%]	42,5	42,5
2 mm [%]	42,1	43,1
1,0 mm [%]	9,1	14,0
0,5 mm [%]	0,2	0,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,58	1,56



Şekil 7. 21 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 20 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,77	34,78
H_2O [%]	0,456	0,548
3,35 mm [%]	6,8	6,7
2,5 mm [%]	42,3	41,9
2 mm [%]	43,6	42,9
1,0 mm [%]	7,1	8,0
0,5 mm [%]	0,2	0,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,45	1,56



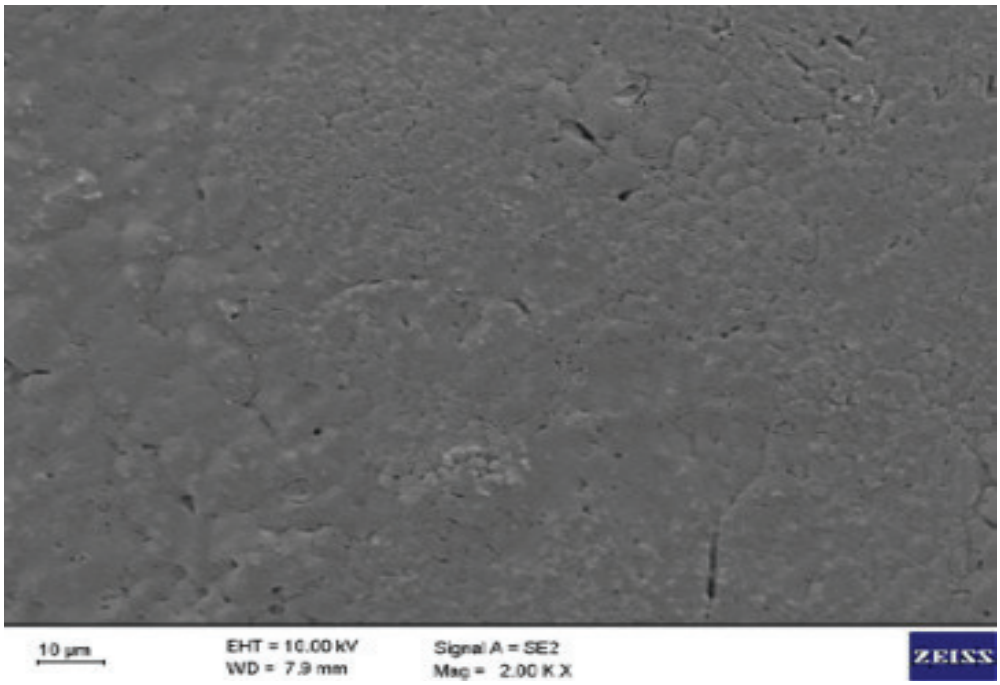
Şekil 7. 22 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Zaman Periyodu (01.07.2013-01.10.2013)

Belirtilen zaman periyodu içerisinde, ikinci üç aylık zaman dilimi olan (01.07.2013-01.10.2013) için yapılan analizler sonuçları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 7.21 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

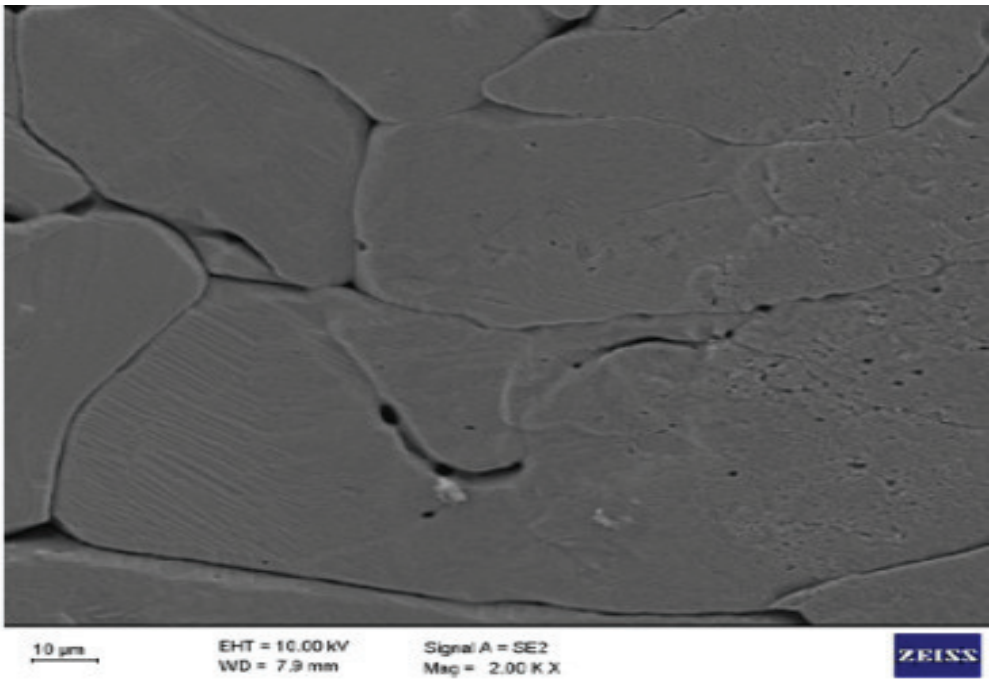
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,47	34,42
H_2O [%]	0,346	0,515
3,35 mm [%]	3,8	6,2
2,5 mm [%]	41,0	42,9
2 mm [%]	42,7	41,9
1,0 mm [%]	10,7	8,1
0,5 mm [%]	1,8	0,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,50	1,59



Şekil 7. 23 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 22 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

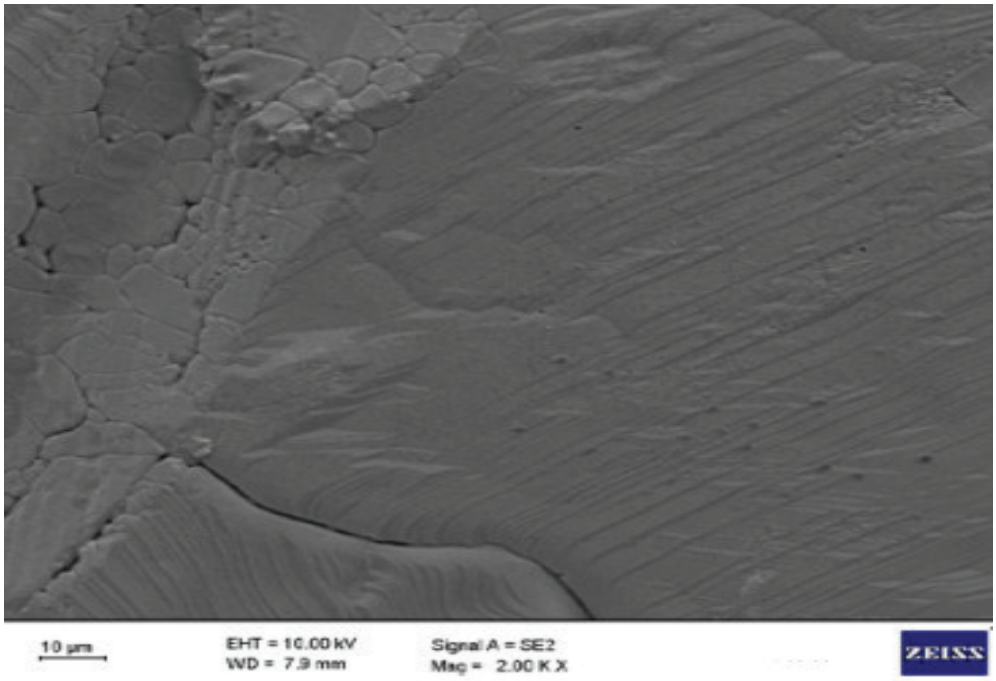
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,71	34,33
H_2O [%]	0,344	0,449
3,35 mm [%]	3,9	6,8
2,5 mm [%]	41,2	41,9
2 mm [%]	41,9	42,3
1,0 mm [%]	11,3	8,3
0,5 mm [%]	1,7	0,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,21	1,62



Şekil 7.24 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7.23 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

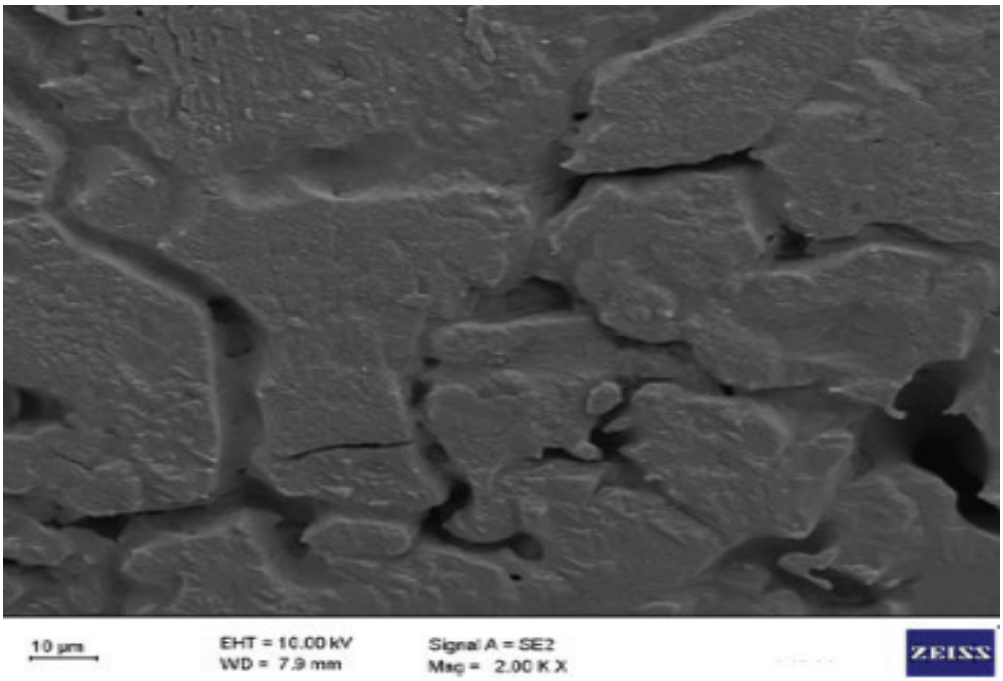
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,22	34,62
H_2O [%]	0,392	0,355
3,35 mm [%]	4,8	5,2
2,5 mm [%]	41,9	43,7
2 mm [%]	42,3	41,2
1,0 mm [%]	10,5	9,0
0,5 mm [%]	0,5	0,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,45	1,77



Şekil 7. 25 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 24 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

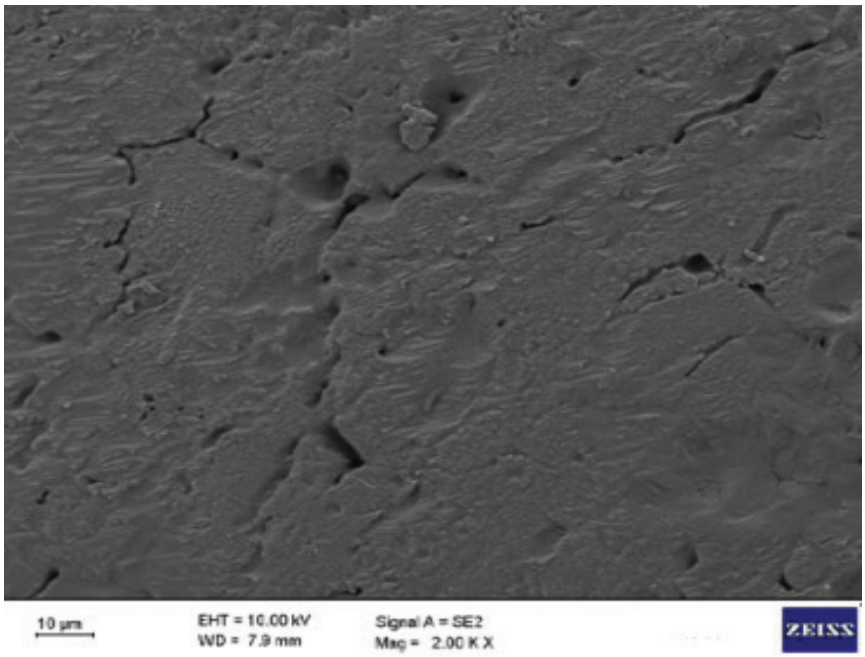
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,42	34,66
H_2O [%]	0,358	0,373
3,35 mm [%]	3,8	5,2
2,5 mm [%]	41,9	43,2
2 mm [%]	41,5	42,2
1,0 mm [%]	11,1	8,7
0,5 mm [%]	1,7	0,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,22	1,44



Şekil 7. 26 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 25 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

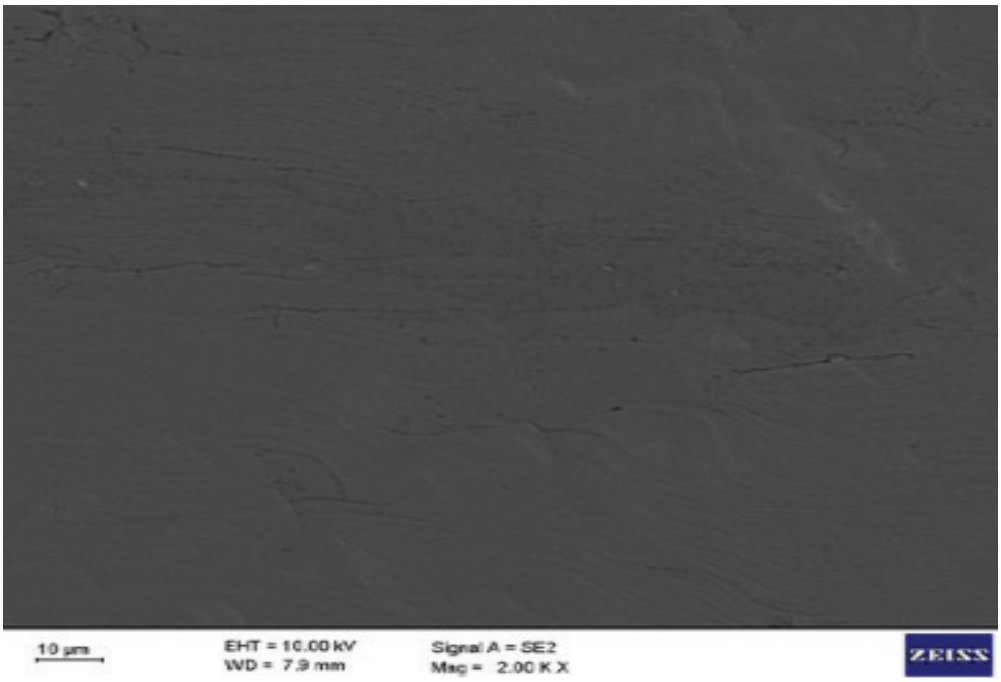
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,51	34,53
H_2O [%]	0,389	0,332
3,35 mm [%]	3,6	6,1
2,5 mm [%]	40,4	42,9
2 mm [%]	43,4	42,3
1,0 mm [%]	11,6	8,0
0,5 mm [%]	1,0	0,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,35	1,41



Şekil 7. 27 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 26 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,61
H_2O [%]	0,464	0,533
3,35 mm [%]	4,2	6,3
2,5 mm [%]	41,9	41,6
2 mm [%]	41,9	40,9
1,0 mm [%]	11,5	11,0
0,5 mm [%]	0,5	0,2
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,43	1,81



Şekil 7. 28 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Dahili katkı şeklinde yapılan ilave için analiz değerleri:

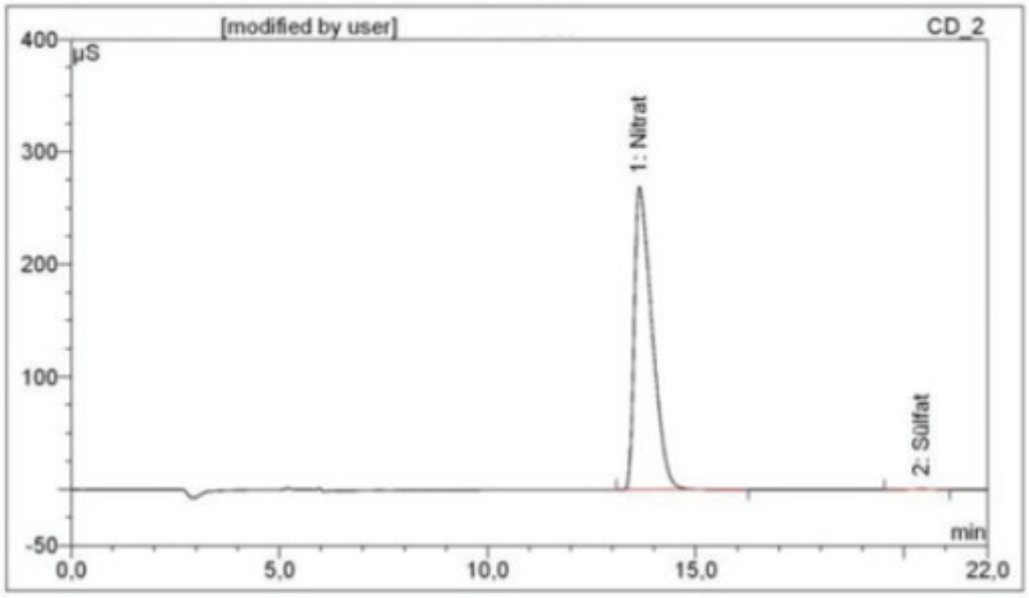
Buradaki değerlendirmede, gübre tanecikleri içerisindeki sülfat iyonlarının konsantrasyonu, iyon kromatografi cihazı kullanılarak incelenmiştir. Üçer aylık zaman periyodlarında, yığın halindeki gübrede sülfat konsantrasyonu değerlendirilmiştir.

(01.04.2013-01.07.2013) zaman periyodu için kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin dahili katkı şeklinde amonyum nitrat üretim sürecine olan etkisi aşağıda gösterildiği şekildedir.

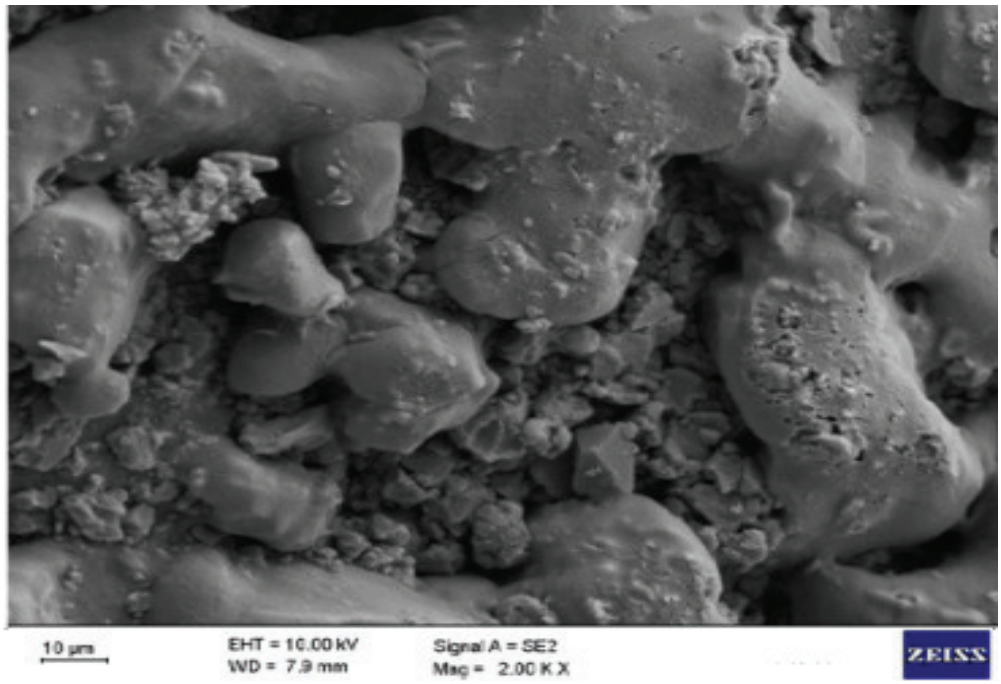
Çizelge 7. 27 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,77	34,66
H_2O [%]	0,554	0,522
3,35 mm [%]	5,1	6,5
2,5 mm [%]	45,9	41,5
2 mm [%]	42,5	42,8
1,0 mm [%]	6,0	8,0
0,5 mm [%]	0,5	0,2
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,50	1,56
SO_4 [%]	0,2	0,2

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	13,64	132,633	269,292	13400,8560	99,84
2	Sülfat	20,42	0,274	0,468	20,9891	0,16



Şekil 7. 29 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı

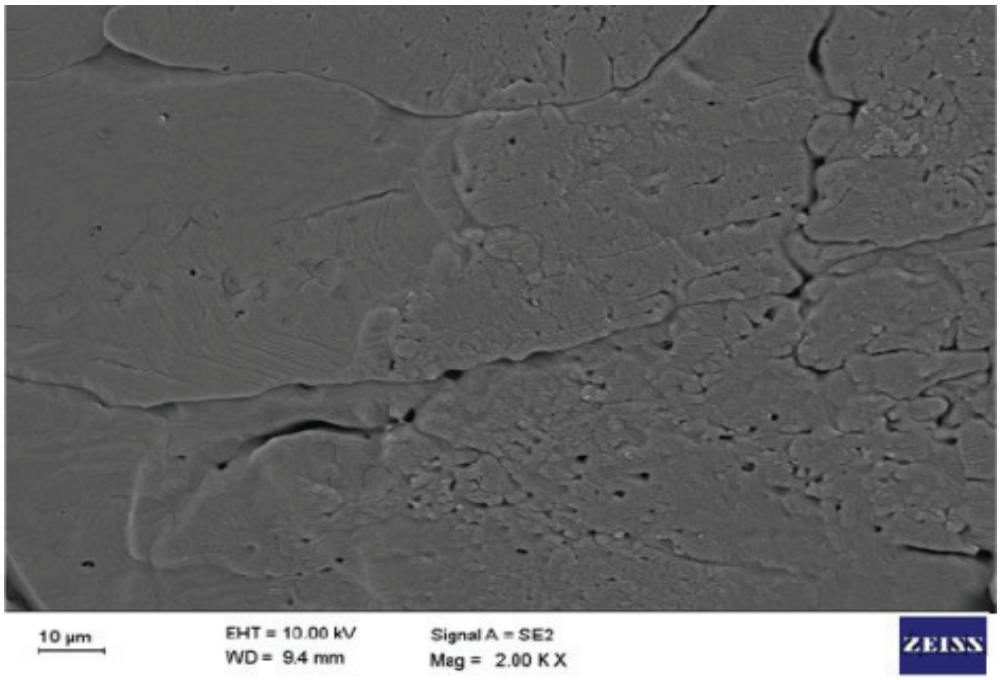


Şekil 7. 30 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

(01.07.2013-01.10.2013) zaman periyodu için kalsiyum lignosülfonat ve silisik asidin dahili katkı şeklinde amonyum nitrat üretim sürecine olan etkisi aşağıda gösterildiği şekildedir.

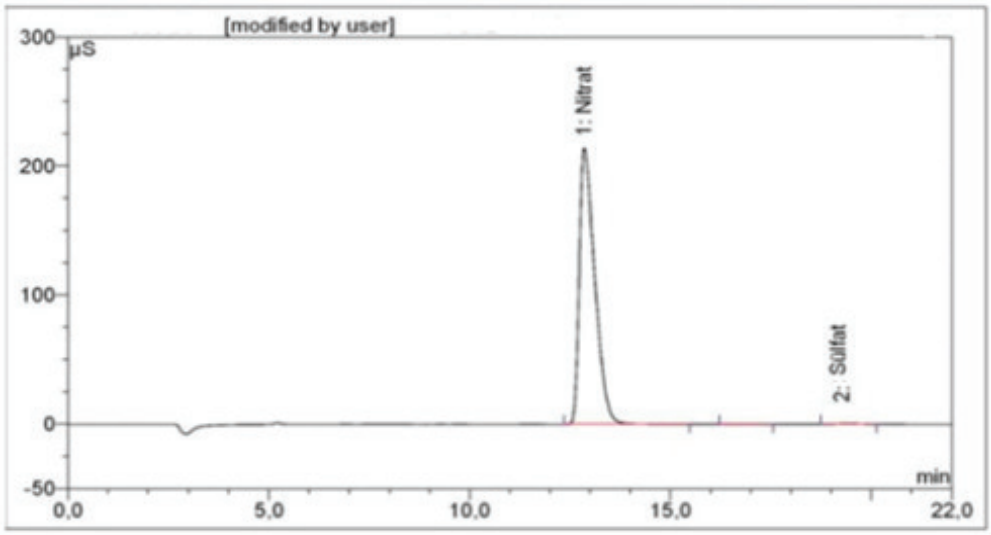
Çizelge 7. 28 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,66	34,48
H_2O [%]	0,356	0,518
3,35 mm [%]	4,2	5,7
2,5 mm [%]	43,1	44,5
2 mm [%]	43,7	40,5
1,0 mm [%]	8,8	9,1
0,5 mm [%]	0,2	0,2
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,92	1,51
SO_4 [%]	0,2	0,3



Şekil 7. 31 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	12,84	95,014	214,062	9600,0130	99,54
2	Sülfat	19,42	0,343	0,629	26,2655	0,1



Şekil 7.32 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı

Dahili katkı olarak % 0,5 kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit içeren gübre kompozisyonuna asit toprak analizi ve Capsicum frutescens (süs biberi) bitkisinin 4 haftalık gelişim sürecine etkisi aşağıdaki gösterildiği şekillerde gözlenmiştir.



Şekil 7. 33 Süs biberi bitkisinin dikim öncesi katkılı içeren toprak numunesi



Şekil 7. 34 Süs biberi bitkisinin dikim sonrası ilk haftada büyüme potansiyeli



Şekil 7. 35 Süs biberi bitkisinin dikim sonrası ilk iki haftalık gelişim süreci



Şekil 7. 36 Süs biberi bitkisinin dikim sonrası ilk dört haftalık gelişim süreci

% 0,5 kalsiyum lignosülfonat ve 1 mL silisik asit /5,6 mL sülfürik asit katkılı (solda) gübre ilaveli toprak örneğine ekili bitkinin gelişim sürecinde katkısız gübreye göre daha verimli olduğu fotoğraflardanda anlaşılmaktadır.

Ekim yapılacak toprak;

Çizelge 7. 29 Ekim öncesi toprak analizi

Yapılan analizler	Sonuç	Değerlendirme
pH	6,61	Nötr
Toplam tuz (%)	0,045	Az tuzlu
Kireç (%)	0,92	Fakir
Kum(%)	49,87	
Mil(%)	42,44	
Bünye	Tın	
Organik madde (%)	1,48	Fakir
Toplam azot (%)	0,1005	Orta
Alınabilir fosfor (p.p.m)	8,87	Yeterli
Alınabilir potasyum (p.p.m)	69,5	Noksan
Alınabilir kalsiyum (p.p.m)	1498	Yeterli
Alınabilir magnzeyum (p.p.m)	235	Yeterli
Alınabilir sodyum (p.p.m)	19,2	Sorunsuz
Alınabilir demir (p.p.m)	12,3	Yeterli
Alınabilir çinko (p.p.m)	1,04	Yeterli
Alınabilir bakır (p.p.m)	1,82	Yeterli
Alınabilir mangan (p.p.m)	6,1	Yeterli

Çizelge 7. 30 Ekim yapıldıktan 4 hafta sonra toprak analizi

Yapılan analizler	Sonuç	Değerlendirme
pH	6,77	Nötr
Toplam tuz (%)	0,039	Tuzsuz
Kireç (%)	0,89	Fakir
Kum(%)	49,84	
Mil(%)	41,21	
Bünye	Tın	
Organik madde (%)	1,41	Fakir
Toplam azot (%)	0,080	Orta
Alınabilir fosfor (p.p.m)	8,77	Yeterli
Alınabilir potasyum (p.p.m)	68,9	Noksan
Alınabilir kalsiyum (p.p.m)	1494	Yeterli
Alınabilir magnezyum (p.p.m)	232,9	Yeterli
Alınabilir sodyum (p.p.m)	18,7	Sorunsuz
Alınabilir demir (p.p.m)	11,9	Yeterli
Alınabilir çinko (p.p.m)	1,05	Yeterli
Alınabilir bakır (p.p.m)	1,74	Yeterli
Alınabilir mangan (p.p.m)	5,7	Yeterli
Kil (%)	9,21	

Çizelge 7. 31 Ekim yapılacak toprak

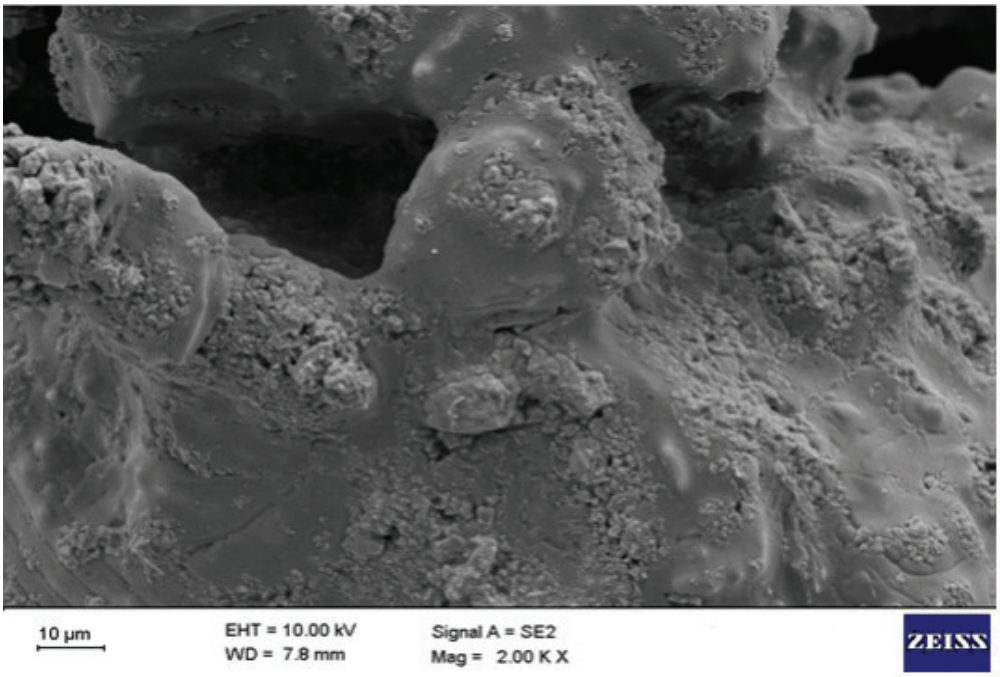
Yapılan analizler	Sonuç	Değerlendirme
pH	6,97	Nötr
Toplam tuz (%)	0,030	Tuzsuz
Kireç (%)	0,85	Fakir
Kum(%)	49,44	
Mil(%)	41,28	
Bünye	Tın (orta seviye)	
Organik madde (%)	1,41	Fakir
Toplam azot (%)	0,075	Orta
Alınabilir fosfor (ppm)	8,79	Yeterli
Alınabilir potasyum (ppm)	69	Noksan
Alınabilir kalsiyum (ppm)	1495	Yeterli
Alınabilir magnzeyum (ppm)	233	Yeterli
Alınabilir sodyum (ppm)	19	Sorunsuz
Alınabilir demir (ppm)	12,1	Yeterli
Alınabilir çinko (ppm)	1,06	Yeterli
Alınabilir bakır (ppm)	1,8	Yeterli
Alınabilir mangan (ppm)	5,9	Yeterli
Kil(%)	9,28	

7.4 Zaman Periyodu (01.10.2013 - 01.04.2014)

Zaman Periyodu (01.10.2013 - 01.01.2014)

Çizelge 7. 32 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

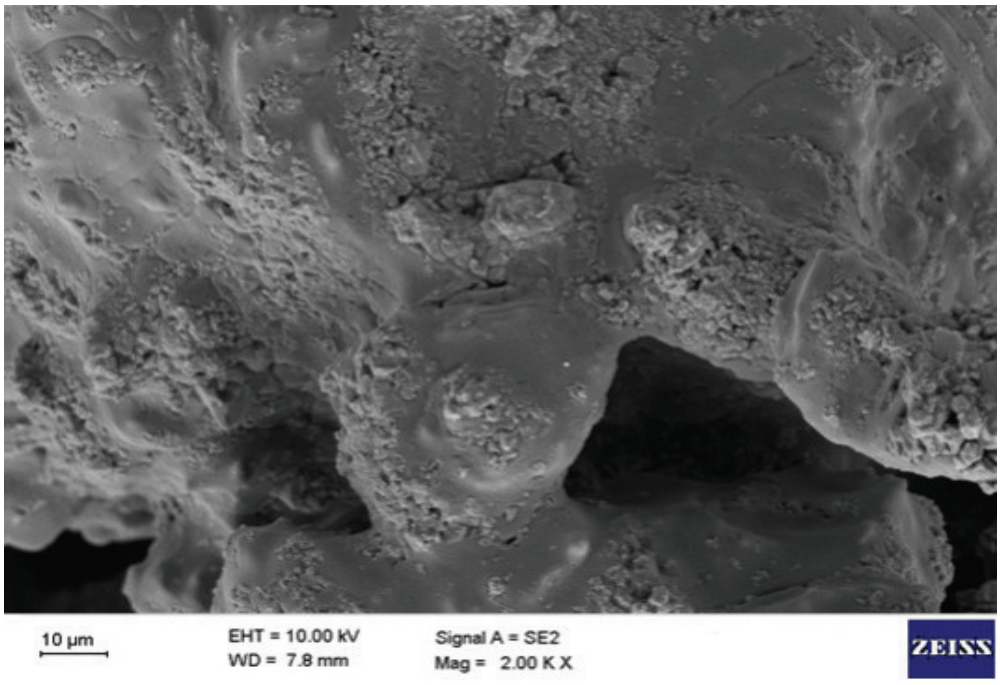
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,55	34,60
H_2O [%]	0,200	0,300
3,35 mm [%]	5,2	5,2
2,5 mm [%]	45,2	46,1
2 mm [%]	40,3	41,2
1,0 mm [%]	11,2	12,1
0,5 mm [%]	1,3	1,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,77	1,70



Şekil 7. 37 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 33 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

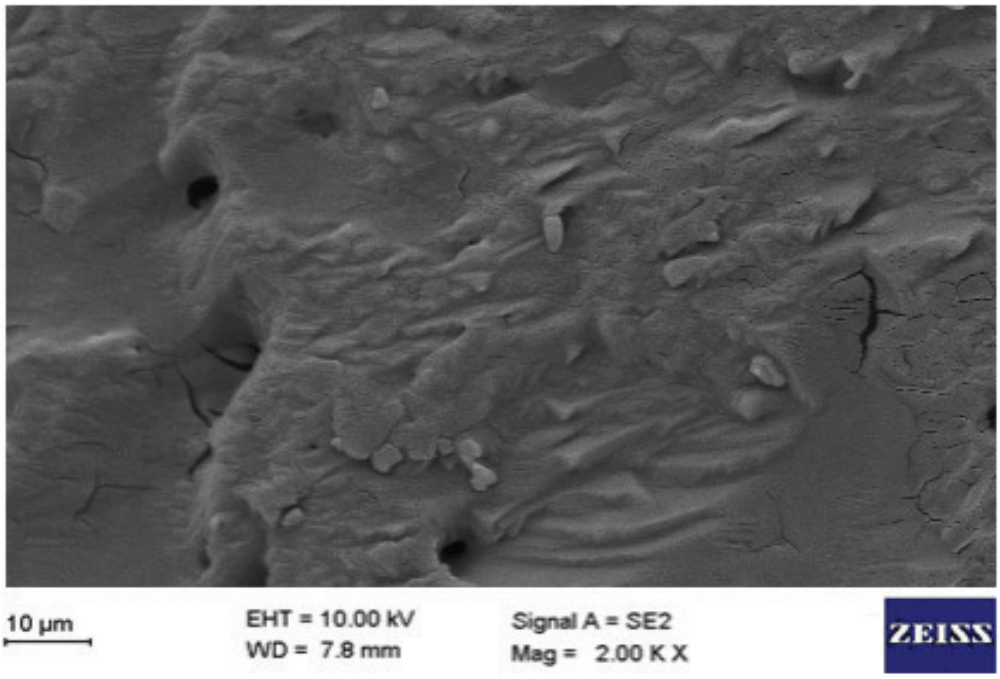
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,43	34,63
H_2O [%]	0,201	0,302
3,35 mm [%]	5,7	6,1
2,5 mm [%]	45,2	45,9
2 mm [%]	40,7	41,8
1,0 mm [%]	11,4	12,3
0,5 mm [%]	1,4	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,79	1,73



Şekil 7. 38 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 34 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

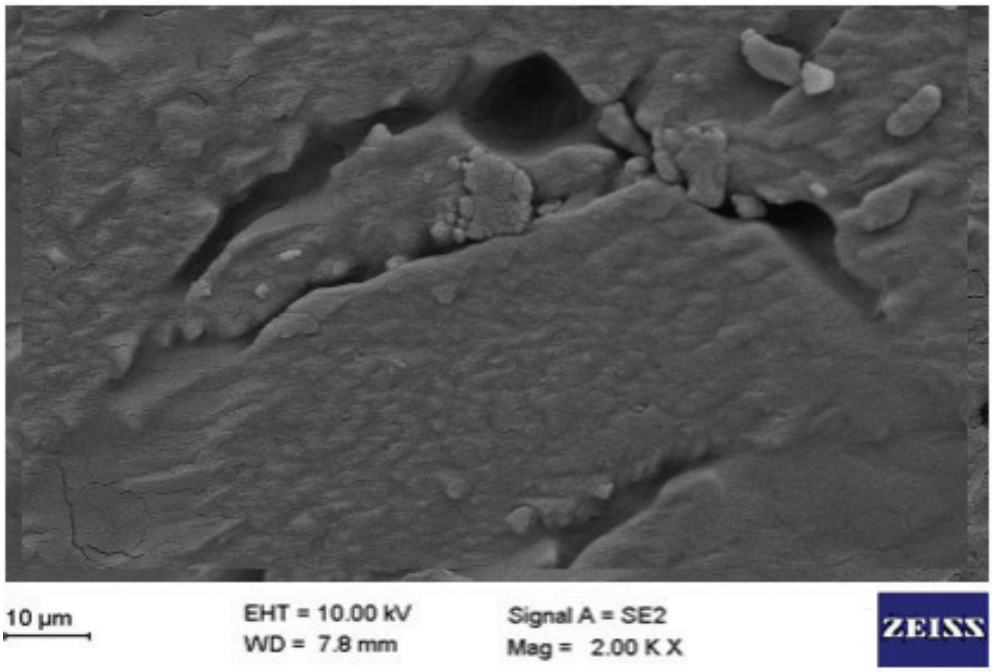
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,64
H_2O [%]	0,208	0,295
3,35 mm [%]	5,4	5,5
2,5 mm [%]	45,7	46,7
2 mm [%]	40,4	41,7
1,0 mm [%]	11,7	12,3
0,5 mm [%]	1,7	1,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,80	1,66



Şekil 7. 39 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 35 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

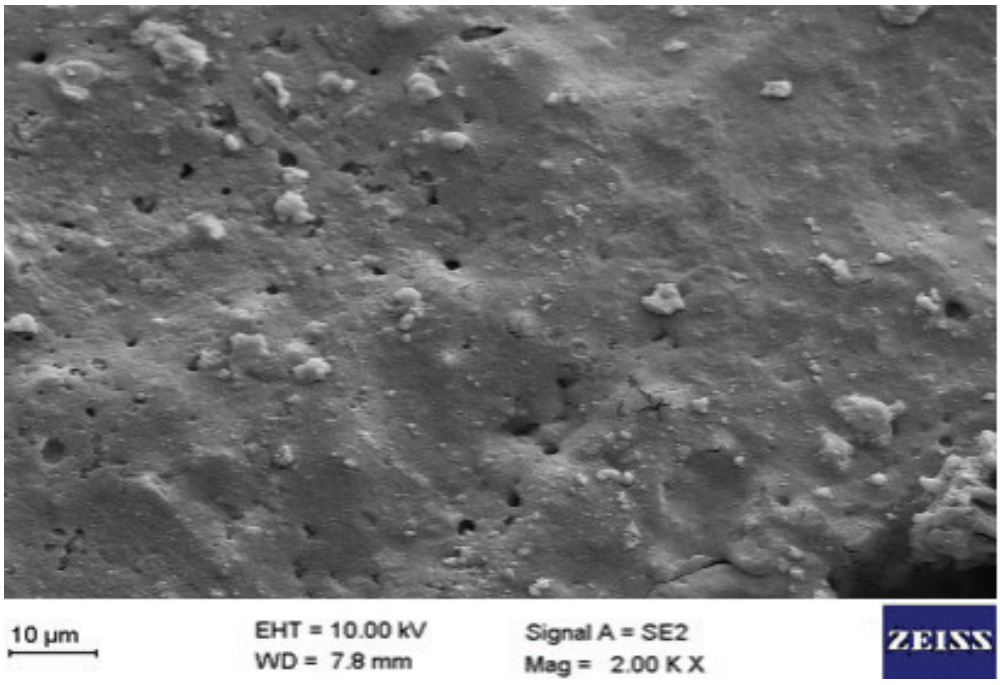
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,61	34,72
H_2O [%]	0,199	0,265
3,35 mm [%]	5,4	5,7
2,5 mm [%]	45,8	46,6
2 mm [%]	40,2	41,4
1,0 mm [%]	11,3	12,2
0,5 mm [%]	1,2	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,81	1,71



Şekil 7. 40 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 36 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

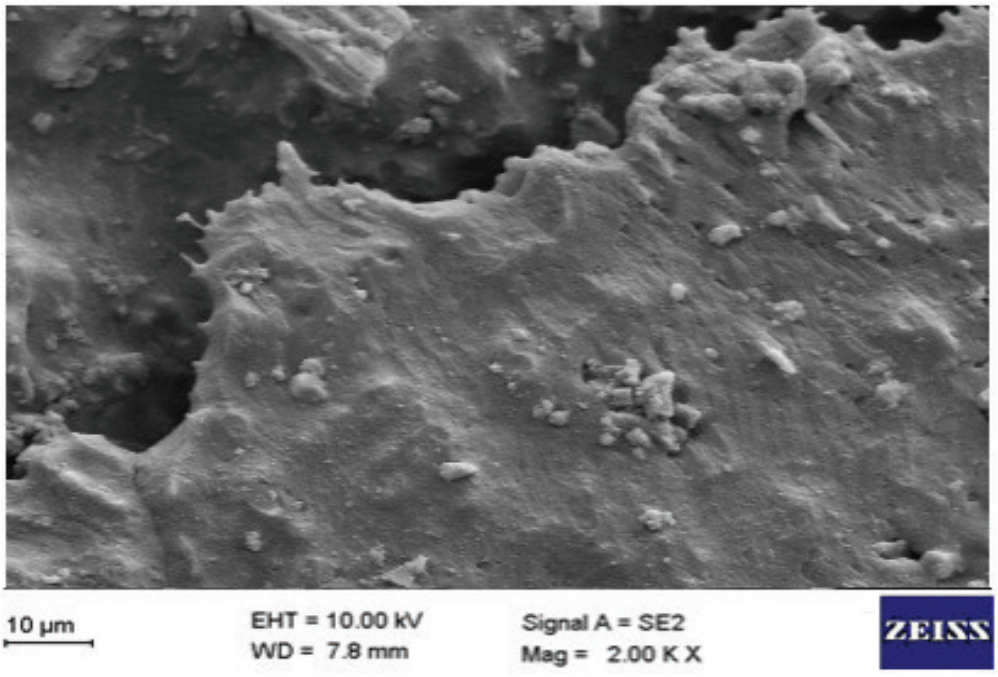
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,69
H_2O [%]	0,202	0,303
3,35 mm [%]	5,1	5,7
2,5 mm [%]	45,1	46,6
2 mm [%]	40,2	41,9
1,0 mm [%]	11,3	12,6
0,5 mm [%]	1,1	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,60	1,60



Şekil 7. 41 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 37 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,42	34,54
H_2O [%]	0,199	0,303
3,35 mm [%]	5,5	5,9
2,5 mm [%]	45,7	46,8
2 mm [%]	40,2	41,3
1,0 mm [%]	11,5	12,5
0,5 mm [%]	1,2	1,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,80	1,71

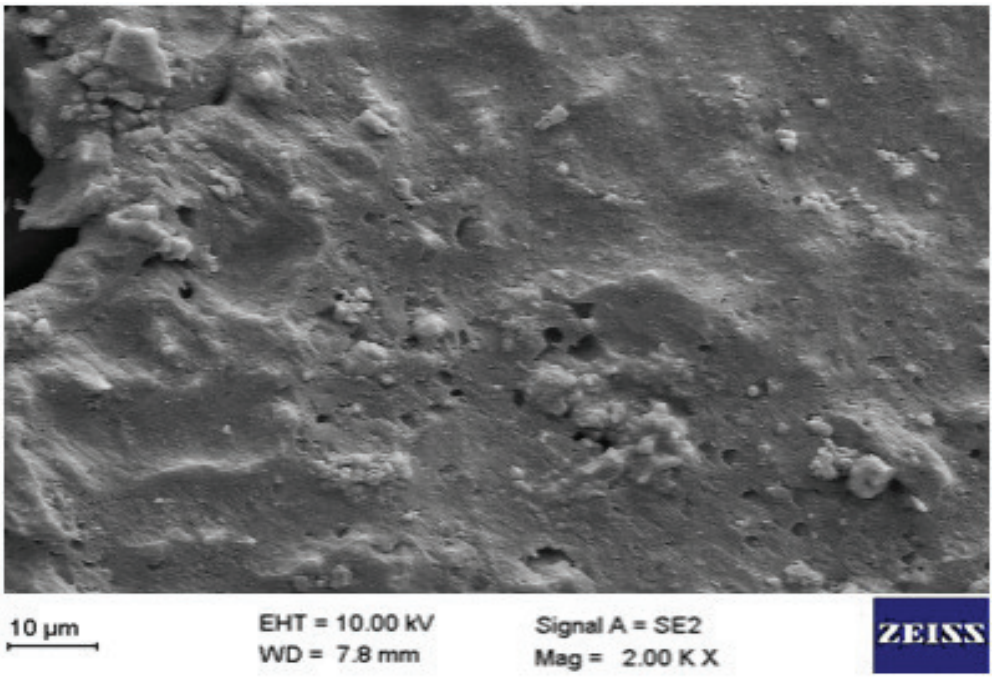


Şekil 7. 42 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Zaman Periyodu (01.01.2014-01.04.2014)

Çizelge 7. 38 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

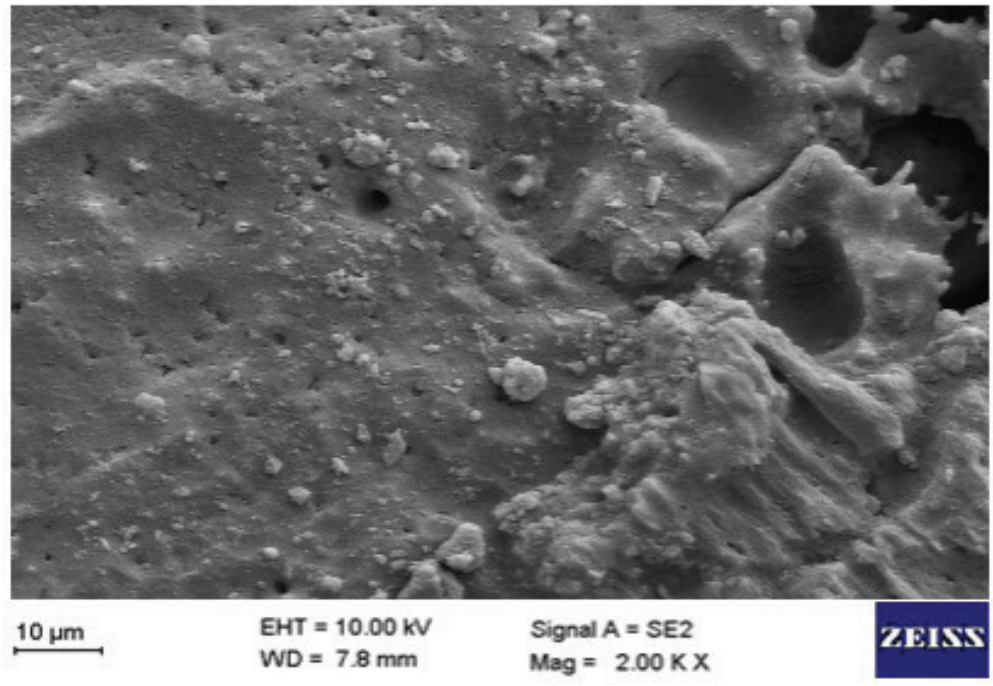
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,55	34,60
H_2O [%]	0,200	0,300
3,35 mm [%]	5,2	5,6
2,5 mm [%]	45,2	46,1
2 mm [%]	40,3	41,2
1,0 mm [%]	11,2	12,1
0,5 mm [%]	1,3	1,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,77	1,70



Şekil 7. 43 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 39 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

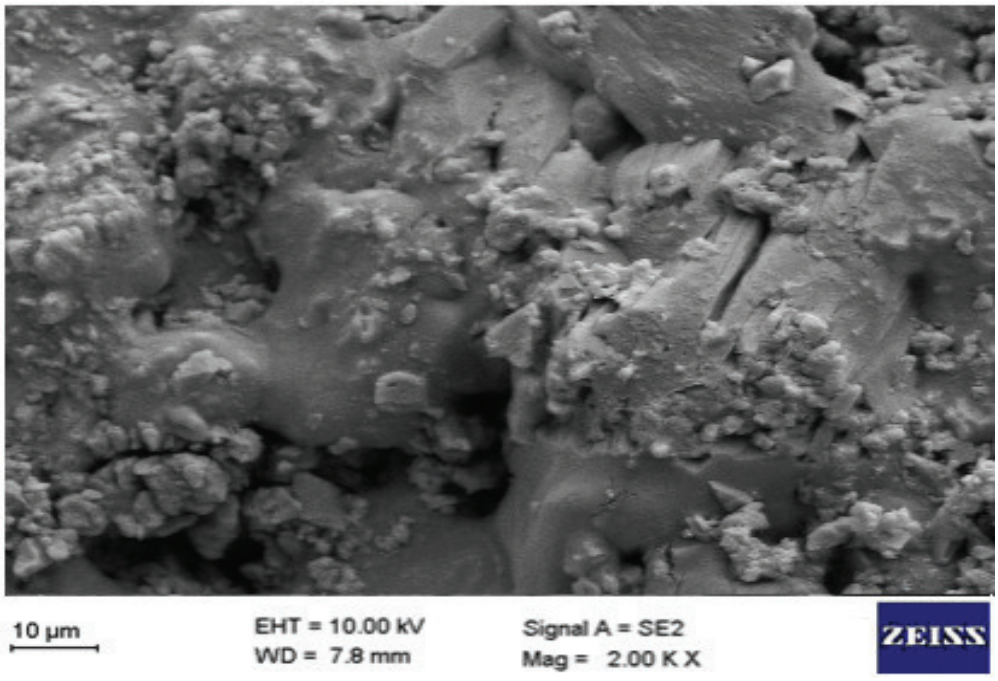
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,62	34,64
H_2O [%]	0,205	0,307
3,35 mm [%]	5,3	5,7
2,5 mm [%]	45,4	46,8
2 mm [%]	40,4	41,6
1,0 mm [%]	11,3	12,2
0,5 mm [%]	1,4	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,82	1,72



Şekil 7. 44 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 40 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

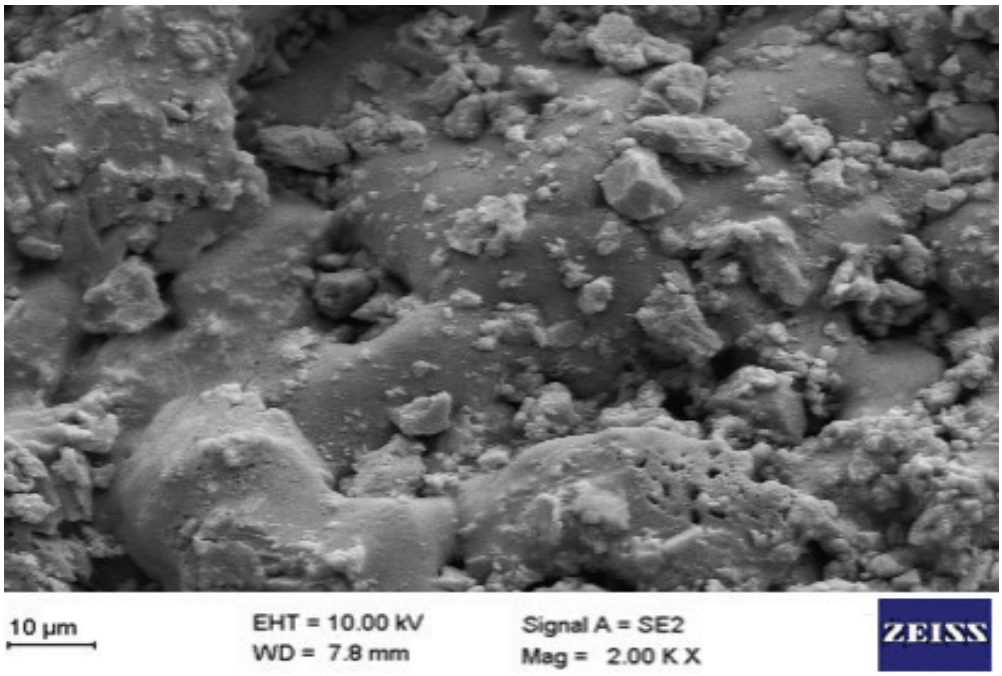
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,41	34,62
H_2O [%]	0,196	0,306
3,35 mm [%]	5,4	5,9
2,5 mm [%]	45,1	46,7
2 mm [%]	40,2	41,7
1,0 mm [%]	11,5	12,7
0,5 mm [%]	1,2	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,78	1,69



Şekil 7. 45 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 41 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

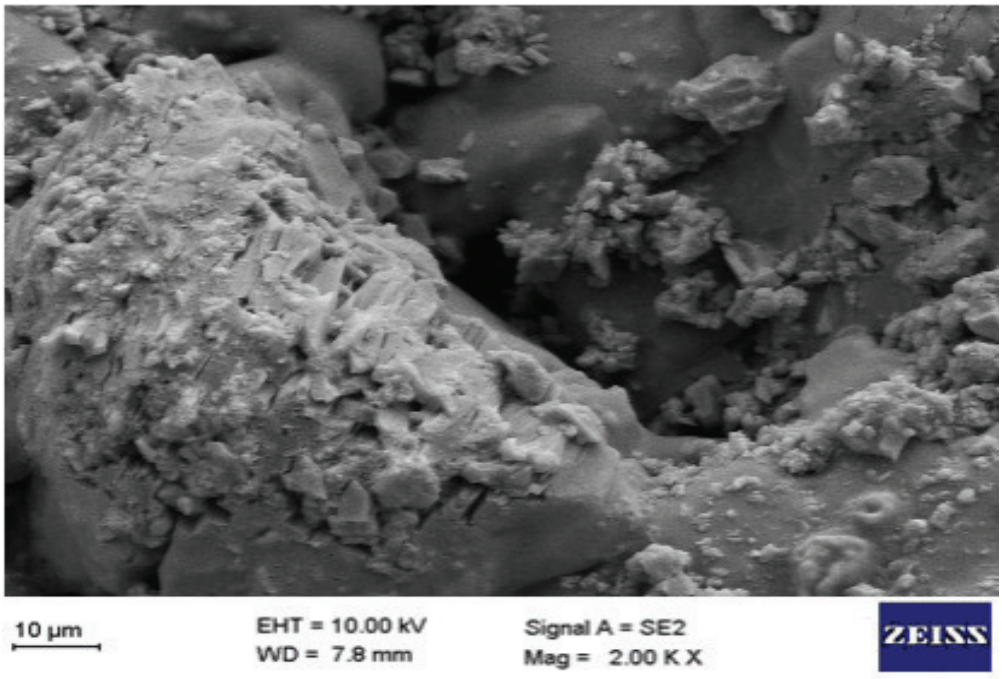
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,55	34,60
H_2O [%]	0,200	0,300
3,35 mm [%]	5,2	5,6
2,5 mm [%]	45,2	46,1
2 mm [%]	40,3	41,2
1,0 mm [%]	11,2	12,1
0,5 mm [%]	1,3	1,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,77	1,70



Şekil 7. 46 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 42 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

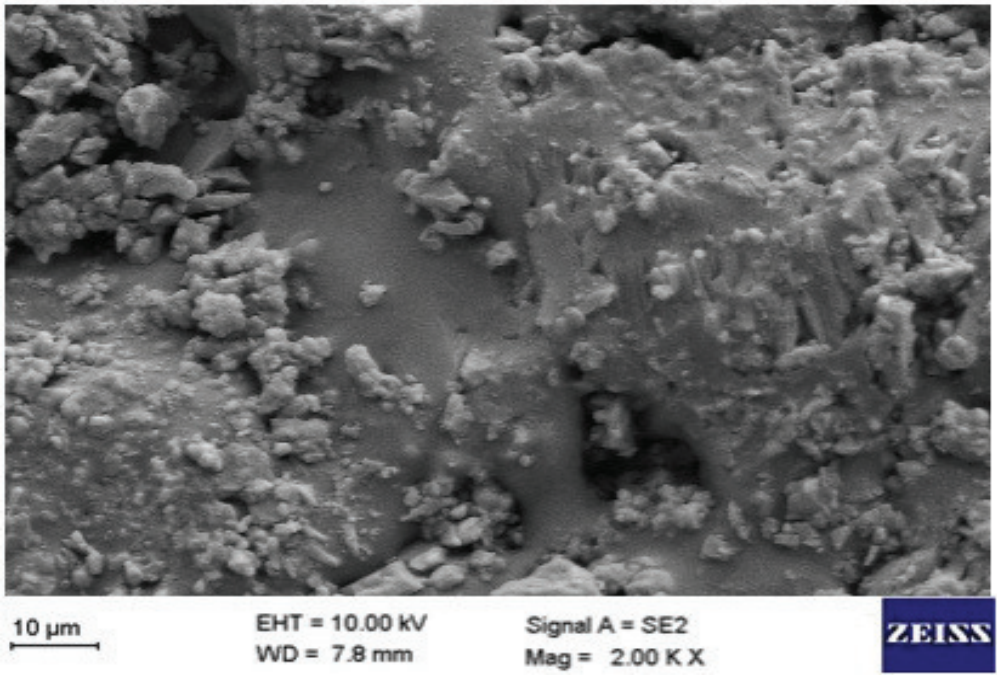
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,57	34,65
H_2O [%]	0,236	0,336
3,35 mm [%]	5,2	5,3
2,5 mm [%]	45,6	46,7
2 mm [%]	40,1	41,4
1,0 mm [%]	11,7	12,8
0,5 mm [%]	1,2	1,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,87	1,66



Şekil 7. 47 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 43 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,53	34,65
H_2O [%]	0,201	0,301
3,35 mm [%]	5,5	5,8
2,5 mm [%]	45,8	46,7
2 mm [%]	40,2	41,3
1,0 mm [%]	11,5	12,2
0,5 mm [%]	1,4	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,71	1,69



Şekil 7. 48 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Dahili katkı şeklinde yapılan ilave için analiz değerleri:

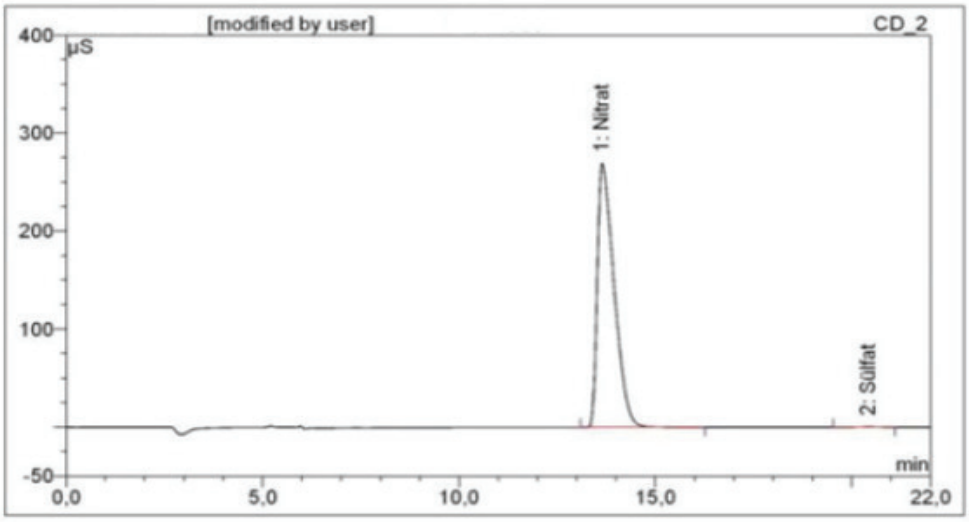
Buradaki değerlendirmede, gübre tanecikleri içerisindeki sülfat iyonlarının konsantrasyonu, iyon kromatogramı vasıtasıyla incelenmiştir. Bu analiz yapılırken, amonyum nitrat gübresinin üçer aylık zaman periyodlarında sülfat iyonu konsantrasyonu değerlendirilmiştir.

(01.10.2013-01.01.2014) zaman periyodu için kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin dahili katkı şeklinde amonyum nitrat üretim sürecine olan etkisi aşağıda gösterildiği şekildedir.

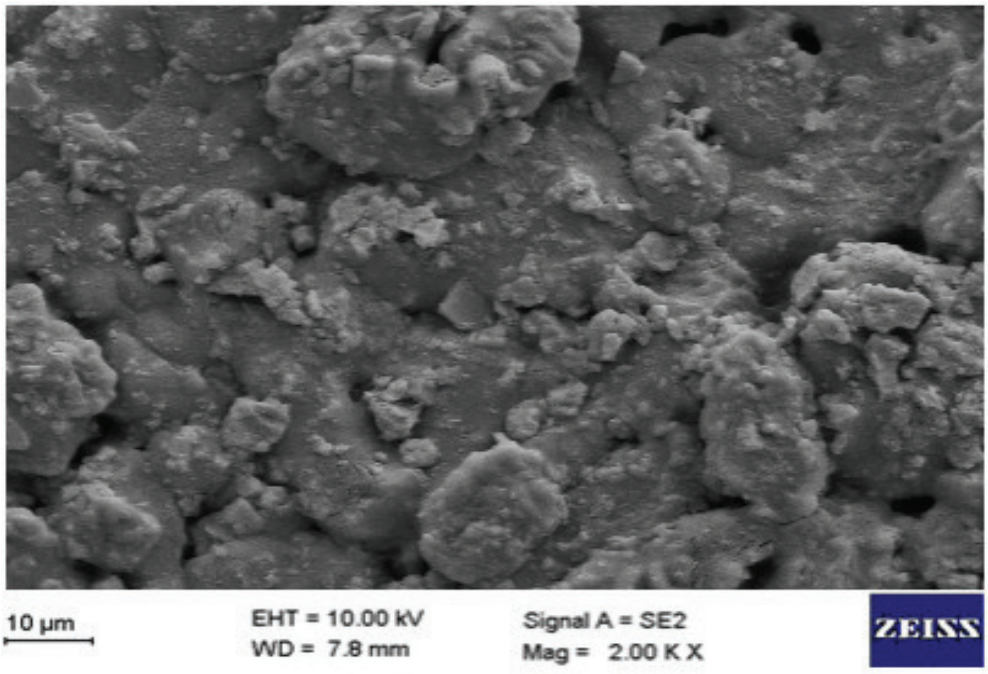
Çizelge 7. 44 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,62	34,71
H_2O [%]	0,239	0,330
3,35 mm [%]	5,0	5,2
2,5 mm [%]	45,2	46,1
2 mm [%]	40,7	41,2
1,0 mm [%]	12,1	12,6
0,5 mm [%]	1,5	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,73	1,62
SO_4 [%]	0,25	0,25

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	13,64	132,633	269,292	13400,8560	99,84
2	Sülfat	20,42	0,274	0,468	20,9891	0,16



Şekil 7. 49 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı



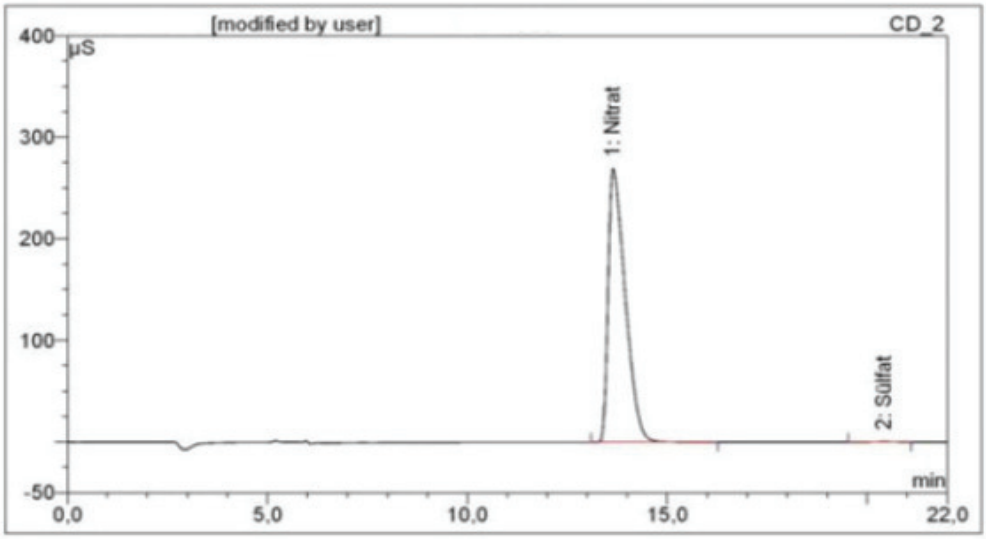
Şekil 7. 50 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

(01.01.2014-01.04.2014) zaman periyodu için kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin dahili katkı şeklinde amonyum nitrat üretim sürecine olan etkisi, aşağıda gösterildiği şekildedir.

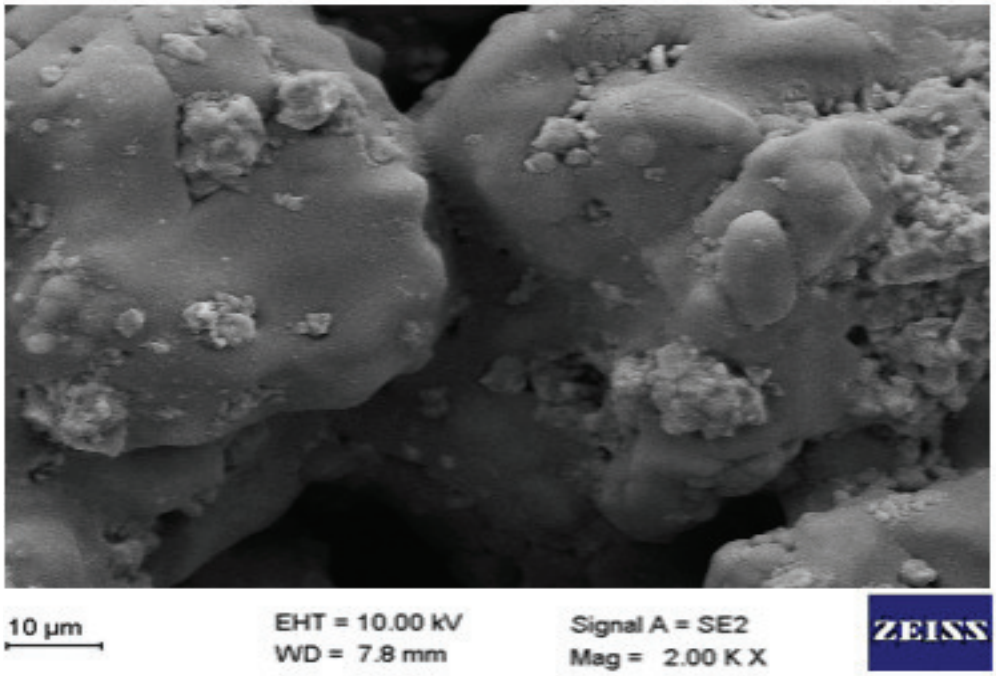
Çizelge 7. 45 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,51	34,55
H_2O [%]	0,237	0,331
3,35 mm [%]	5,2	5,7
2,5 mm [%]	45,7	46,7
2 mm [%]	40,8	41,8
1,0 mm [%]	12,2	12,7
0,5 mm [%]	1,4	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,71	1,61
SO_4 [%]	0,24	0,24

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	13.02	133.004	270.005	13425.7762	98.15
2	Sülfat	20.51	0.221	0.458	20.8888	0.11



Şekil 7. 51 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı



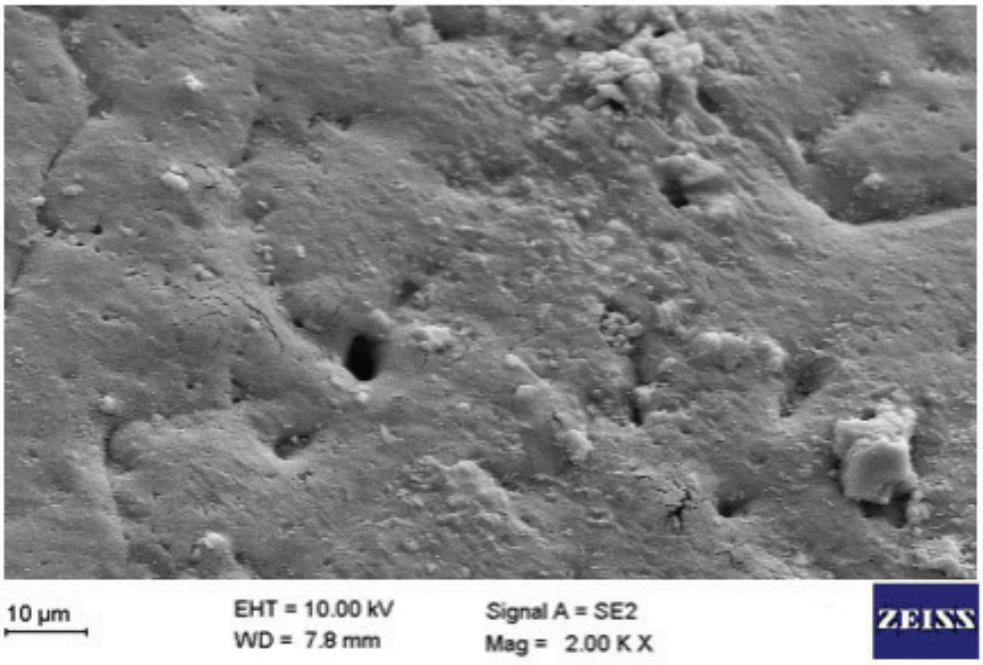
Şekil 7. 52 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

7.5 Zaman Periyodu (01.04.2014 - 01.10.2014)

Zaman Periyodu (01.04.2014-01.07.2014)

Çizelge 7. 46 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

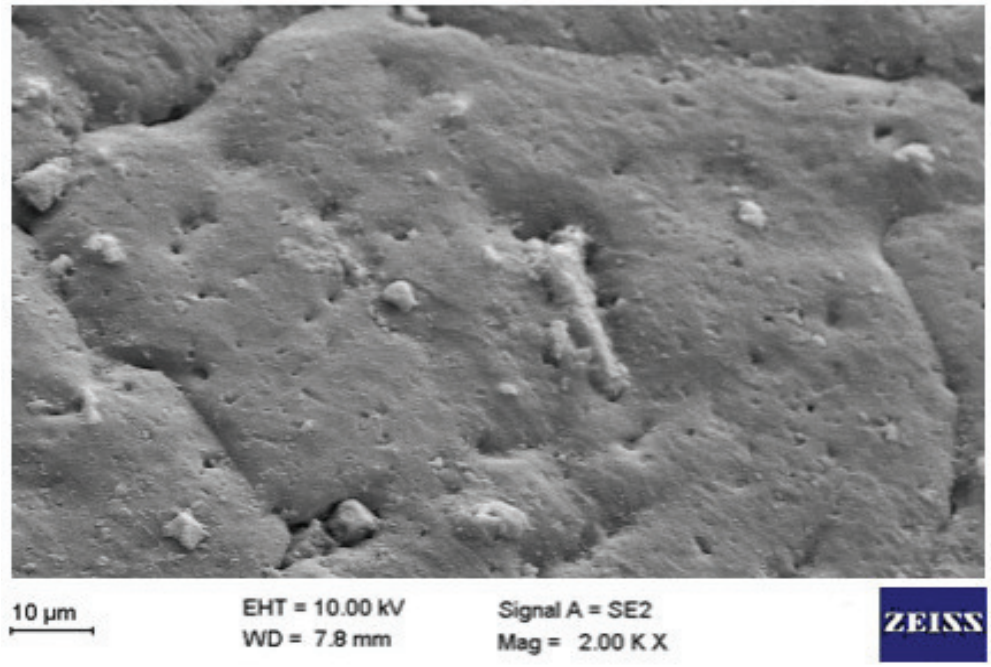
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,56
H_2O [%]	0,205	0,321
3,35 mm [%]	5,1	5,9
2,5 mm [%]	45,4	45,9
2 mm [%]	40,7	40,9
1,0 mm [%]	7,1	5,4
0,5 mm [%]	1,7	1,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,82	1,71



Şekil 7. 53 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 47 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

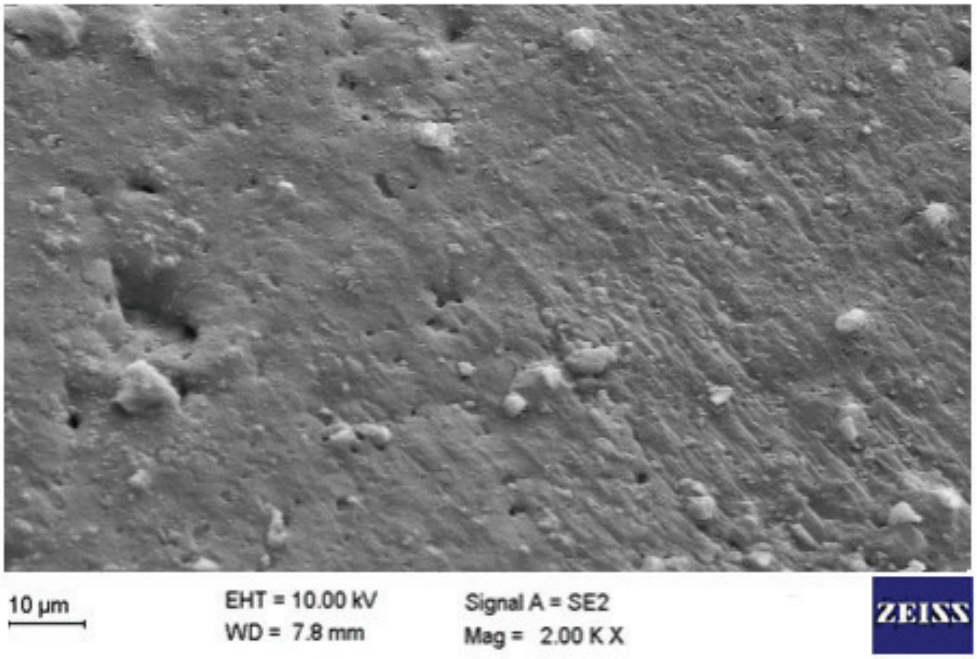
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,46	34,69
H_2O [%]	0,205	0,308
3,35 mm [%]	5,8	6,0
2,5 mm [%]	45,3	45,8
2 mm [%]	40,8	41,7
1,0 mm [%]	6,8	4,9
0,5 mm [%]	1,3	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,79	1,73



Şekil 7. 54 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 48 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

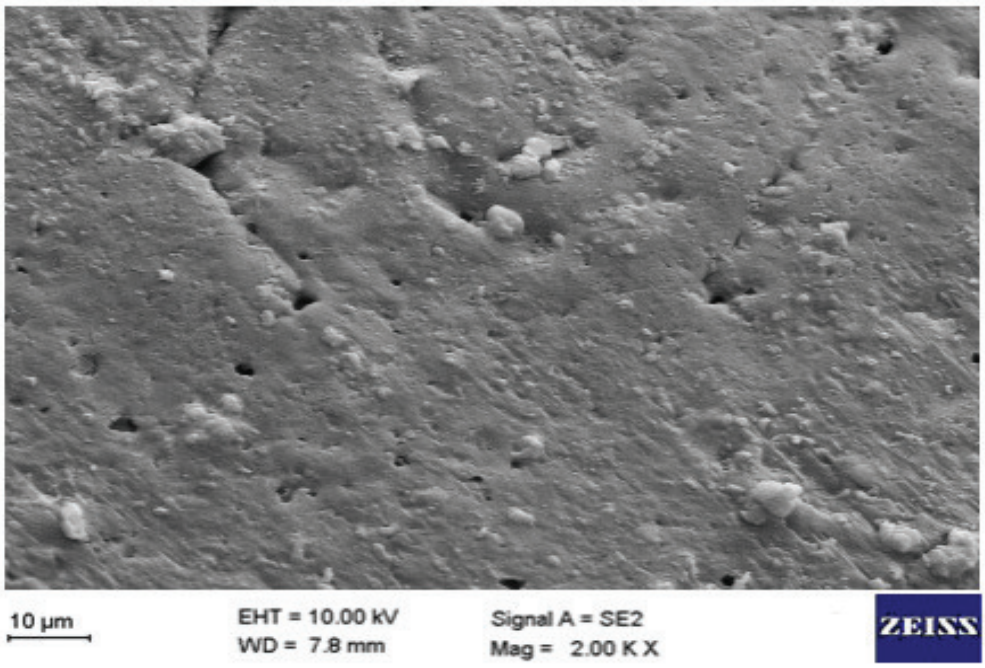
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,62	34,65
H_2O [%]	0,210	0,300
3,35 mm [%]	5,5	5,6
2,5 mm [%]	45,6	46,3
2 mm [%]	40,3	41,8
1,0 mm [%]	7,2	4.3
0,5 mm [%]	1,4	2,0
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,76	1,61



Şekil 7. 55 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 49 %0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

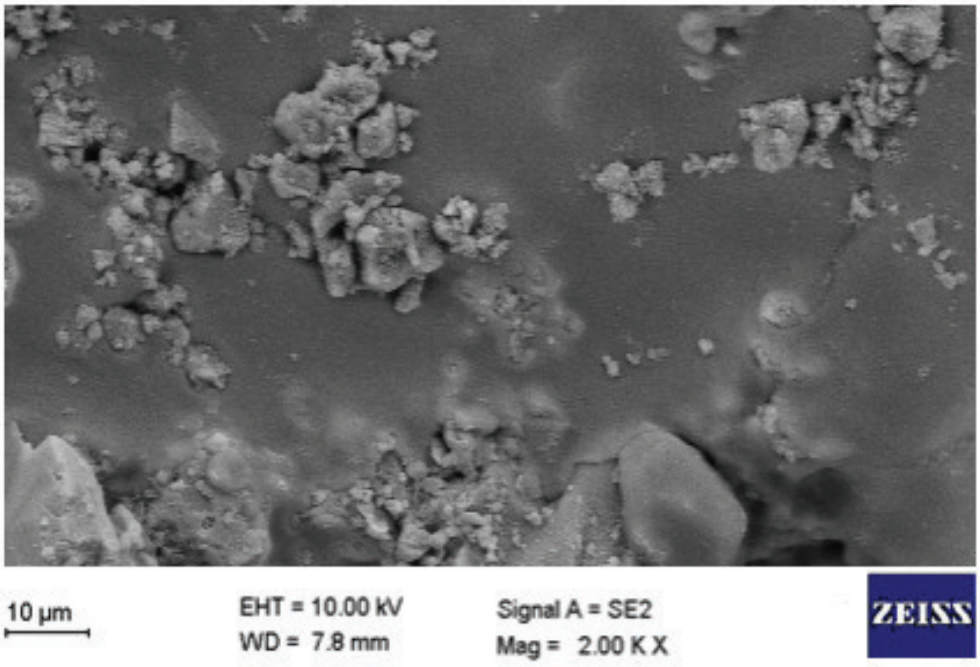
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,63	34,78
H_2O [%]	0,200	0,264
3,35 mm [%]	5,3	5,8
2,5 mm [%]	45,7	46,7
2 mm [%]	40,3	41,5
1,0 mm [%]	7,4	4,3
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,82	1,73



Şekil 7. 56 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7.50 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

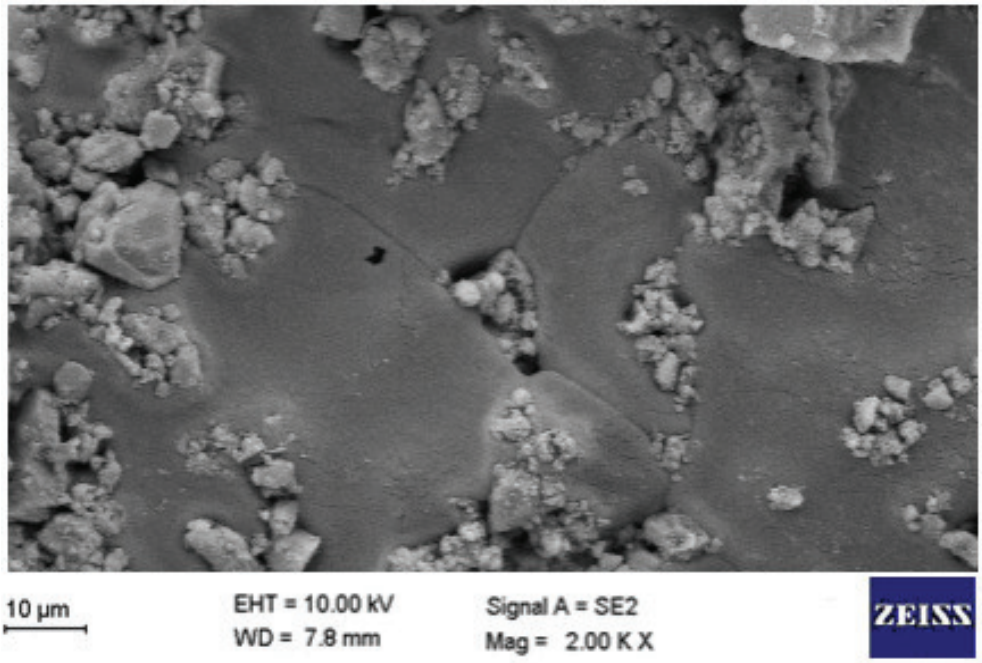
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,62	34,79
H_2O [%]	0,201	0,304
3,35 mm [%]	5,8	6,0
2,5 mm [%]	45,2	46,8
2 mm [%]	40,1	42,0
1,0 mm [%]	7,1	3,3
0,5 mm [%]	1,8	1,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,61	1,51



Şekil 7. 57 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 51 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,43	34,60
H_2O [%]	0,200	0,301
3,35 mm [%]	5,7	6,1
2,5 mm [%]	45,8	46,9
2 mm [%]	40,3	41,4
1,0 mm [%]	6,9	4,0
0,5 mm [%]	1,3	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,80	1,71

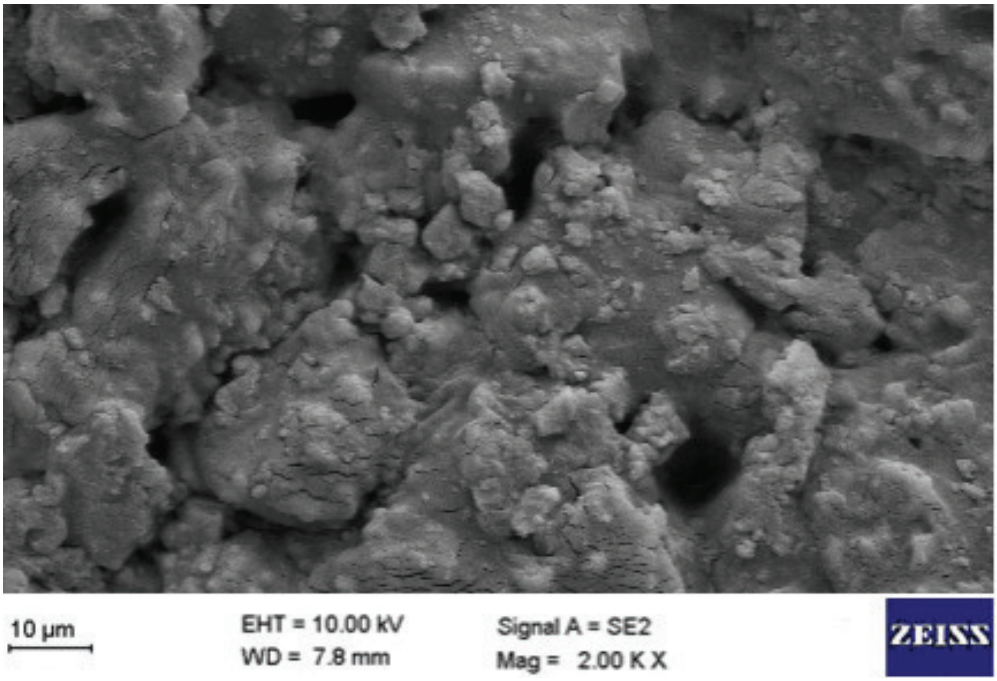


Şekil 7. 58 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Zaman Periyodu (01.07.2014-01.10.2014)

Çizelge 7. 52 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

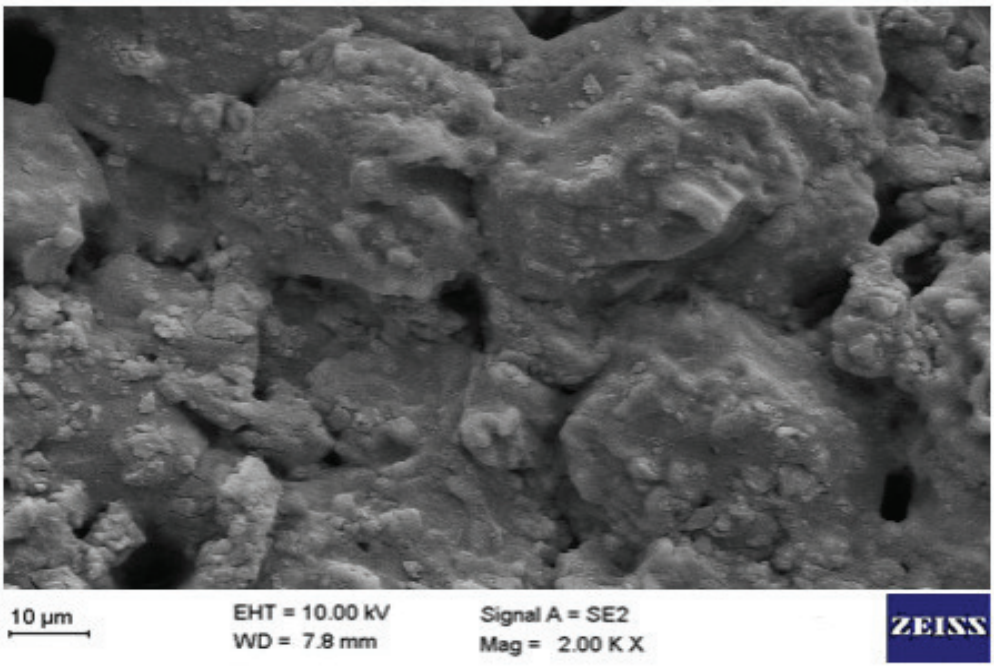
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,51	34,61
H_2O [%]	0,204	0,307
3,35 mm [%]	5,3	5,8
2,5 mm [%]	45,3	46,4
2 mm [%]	40,4	41,3
1,0 mm [%]	7,8	4,8
0,5 mm [%]	1,2	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,87	1,87



Şekil 7. 59 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 53 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

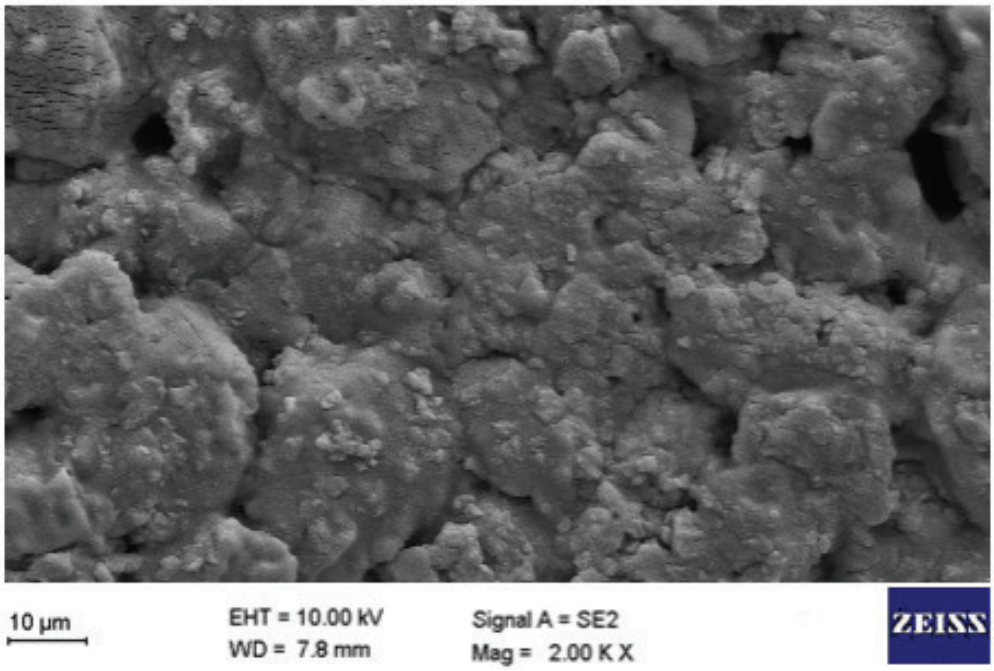
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,63
H_2O [%]	0,215	0,317
3,35 mm [%]	5,4	5,8
2,5 mm [%]	45,4	46,8
2 mm [%]	40,3	41,7
1,0 mm [%]	7,2	3,9
0,5 mm [%]	1,7	1,8
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,89	1,72



Şekil 7. 60 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 54 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

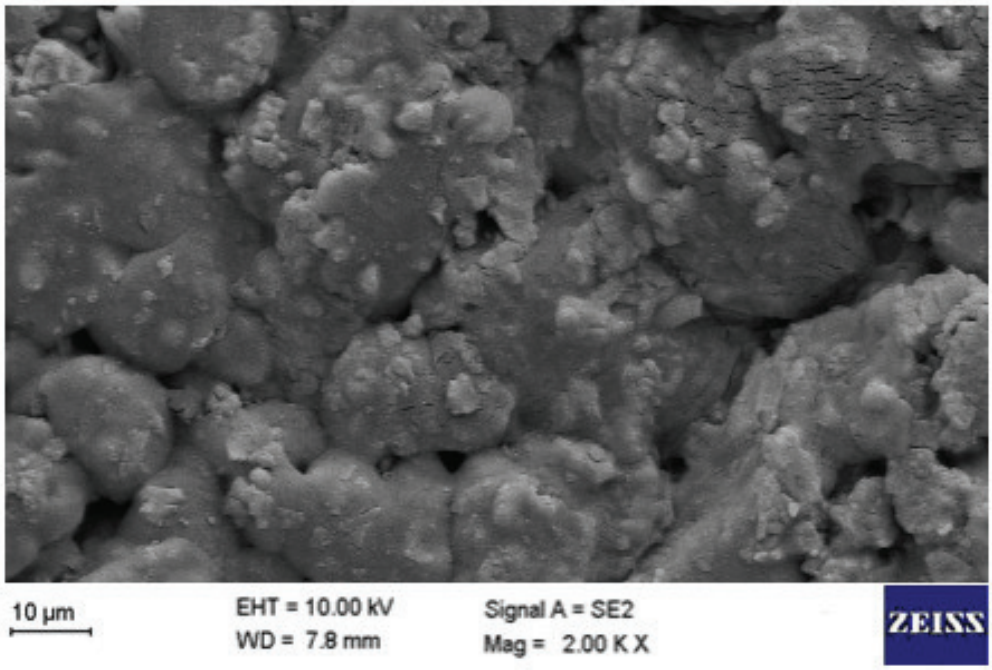
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,42	34,67
H_2O [%]	0,296	0,326
3,35 mm [%]	5,3	6,1
2,5 mm [%]	45,2	46,8
2 mm [%]	41,2	42,7
1,0 mm [%]	6,5	2,5
0,5 mm [%]	1,8	1,9
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,79	1,79



Şekil 7. 61 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 55 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

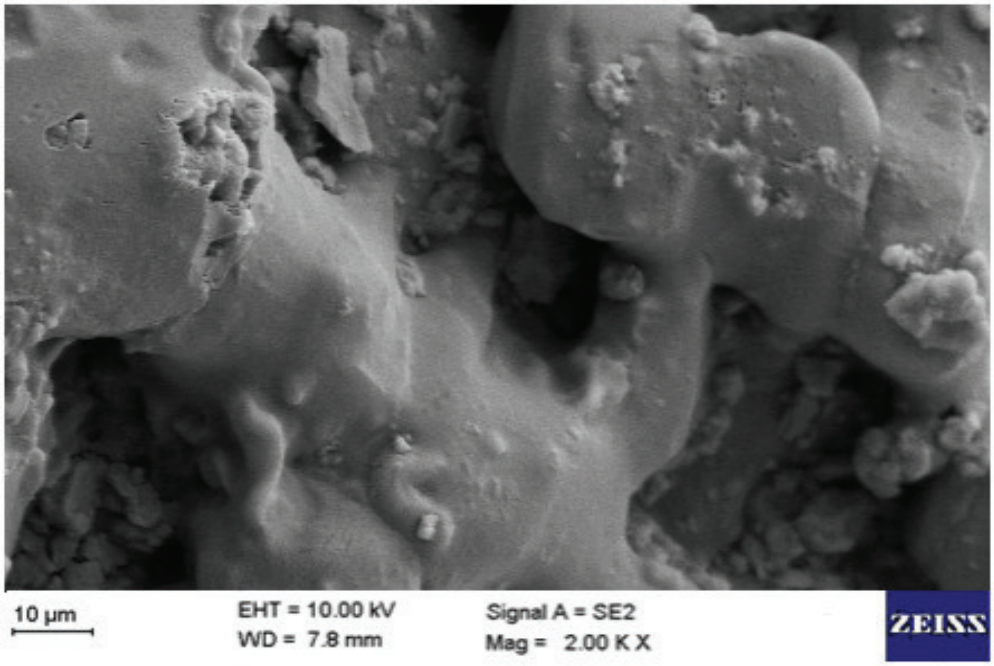
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,65	34,70
H_2O [%]	0,210	0,320
3,35 mm [%]	5,3	5,7
2,5 mm [%]	45,7	46,8
2 mm [%]	40,2	41,4
1,0 mm [%]	7,4	4,6
0,5 mm [%]	1,4	1,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,67	1,80



Şekil 7. 62 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 56 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

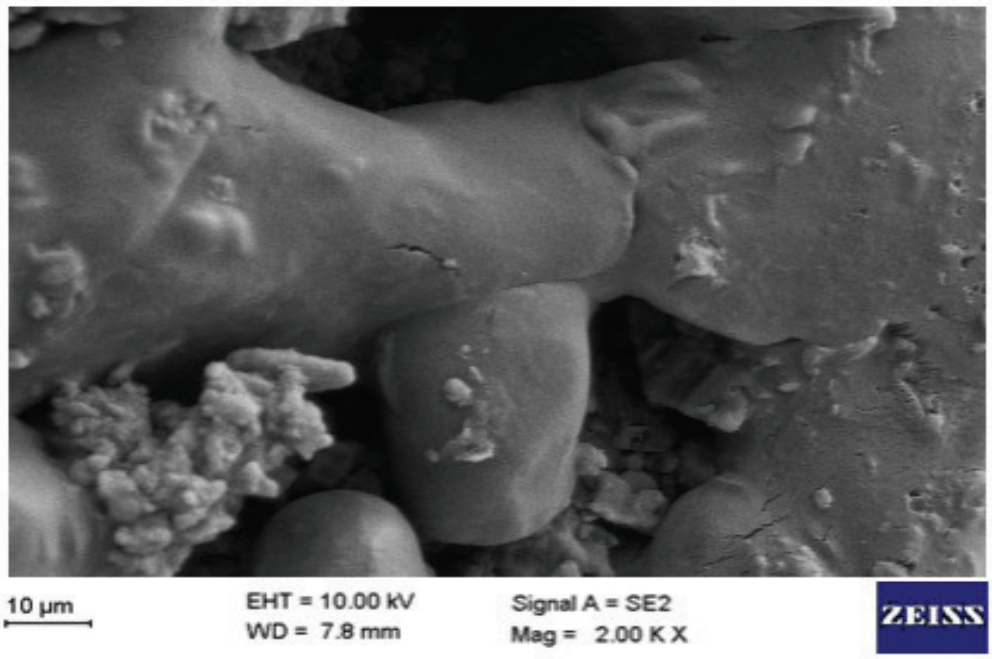
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,58	34,75
H_2O [%]	0,246	0,356
3,35 mm [%]	5,1	5,4
2,5 mm [%]	45,9	46,8
2 mm [%]	40,2	41,5
1,0 mm [%]	7,5	4,7
0,5 mm [%]	1,3	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,88	1,65



Şekil 7. 63 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 57 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,54	34,61
H_2O [%]	0,211	0,311
3,35 mm [%]	5,6	5,9
2,5 mm [%]	45,9	46,6
2 mm [%]	40,1	41,4
1,0 mm [%]	7,1	4,4
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,72	1,59



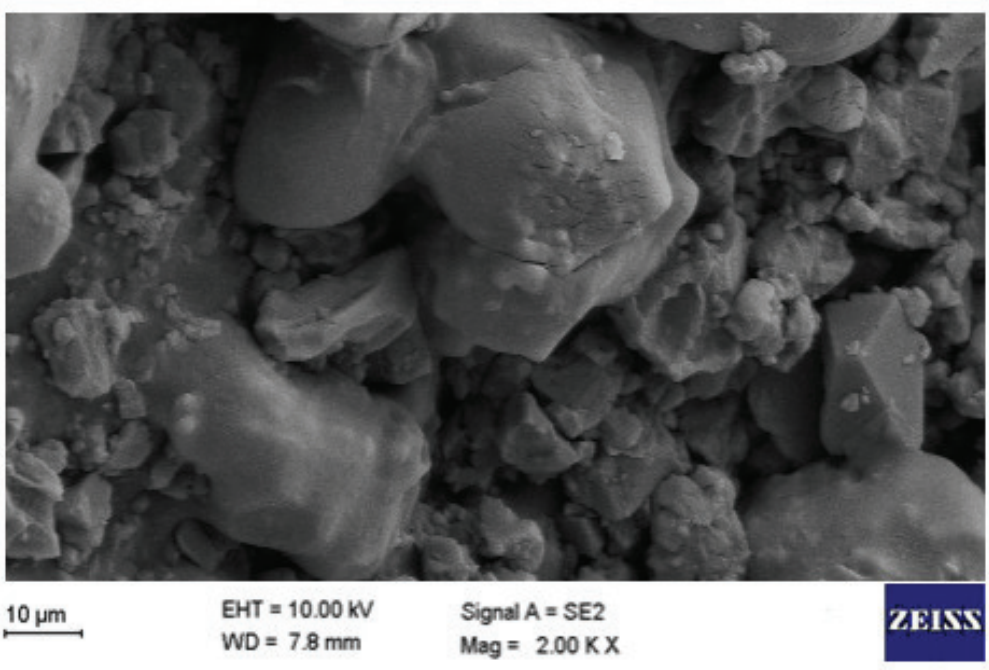
Şekil 7. 64 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

7.6 Zaman Periyodu (01.10.2014 - 01.04.2015)

Zaman Periyodu (01.10.2014-01.01.2015)

Çizelge 7. 58 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

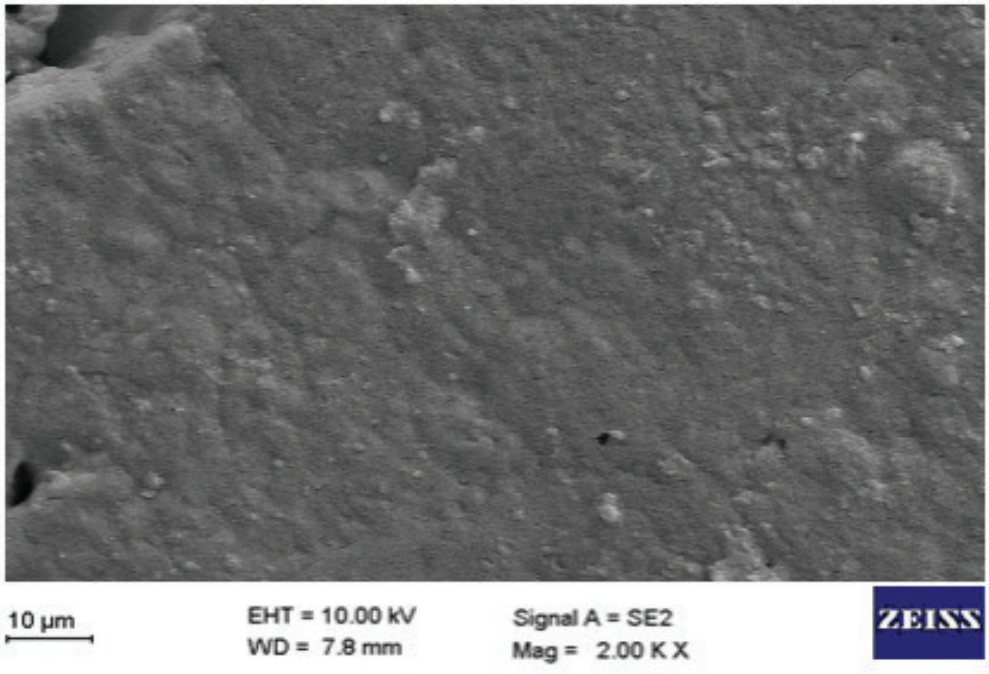
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,61	34,64
H_2O [%]	0,217	0,318
3,35 mm [%]	5,2	5,4
2,5 mm [%]	45,3	46,8
2 mm [%]	40,4	41,6
1,0 mm [%]	7,4	4,7
0,5 mm [%]	1,7	1,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,97	1,90



Şekil 7. 65 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 59 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

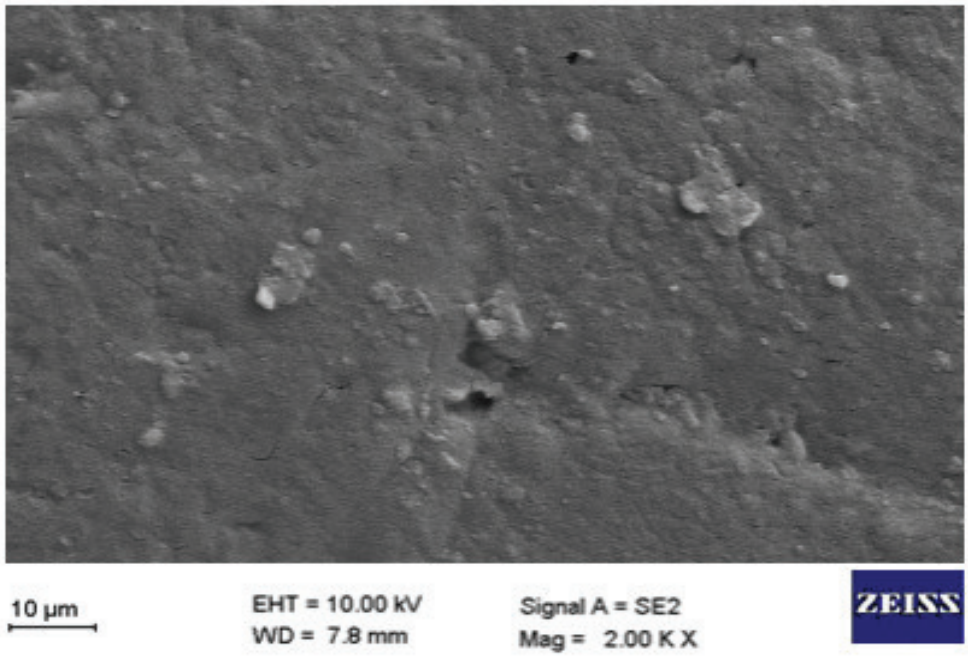
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,54
H_2O [%]	0,215	0,317
3,35 mm [%]	5,4	5,8
2,5 mm [%]	45,9	46,7
2 mm [%]	40,3	41,3
1,0 mm [%]	7,1	4,5
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,85	1,76



Şekil 7. 66 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 60 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

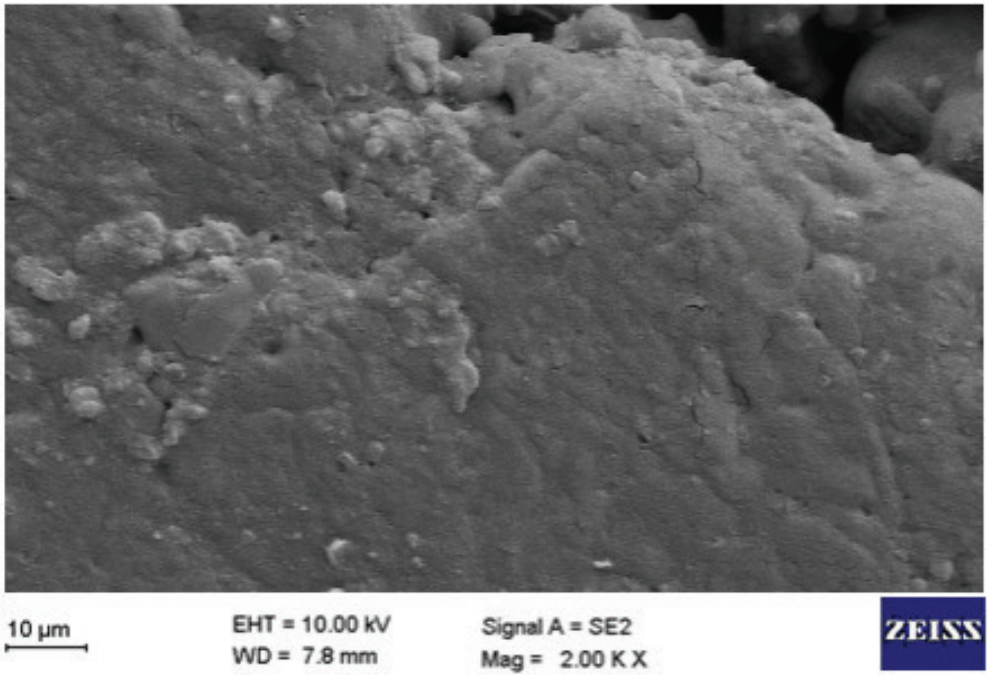
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,43	34,72
H_2O [%]	0,296	0,406
3,35 mm [%]	5,3	5,8
2,5 mm [%]	45,8	46,9
2 mm [%]	40,3	41,5
1,0 mm [%]	7,3	4,1
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,88	1,79



Şekil 7. 67 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 61 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

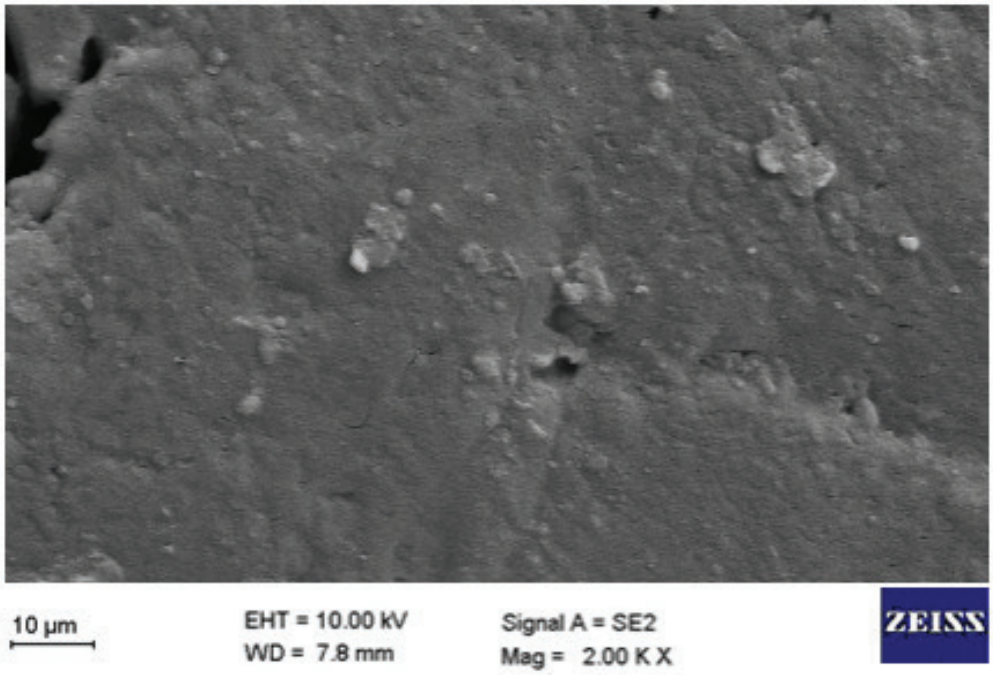
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,75	34,80
H_2O [%]	0,300	0,400
3,35 mm [%]	5,3	5,8
2,5 mm [%]	45,3	46,4
2 mm [%]	40,8	41,9
1,0 mm [%]	7,5	4,6
0,5 mm [%]	1,1	1,3
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,87	1,80



Şekil 7. 68 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 62 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

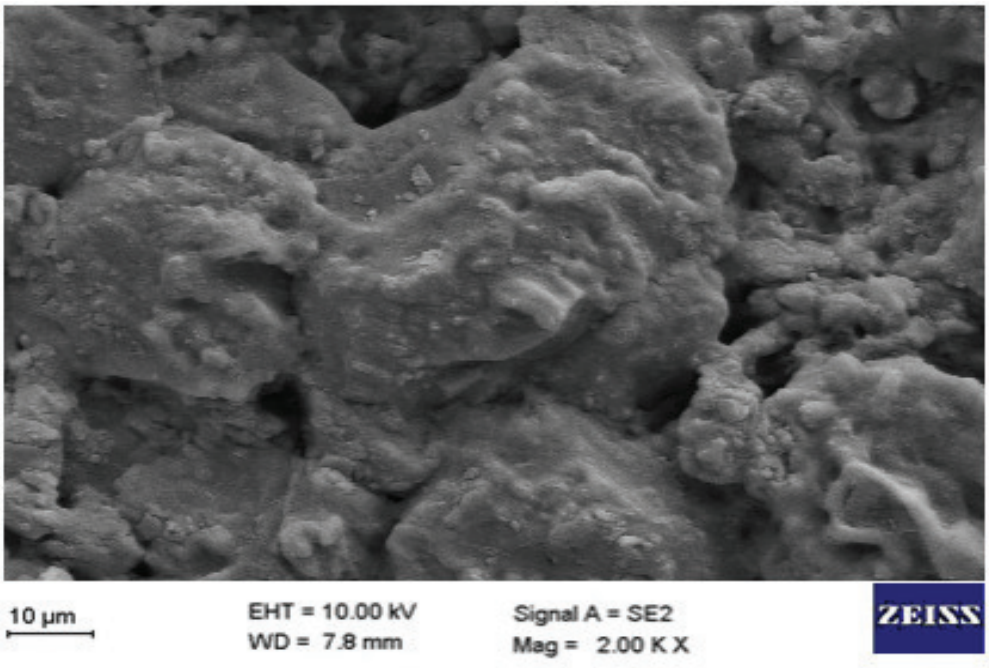
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,67	34,85
H_2O [%]	0,246	0,356
3,35 mm [%]	5,1	5,8
2,5 mm [%]	45,7	46,8
2 mm [%]	40,2	41,5
1,0 mm [%]	7,7	4,3
0,5 mm [%]	1,3	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,98	1,77



Şekil 7. 69 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 63 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,63	34,75
H_2O [%]	0,301	0,401
3,35 mm [%]	5,6	5,9
2,5 mm [%]	45,9	47,0
2 mm [%]	40,3	41,4
1,0 mm [%]	6,9	4,0
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,61	1,59

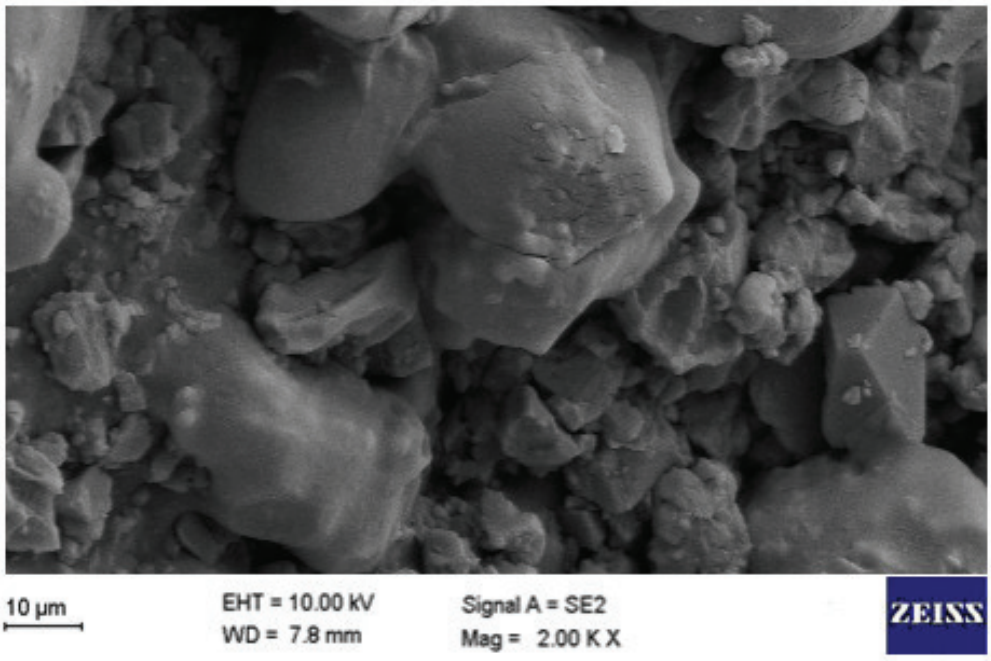


Şekil 7. 70 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Zaman Periyodu (01.01.2015-01.04.2015)

Çizelge 7. 64 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

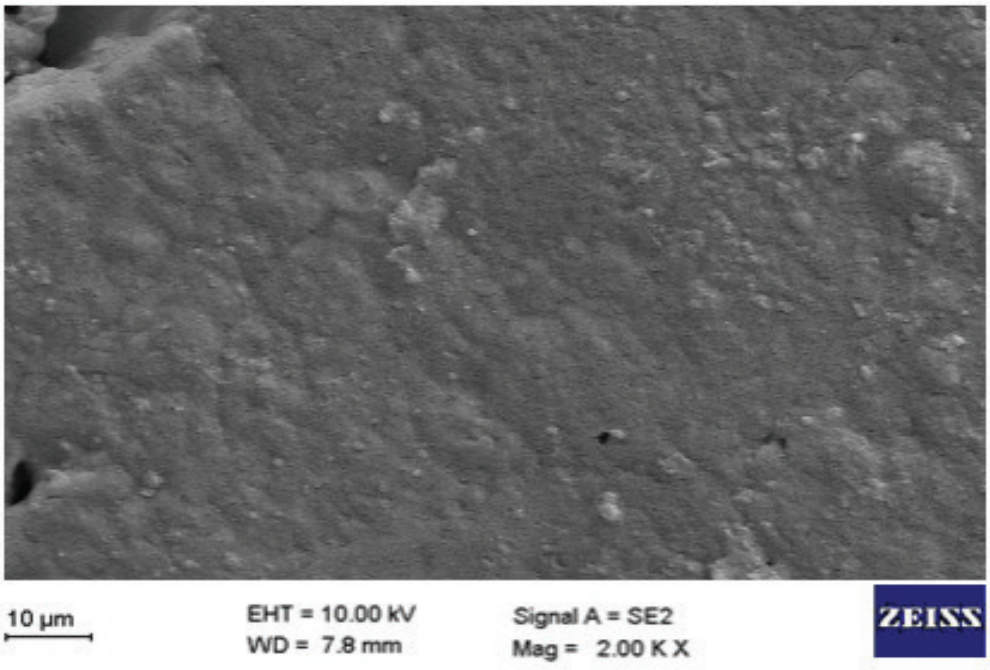
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,61	34,64
H_2O [%]	0,217	0,318
3,35 mm [%]	5,2	5,4
2,5 mm [%]	45,3	46,8
2 mm [%]	40,4	41,6
1,0 mm [%]	7,4	4,7
0,5 mm [%]	1,7	1,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,97	1,90



Şekil 7. 71 % 0,1 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 65 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

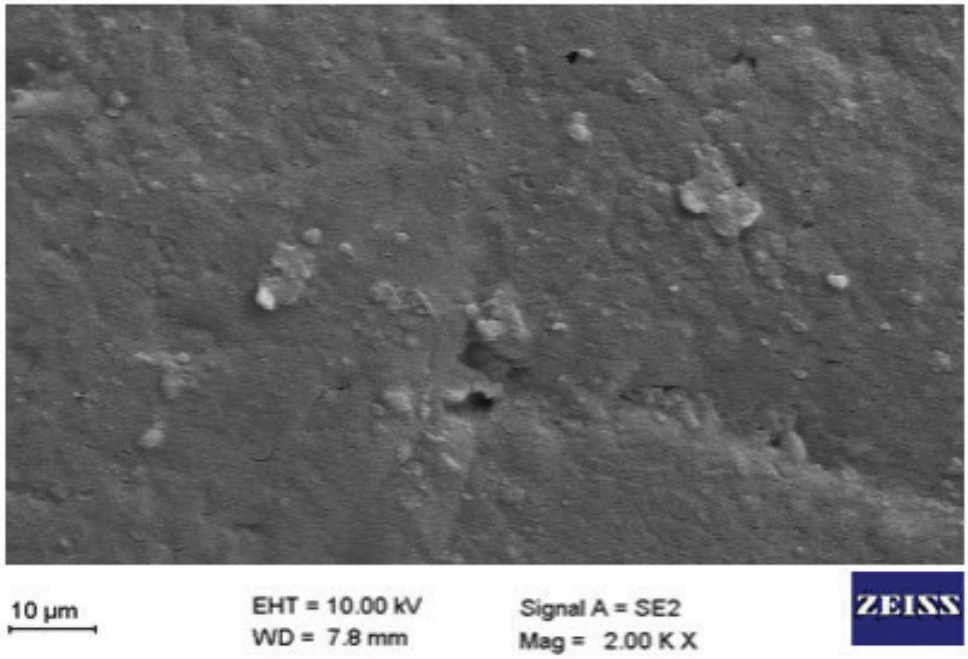
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,54
H_2O [%]	0,215	0,317
3,35 mm [%]	5,4	5,8
2,5 mm [%]	45,9	46,7
2 mm [%]	40,3	41,3
1,0 mm [%]	7,1	4,5
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,85	1,76



Şekil 7. 72 % 0,3 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 66 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

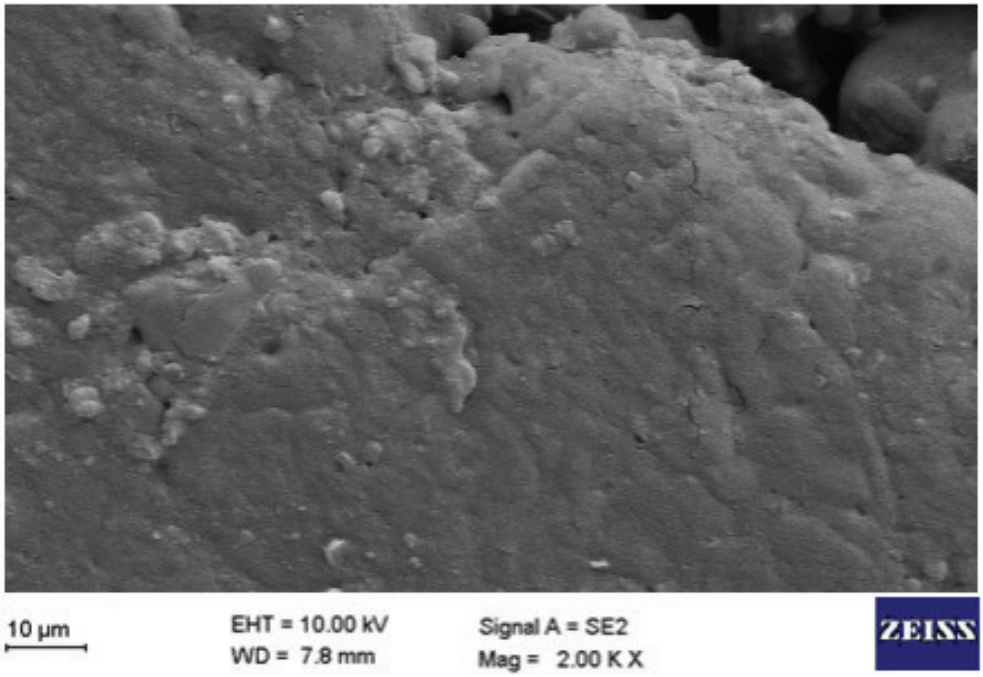
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,43	34,72
H_2O [%]	0,296	0,406
3,35 mm [%]	5,3	5,8
2,5 mm [%]	45,8	46,9
2 mm [%]	40,3	41,5
1,0 mm [%]	7,3	4,1
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,88	1,79



Şekil 7. 73 % 0,5 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 67 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

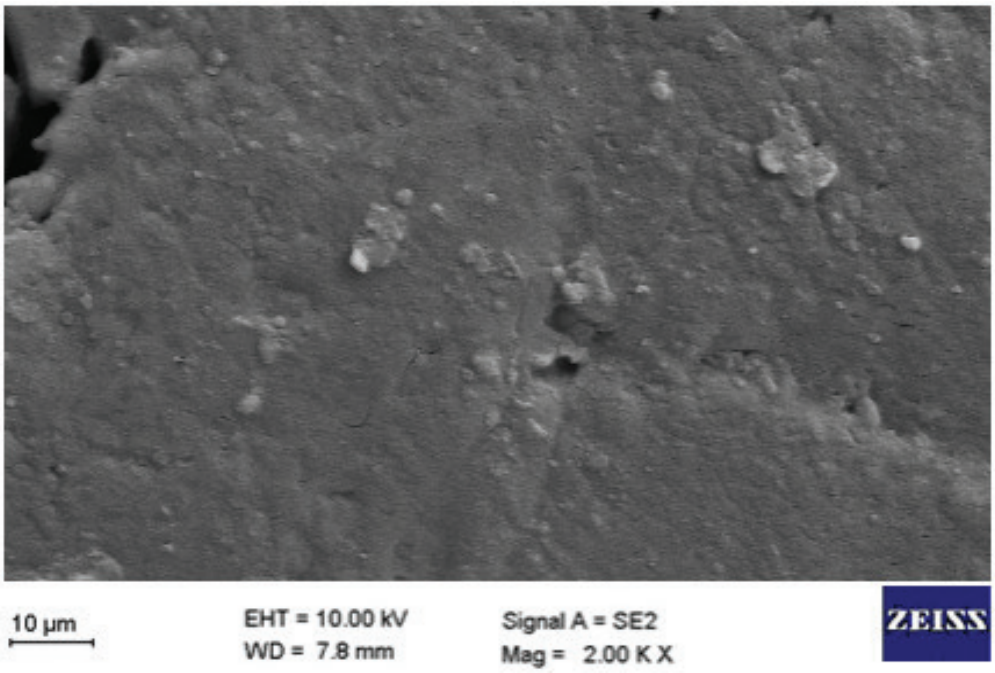
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,75	34,80
H_2O [%]	0,300	0,400
3,35 mm [%]	5,3	5,8
2,5 mm [%]	45,3	46,4
2 mm [%]	40,8	41,9
1,0 mm [%]	7,5	4,6
0,5 mm [%]	1,1	1,3
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,87	1,80



Şekil 7. 74 % 0,7 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 68 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

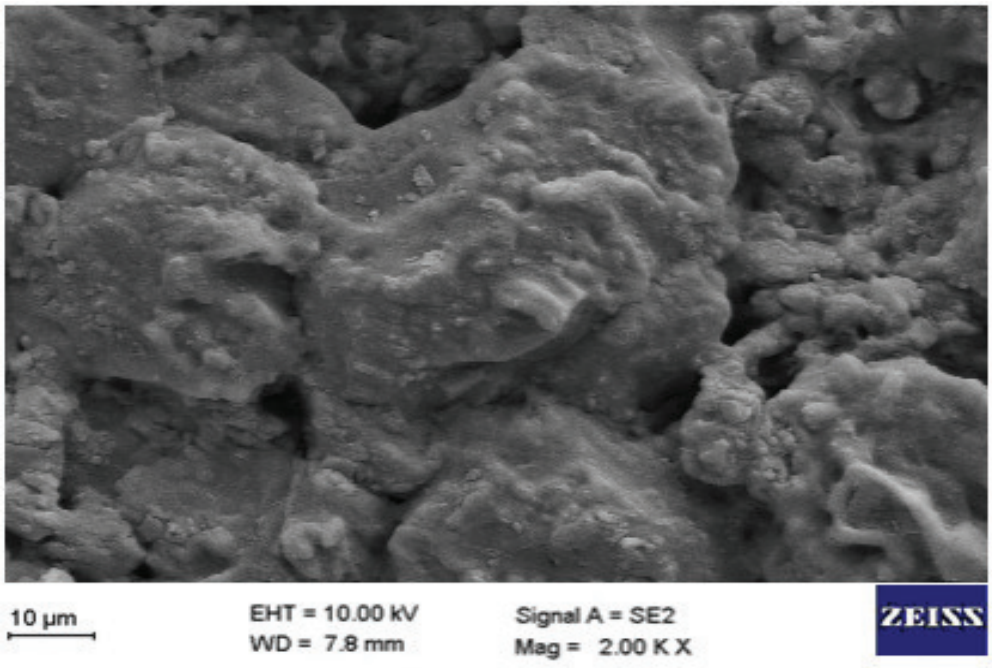
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,67	34,85
H_2O [%]	0,246	0,356
3,35 mm [%]	5,1	5,8
2,5 mm [%]	45,7	46,8
2 mm [%]	40,2	41,5
1,0 mm [%]	7,7	4,3
0,5 mm [%]	1,3	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,98	1,77



Şekil 7. 75 % 0,9 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 69 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,63	34,75
H_2O [%]	0,301	0,401
3,35 mm [%]	5,6	5,9
2,5 mm [%]	45,9	47,0
2 mm [%]	40,3	41,4
1,0 mm [%]	6,9	4,0
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,61	1,59



Şekil 7. 76 % 1,0 Ca-LS katkılı AN'ın SEM görüntüsü

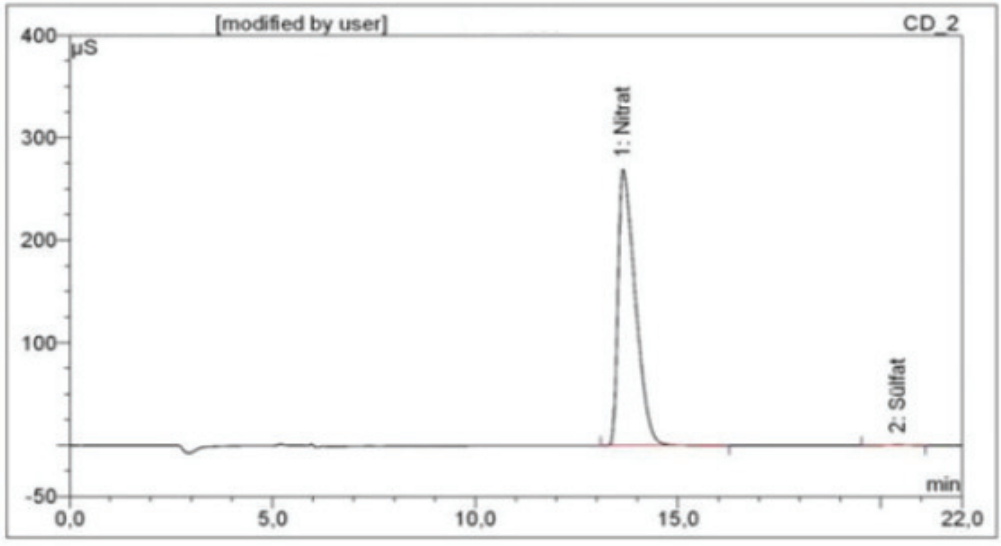
Dahili katkı şeklinde yapılan ilave için analiz değerleri:

(01.10.2014 - 01.01.2015)zaman periyodu için kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin dahili katkı şeklinde amonyum nitrat üretim sürecine olan etkisi aşağıda gösterildiği şekildedir.

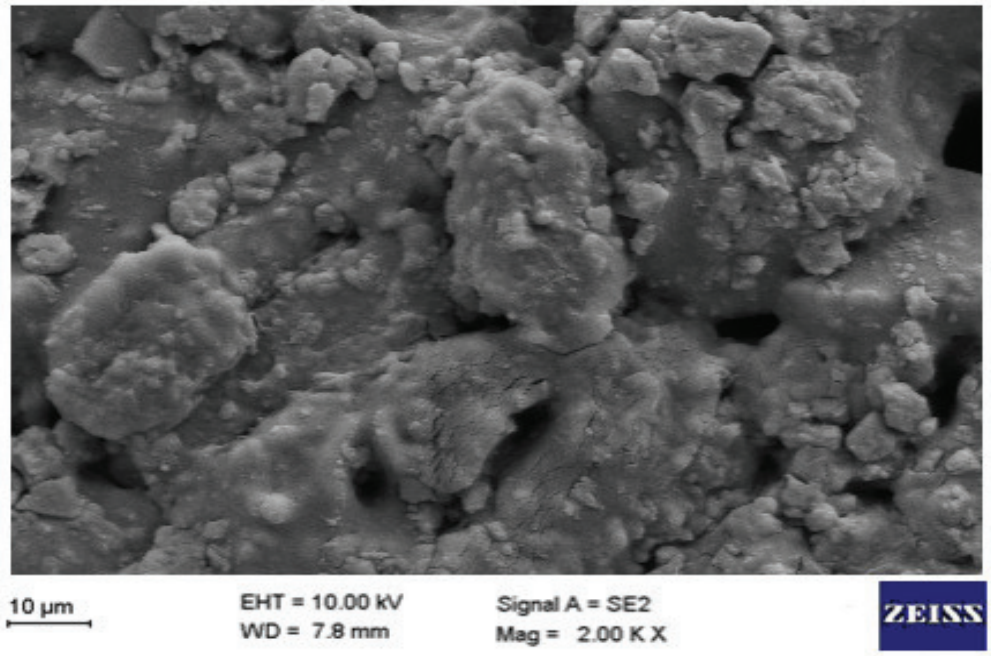
Çizelge 7. 70 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,52	34,74
H_2O [%]	0,339	0,340
3,35 mm [%]	5,1	5,3
2,5 mm [%]	45,3	46,4
2 mm [%]	40,8	41,7
1,0 mm [%]	7,5	5,2
0,5 mm [%]	1,3	1,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,64	1,61
SO_4 [%]	0,24	0,24

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	12.86	133.528	270.415	13398.5000	99.25
2	Sülfat	21.06	0.263	0.444	21.0452	0.13



Şekil 7. 77 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı



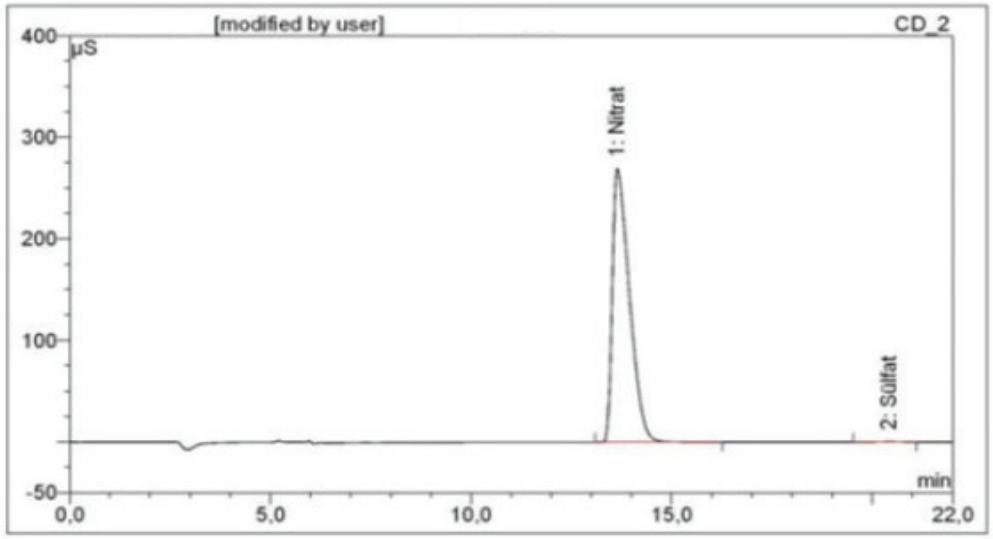
Şekil 7. 78 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

(01.01.2015 - 01.04.2015) zaman periyodu için kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin dahili katkı şeklinde amonyum nitrat üretim sürecine olan etkisi aşağıda gösterildiği şekildedir.

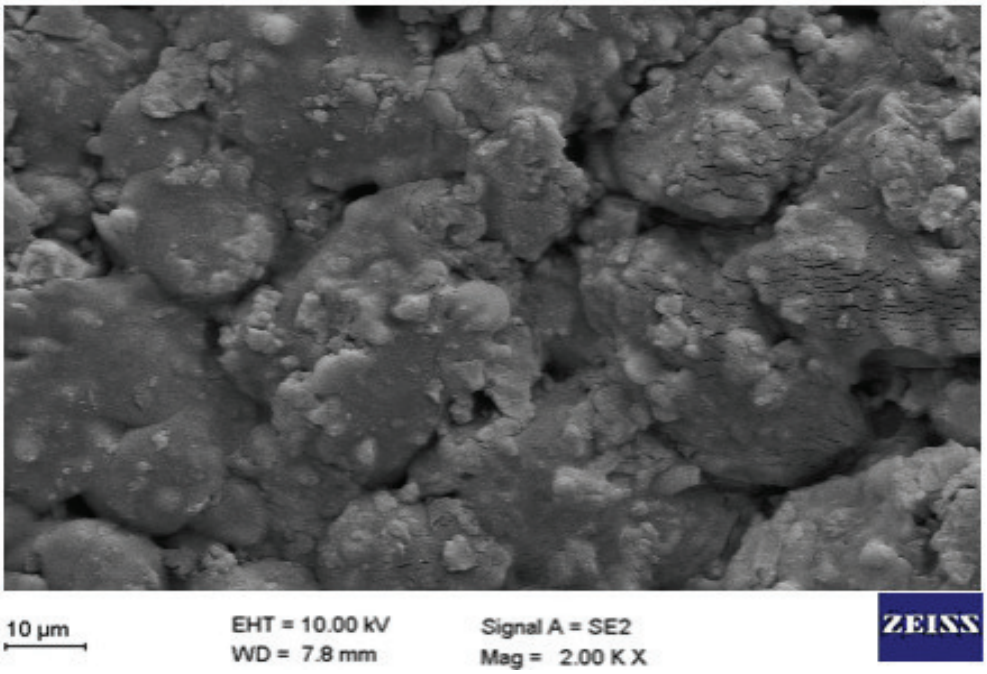
Çizelge 7. 71 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	34,54	34,56
H_2O [%]	0,238	0,338
3,35 mm [%]	5,4	5,9
2,5 mm [%]	45,9	46,1
2 mm [%]	40,7	41,6
1,0 mm [%]	6,7	4,4
0,5 mm [%]	1,3	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,81	1,51
SO_4 [%]	0,23	0,23

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount	Relative Amount %
1	Nitrat	13.25	134.258	268.258	13528.1426	98.99
2	Sülfat	21.06	0.255	0.498	21.0456	0.09



Şekil 7. 79 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı



Şekil 7. 80 % 0,5 Ca-LS ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Alternatif bir kimyasal proses olarak sodyum silikat, kalsiyum karbonat, silisik asit katkısının tozlaşma üzerine etkileri ve zaman periyodları:

Azotlu gübrenin kekleşmesinin önlenmesi üzerine yapılan bir diğer kimyasal kompozisyon, sodyum silikat, kalsiyum karbonat ve silisik asit ilavesidir. Çalışmada, %70 – 80 konsantrasyonunda üretilmiş amonyum nitrat çözeltisi üzerine, vakumla deriştirme yöntemi uygulanırken; standart olarak proses gereği % 55' lik konsantrasyona sahip nitrik asit ve susuz amonyak gazının reaksiyonu sonucu elde edilen amonyum nitratın, vakumla deriştirilerek konsantrasyonun istenen noktaya (%97) getirilmesi amaçlanmıştır.

Proseste kullanılan kimyasal maddeler:

Susuz amonyak (%99,9), Nitrik asit (%55), Sodyum silikat, Silisik asit, Kalsiyum karbonat, Sülfürik asit

Prosesin tanımı:

12 kg/cm^2 basınç değerine sıkıştırılmış olan sıvı haldeki susuz amonyak, bir evaporator aracılığı ile 5,6 kg/cm^2 değerine buharlaştırılır. Daha sonra, bir reaktör aracılığı ile amonyum nitrat üretmek üzere, %55' lik nitrik asit çözeltisi ile reaksiyona girer (Şekil 7.81). Proseste üzerine çalışılan sodyum silikat, sülfürik asit ve kalsiyum karbonat,

kimyasallar, %70 – 80 konsantrayona sahip amonyum nitrat çözeltisi elde edildikten sonra sisteme dahil edilmektedir. Sodyum silikat çözeltisi, 100 ton amonyum nitrat gübresi üretmek için, % 12,5 oranında sisteme ilave edilir. Sülfürik asit çözeltisi (%98) ise 600 ppm oranında; kalsiyum karbonat %12,5; silisik asit ise 1 mL silisik asit / 5,6 mL sülfürik asit şeklinde ilave edilmiştir.

Amonyum nitratın depolama sürecinde ortam şartlarına bağlı olarak tozlaşmasının incelendiği bu zaman periyodunda, alternatif kimyasallar olarak, kristalleşme sürecine pozitif etkisinin yanı sıra, niteliği itibariyle toprağın besin değeri üzerine de etkisi olan kimyasallar üzerine çalışılmıştır.

Gübre üretim sektöründe, tozlaşma problemini azaltmak maksadı ile kullanılan ticari patentli kimyasalların, gübre yüzeyine etkisi iki yıl ile sınırlandırılmıştır. Bu süre, depolama esnasında, ürünün tüketiciye ulaşma ve toprağa kazandırılma sürecinde maximum zaman olarak düşünülmektedir.

Bu çalışmanın gerçekleştirildiği proses, EFMA (Avrupa Gübre Üreticileri Derneği) tarafından tescillenen ve tüm dünya genelinde amonyum nitratın en çok üretildiği, Stamicarbon prosesidir. Bu prosesin şartlarına göre, tozlaşma özelliğine tesir edebilecek kimyasallar, amonyum nitratın reaksiyonu gereği, seyreltme kademesinde ilave edilmektedir. Yapılan çalışmada, tozlaşma süreci üçer aylık zaman periyodları ile takip edilmiş ve bu zaman sürecinde kristal yapısındaki değişiklikler incelenmiştir. Böylece, yüzeydeki deformasyon ve diğer şekil değişiklikleri incelenmiştir.

Silisik asit ve sodyum silikat tozlaşma problemi üzerine etkisi:

Bu çalışmanın amacı, tozlaşma olgusuna neden olan yüzey temasının sonucunda, gübre partiküllerinin fizikokimyasal özelliklerinde ki değişimi etkileyerek tozlaşmayı engellemek için bir yöntem bulmaktır. Sodyum silikat ilave ederek, amonyum nitratın viskozite ve yüzey gerilimini azaltmak, böylece, amonyum nitrat molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetlerini azaltmak hedeflenmiştir. Silisik asit ilavesi ile de tuz kompleksi oluşumunu engellemesi beklenmektedir. Tozlaşma probleminin engellenmesi için bir çok yöntem geliştirilmiş, bazı çalışmalar, sadece fiziksel özellikleri iyileştirirken, diğerleri gübrenin besin değerini artırmaya yönelik olmuştur.

Proses Ayrıntıları, Materyaller ve Metodlar

Materyaller

- Susuz Amonyak (% 99,9)
- Nitrik Asit (%55)
- Sodyum Silikat
- Silisik Asit
- Kalsiyum Karbonat

Amonyum nitrat üretiminde proses tanımı:

Sodyum silikat, amonyum nitrat üretim prosesine seyreltme kademesinde kalsiyum karbonat ile birlikte ilave edilmektedir. Sodyum silikat, seyreltme özelliğinin yanı sıra, prillendirme prosesinde ortalama 300 r.p.m devir ile dönen bir prillendirme mekanizmasında, kalsiyum karbonattan farklı olarak, elek analizinden (Çizelge 7.72-7.80) de görülebileceği üzere, pril tanecik boyutunu artırma özellğine sahiptir. Üretim maliyetleri düşünülerek ve bu çalışmada bahsi geçen patentlere paralel olarak %20 oranında reaksiyon ortamına ilave edilmiştir.

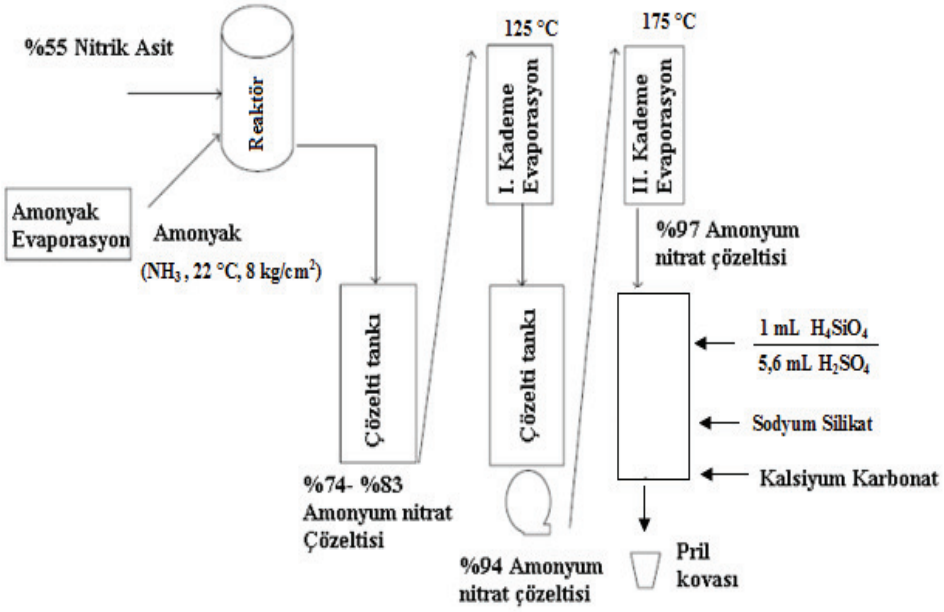
Gübre üretim prosesinde silisik asitin kullanımı:

Gübre üretiminde en çok kullanılan kimyasal besin katkı maddeleri, krom, çinko, demir (II) sülfat, salisilik asit ve silisik asittir. Çift tuz oluşumunu engellemek için, sülfürik asitle reaksiyona giren $Na_2S_2O_3$, sülfür dioksit üreterek sülfürik asit yapısını parçalamaktadır. Silisik asit ve salisilik asit ise, karbondioksit (CO_2) ve su oluşturarak sülfürik asitin olası etkilerini azaltmaktadır. Bu proses boyunca, 1 g silisik asit (H_4SiO_4), 5,6 ml H_2SO_4 ile reaksiyona girmektedir.

Deneysel Yöntem:

Sodyum silikat, bu proseste çözelti ortamına, amonyum nitratın % 70-80' lik konsantrasyonunun eldesi aşamasında ilave edilmektedir. Silisik asit ilavesi ise, konsantre sülfürik asit ilavesi (600 p.pm) sırasında ortama dahil edilmektedir. Sülfürik asit kalsiyum karbonatla birlikte seyreltme işlemi sırasında, karbondioksit oluşumunu elimine etmek için kullanılır. Ancak, belirtildiği üzere sülfat kökü, çözelti içerisinde çift tuz oluşumunu tetiklemektedir. Silisik asit ise, sülfürik asitin varlığını çift tuz oluşumunu

minimize edecek şekilde elimine eder. Bu aşamada, amonyum nitrat gübresi, sodyum silikat ile karıştırılıp atmosferik şartlarda prillendirilmesi sağlanır (Şekil 7. 81).



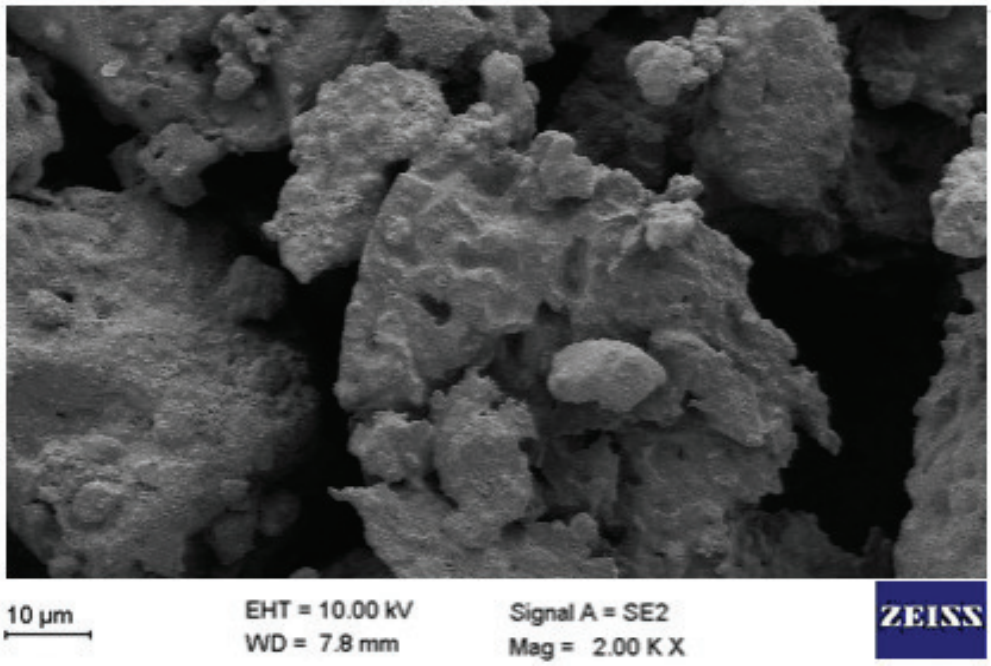
Şekil 7. 81 Vakumla deriştirme yöntemi ile amonyum nitrat üretim prosesi

7.7 Zaman Periyodu (01.04.2015 - 01.10.2015)

Zaman Periyodu (01.04.2015-01.07.2015)

Çizelge 7. 72 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi

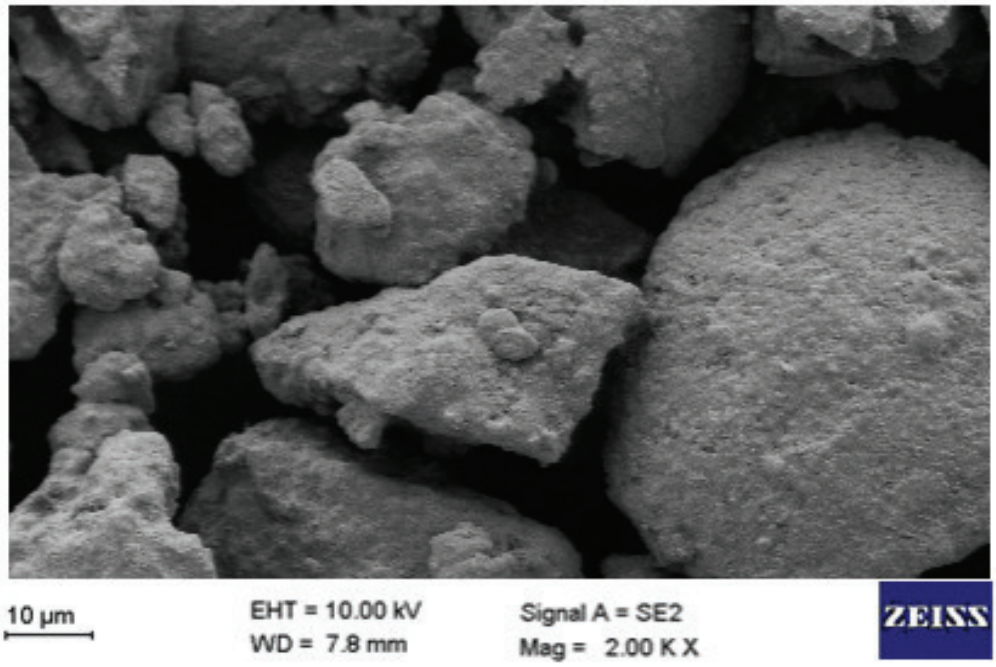
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,76	25,62
H_2O [%]	0,243	0,344
3,35 mm [%]	5,3	5,5
2,5 mm [%]	45,6	46,4
2 mm [%]	40,8	41,4
1,0 mm [%]	6,8	5,0
0,5 mm [%]	1,5	1,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,72	1,79
SO_4 [%]	0,23	0,27



Şekil 7. 82 %25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 73 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi

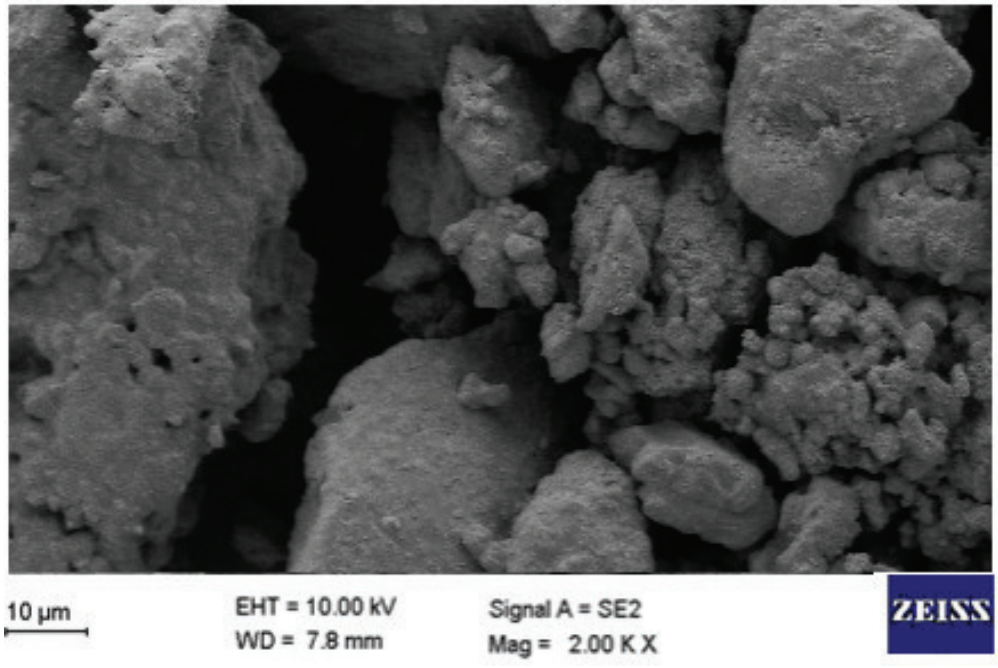
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,82	25,63
H_2O [%]	0,255	0,354
3,35 mm [%]	6,1	4,7
2,5 mm [%]	45,2	46,4
2 mm [%]	40,7	42,4
1,0 mm [%]	6,1	4,9
0,5 mm [%]	1,9	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,72	1,79
SO_4 [%]	0,21	0,28



Şekil 7. 83 % 12,5 $CaCO_3$ ve % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 74 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4, %12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi

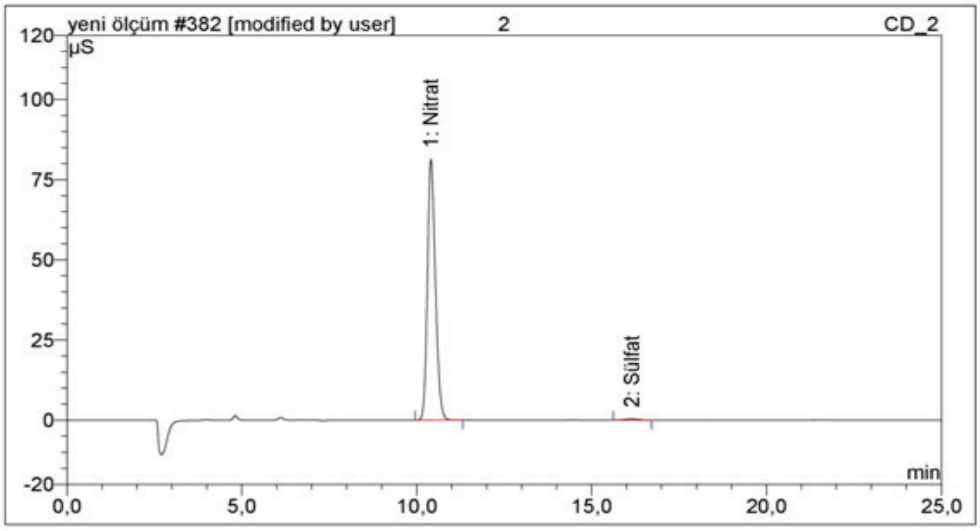
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,82	25,51
H_2O [%]	0,302	0,401
3,35 mm [%]	4,9	6,2
2,5 mm [%]	42,7	44,5
2 mm [%]	43,8	41,3
1,0 mm [%]	7,1	6,2
0,5 mm [%]	1,5	1,8
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	1,72	1,79
SO_4 [%]	0,19	0,28



Şekil 7. 84 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4, %12,5 $CaCO_3$ ve % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

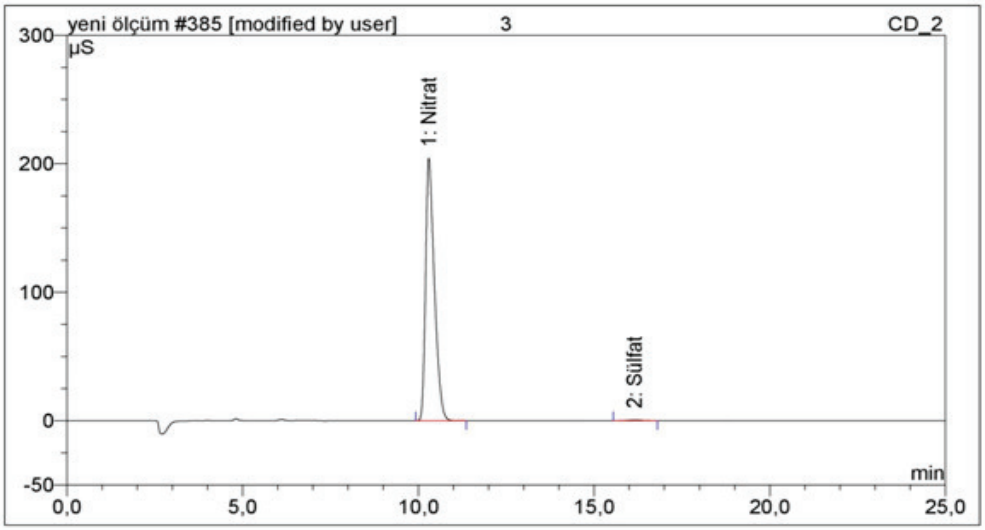
(01.04.2015-01.07.2015) zaman periyodu için kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asitin amonyum nitrat üretim sürecine olan etkisi aşağıda gösterildiği şekildedir.

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrat	10,41	21,394	81,386	2968,9076	99,42
2	Sülfat	16,15	0,163	0,364	17,4638	0,58



Şekil 7. 85 % 25 $CaCO_3$ ilaveli AN'ın iyon kromatogramı

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrat	10,30	59,217	204,337	8215,7064	99,69
2	Sülfat	16,16	0,239	0,529	25,3690	0,31

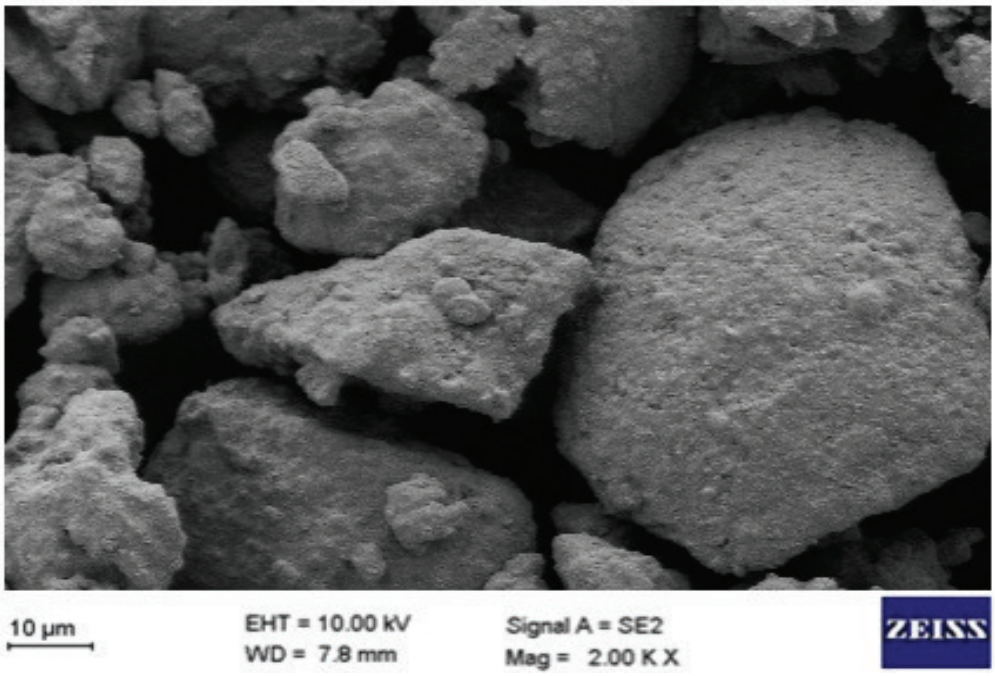


Şekil 7. 86 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 ilaveli AN'ın iyon kromatogramı

Zaman Periyodu (01.07.2015-01.10.2015)

Çizelge 7. 75 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi

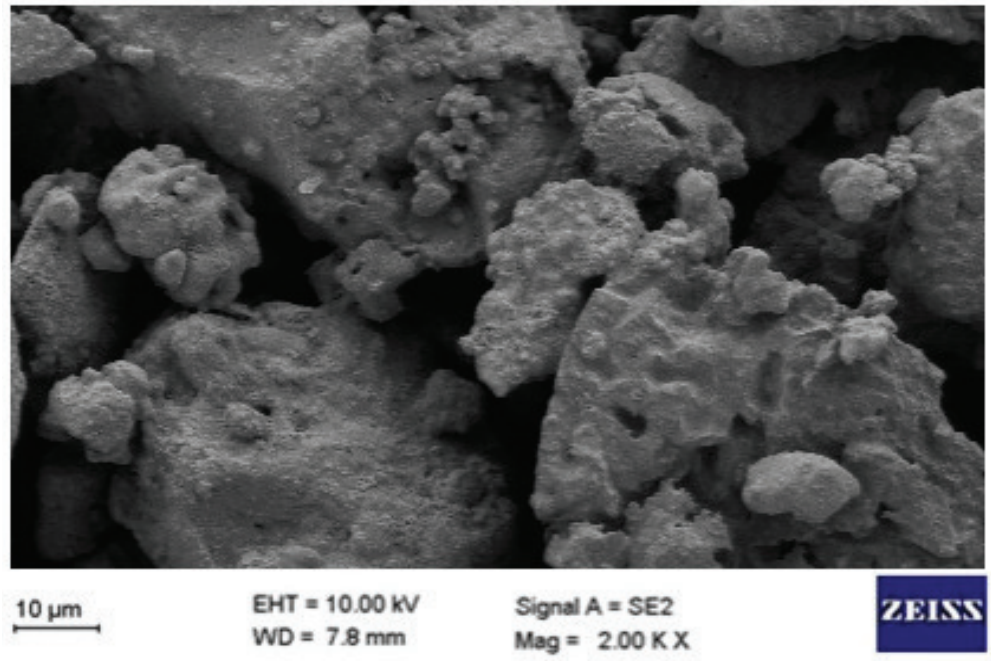
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,62	25,18
H_2O [%]	0,251	0,358
3,35 mm [%]	3,8	4,2
2,5 mm [%]	42,6	43,5
2 mm [%]	34,3	37,1
1,0 mm [%]	18,8	13,7
0,5 mm [%]	0,5	1,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,12	1,90



Şekil 7. 87 % 25 $CaCO_3$katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 76 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi

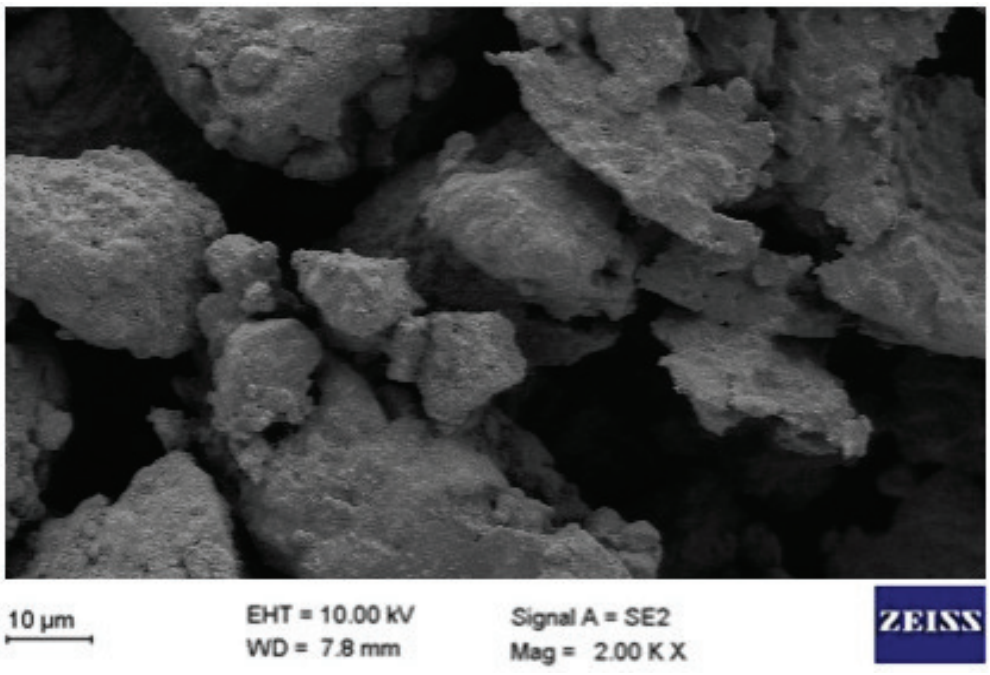
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,38	25,42
H_2O [%]	0,351	0,358
3,35 mm [%]	3,4	4,7
2,5 mm [%]	42,9	43,5
2 mm [%]	33,5	37,2
1,0 mm [%]	19,0	13,2
0,5 mm [%]	1,2	1,4
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,18	1,71



Şekil 7. 88 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 77 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 ilaveli AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,21	25,46
H_2O [%]	0,348	0,448
3,35 mm [%]	2,6	4,7
2,5 mm [%]	42,3	43,6
2 mm [%]	34,9	36,2
1,0 mm [%]	18,1	14,8
0,5 mm [%]	2,1	0,7
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,23	1,85
SO_4	0,20	0,26



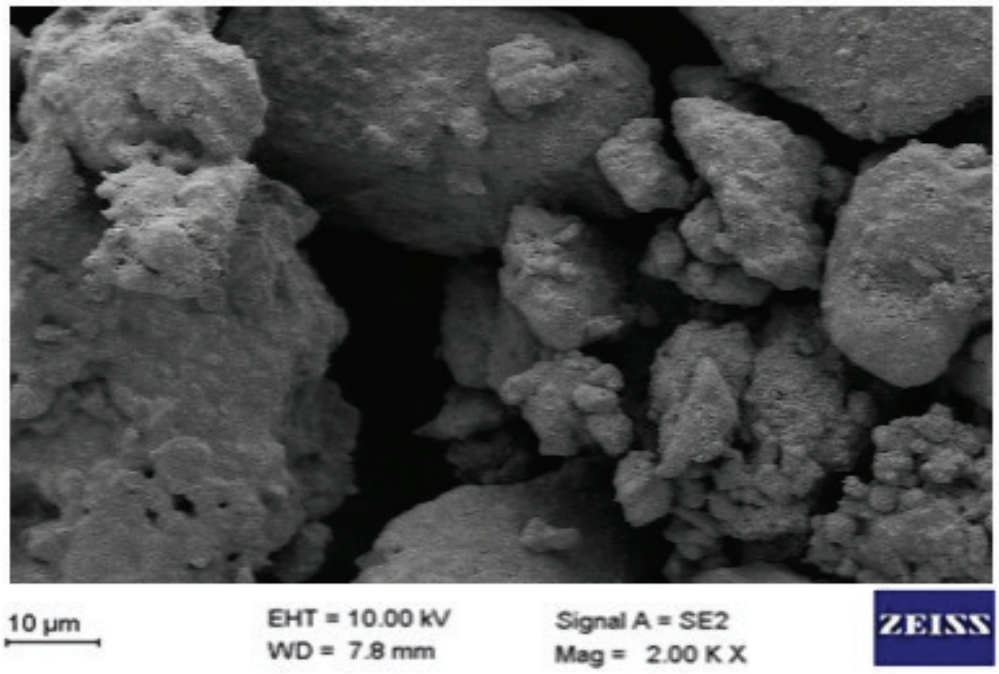
Şekil 7. 89 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 ilaveli AN'ın SEM görüntüsü

7.8 Zaman Periyodu (01.10.2015 - 01.04.2016)

Zaman Periyodu (01.10.2015-01.01.2016)

Çizelge 7. 78 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi

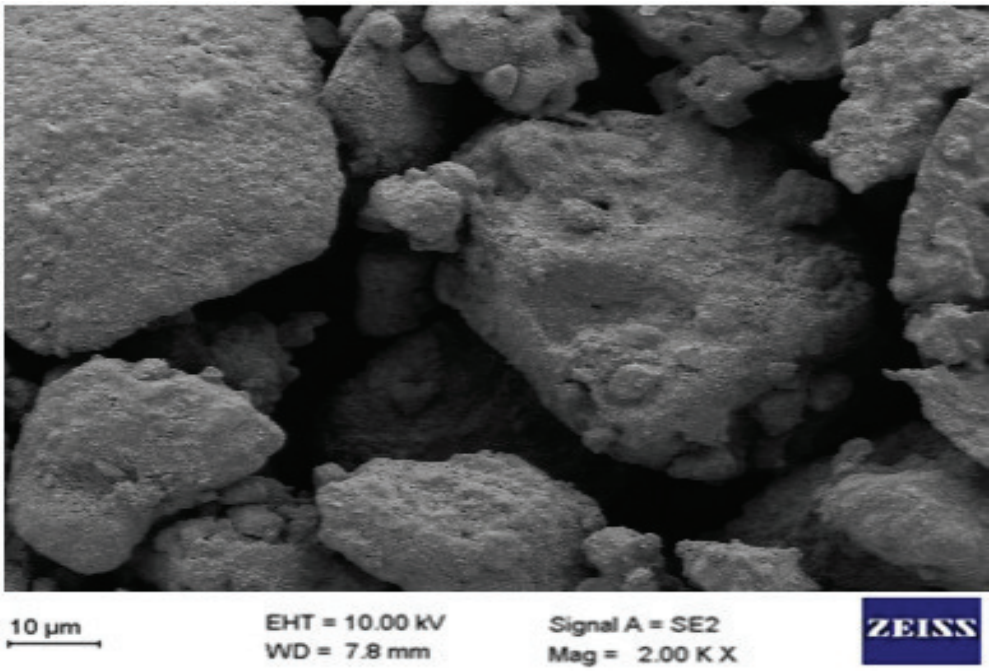
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,18	25,21
H_2O [%]	0,368	0,458
3,35 mm [%]	4,2	3,7
2,5 mm [%]	41,9	41,3
2 mm [%]	34,2	36,5
1,0 mm [%]	17,9	15,9
0,5 mm [%]	1,8	2,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,21	1,62



Şekil 7. 90 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 79 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi

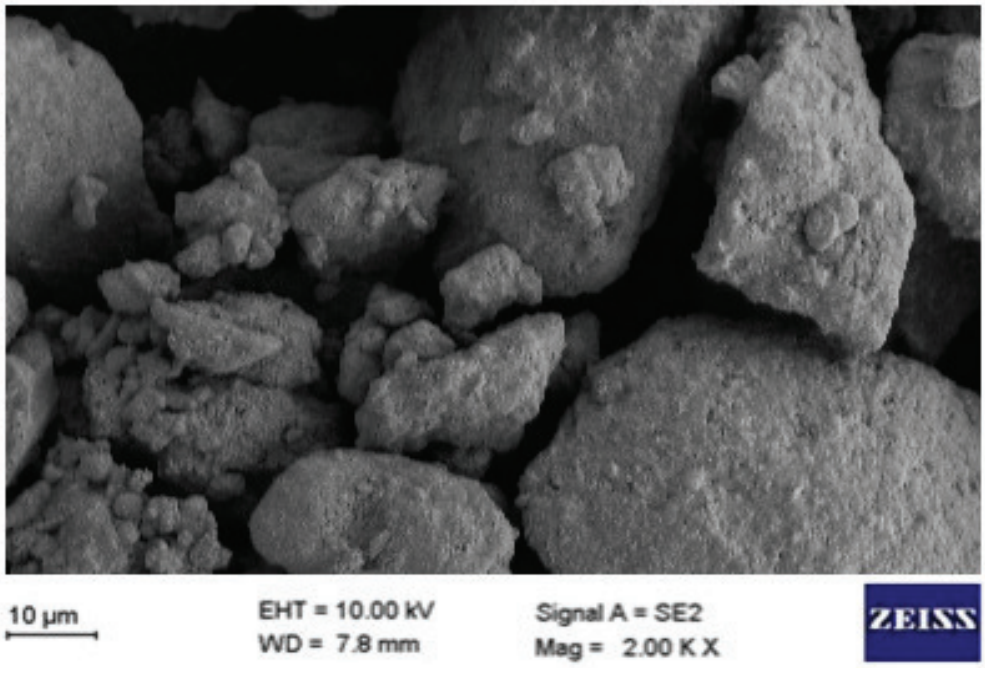
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,42	25,35
H_2O [%]	0,357	0,457
3,35 mm [%]	2,7	4,3
2,5 mm [%]	42,7	43,5
2 mm [%]	34,1	37,2
1,0 mm [%]	18,7	13,4
0,5 mm [%]	1,8	1,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,13	1,98



Şekil 7. 91 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 80 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

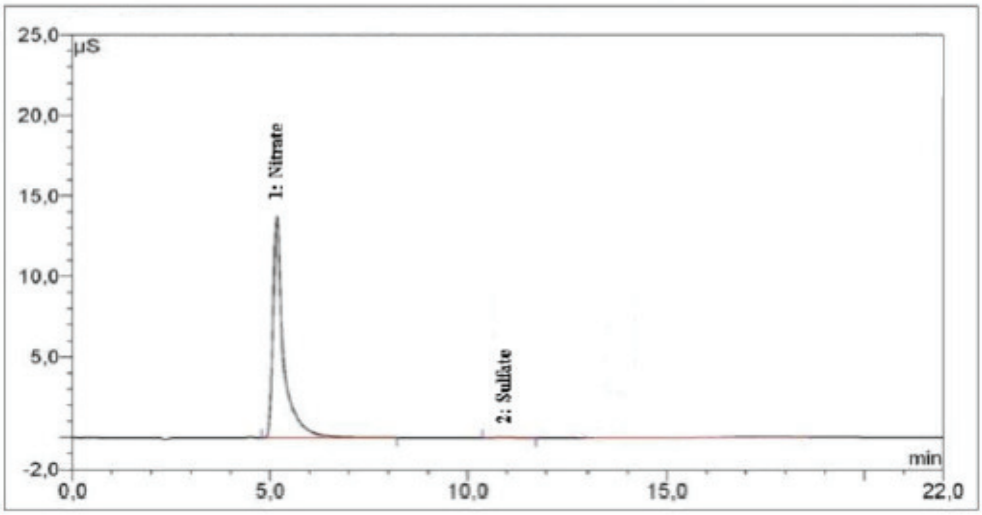
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,30	25,29
H_2O [%]	0,341	0,442
3,35 mm [%]	2,9	4,7
2,5 mm [%]	44,0	43,5
2 mm [%]	34,7	36,5
1,0 mm [%]	18,1	14,8
0,5 mm [%]	0,3	0,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,11	1,99
SO_4	0,25	0,29



Şekil 7. 92 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

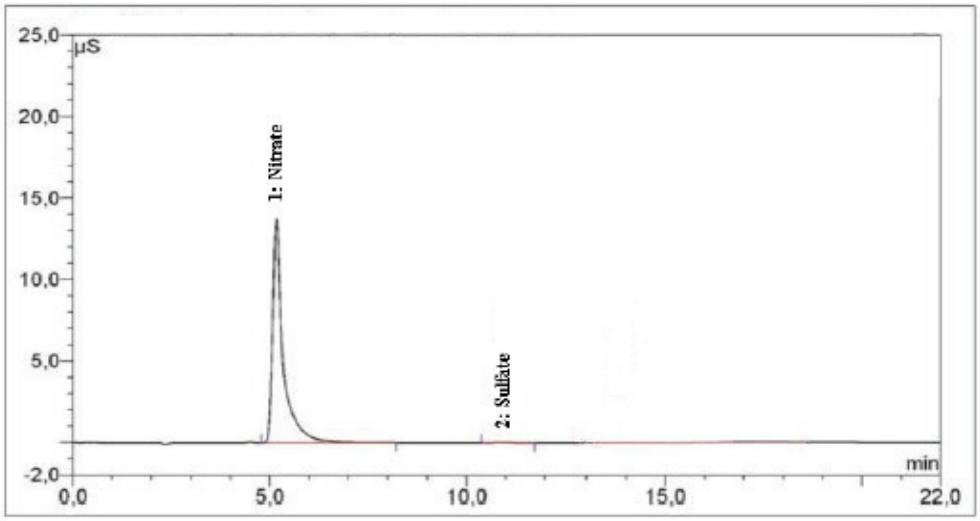
Proses gereği, sülfürik asit miktarını elimine etmek için ortama ilave edilen silisik asitin, sülfürik asit üzerine etkisi iyon kromatografisinde incelenmiştir:

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrate	5.21	4.301	13.794	747.7801	70.97
2	Sulfate	11,1	0,020	0,035	1,0010	0,02



Şekil 7. 93 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın iyon Kromatogramı

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrate	5,18	4,295	13,757	747,7686	70,94
2	Sulfate	10,90	0,015	0,030	1,0004	0,01



Şekil 7. 94 % 12,5 $CaCO_3$ ve %12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı

Bu sonuçlara göre, kalsiyum karbonat ile yapılan amonyum nitrat üretiminde, pril tane boyutu, sodyum silikat içerikli amonyum nitrat partiküllerinden daha küçük

kalmaktadır. Elek altı sonuçlarının artma meyili, kalsiyum karbonat ilavesinin amonyum nitratın tozlaşma kapasitesini, sodyum silikata göre artırdığı gözlenmiştir. Kalsiyum karbonat ilavesi ile ortamda oluşan karbonat, köpürme reaksiyonu vermekle birlikte, pril tane boyu üretim esnasında şekil bozulmalarına neden olmaktadır. Bu köpürme reaksiyonunu azaltmak için, ortamdaki karbonat miktarını azaltmak gerekmektedir. Çoğu ticari patentli proseste, amonyum nitrat üretimi esnasında ortamdaki karbonat miktarını minimize etmek için reaksiyon ortamına sülfürik asit ilavesi yapılmaktadır. Ancak sülfürik asit, üretim sonrası ortamda nitrat tuzları ile birlikte, sülfat- nitrat çift tuzlarını oluşturmakta ve bu tozlaşmayı hızlandıran kristal köprülerini meydana getirmektedir. Bu çalışmada, ayrıca sülfat içeriğini minimize etmek için silisik asit ilavesi üzerine çalışılmıştır. İlave miktarı olarak 5,6 mL sülfürik asite karşılık 1 mL silisik asit ilavesi şeklinde çalışılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) elde edilen görüntülere göre ise, amonyum nitratın şekil bozulması, seyreltme amaçlı kullanılan sodyum silikat ilaveli amonyum nitratta en azdır. 1 yıl süre ile amonyum nitrat yığını içerisinde 0,28 kg/cm^2 basınçta, kalsiyum karbonat katkılı amonyum nitrat tanecikleri, sodyum silikat katkılı amonyum nitrat taneciklerine göre daha fazla deforme yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan incelemeye göre, amonyum nitrat üretim prosesinde, seyreltme amaçlı ilave edilen kalsiyum karbonatın yalnız başına ilavesi, sonrasında besin değerini artırmak amacıyla sodyum silikat ile kalsiyum karbonatın birlikte ilavesi ve ayrıca tüm bunlardan farklı olarak kalsiyum karbonat ilavesi ile birlikte bir prosesi gereği olarak ortama ilave edilen sülfürik asitin çift tuz oluşturma meyilini azaltmak için silisik asit ilavesinin etkileri gözlenme imkânı bulunmuştur.

Bu incelemeye göre yüzey özellikleri, yığın depolama şartlarına en iyi tepkiyi, her üç kimyasalında katkıda bulunulduğu son proseste elde edilmiştir. Sodyum silikat çözeltisi, ortama kalsiyum karbonat ile birlikte ilave edildiğinde kırılma dayanımı, ortaya çıkan gübre taneciklerinin yüzey özellikleri, kalsiyum karbonatın yalnız başına ilave edildiği duruma göre, kırılma dayanımı daha yüksek ve porozitesi (gözenek yapısı) daha düşük bir tanecik yapısı elde edilmiştir. Bu çalışmada amonyum nitrat partikülerin bozunma sürecinin incelendiği bir başka kimyasal analiz yöntemi ise, iyon kromatografisidir. İyon kromtografisindeki asıl amaç, sülfürik asit miktarının düzenlemesi için reaksiyon

ortamına ilave edilen silisik asitin, sülfat tuzu üzerine yapmış olduğu etkinin incelenmesini sağlamaktadır. Yapılan iyon kromatografi analizine göre, 6 ay sonunda depoda yığın halinde bulunan amonyum nitrat gübresi içerisindeki sülfat miktarı analizi yapılmış olup, sonuçlar beklendiği üzere, silisik asitin sülfürik asit tüketimi ile orantılı olduğu gözlenmiştir.

Burada iyon kromatografi analizi; kalsiyum karbonat, sodyum silikat, silisik asit ilaveleri için ayrı ayrı yapılmıştır. Kalsiyum karbonat ve sodyum silikatın birlikte ilave edildği durum için yapılmamıştır. Bunun sebebi, sodyum silikatın inorganik yapıda olmasından ötürü köpürme reaksiyonu vermemesi, dolayısı ile karbondioksit çıkışının olmamasından dolayıdır. Bu sebeble, silisik asit ilavesinin ortamda elimine edeceği sodyum silikat kaynaklı sülfat kökü olmamasından ötürü, kalsiyum karbonat ve sodyum silikat ilavesi için ayrı bir iyon kromatografi analizi yapılmamıştır.

Amonyum nitrat üretim prosesi üzerine, sodyum silikat ve silisik asit katkısının incelendiği bu çalışmada, bir proses gereği olarak seyreltme amacıyla sisteme dahil edilen kalsiyum karbonata göre, sodyum silikatın tanecik boyutunu artırması ve tanecik gözenekliliğini azaltması sebebiyle, yüzey morfolojisinde daha az deformasyon yaratmıştır. Bunun yanı sıra silisik asit ilavesi, tozlaşma nedeni olarak kabul edilen kristal köprülerini oluşturan sülfat çift tuzunu minimize eden bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Amonyum nitrat, bugün birçok endüstride farklı amaçlar için kullanılan inorganik bir kimyasaldır. Üretim süreci gibi depolanma sürecinde de çeşitli sorunlarla karşılaşılmaktadır. Bu sorunların çözümü için birçok yöntem geliştirilmekle birlikte, pratikte bu sorunlar çözülebilmiş değildir. Bu çalışmada, amonyum nitratın bozunma süreci, silisik asit ve sodyum silikat kimyasalları ile yavaşlatılarak, tozlaşması engellenmiş ve süreç, enstrümental analiz yöntemleri ile takip edilmiştir.

Bu çalışmada, amonyum nitratın kimyasal bozunma sürecine silisik asit ve sodyum silikat gibi kimyasalların ilave edilmesi, 3'er aylık çalışma periyodlarında dikkatli biçimde incelenmiştir. İncelenen bu süreçle özellikle tozlaşma testine maruz bırakılan basınç değerinde tozlaşmada ilerleme olmaması, sorunun çözümünde seçilen kimyasalların doğru tercihler olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte ticari olarak

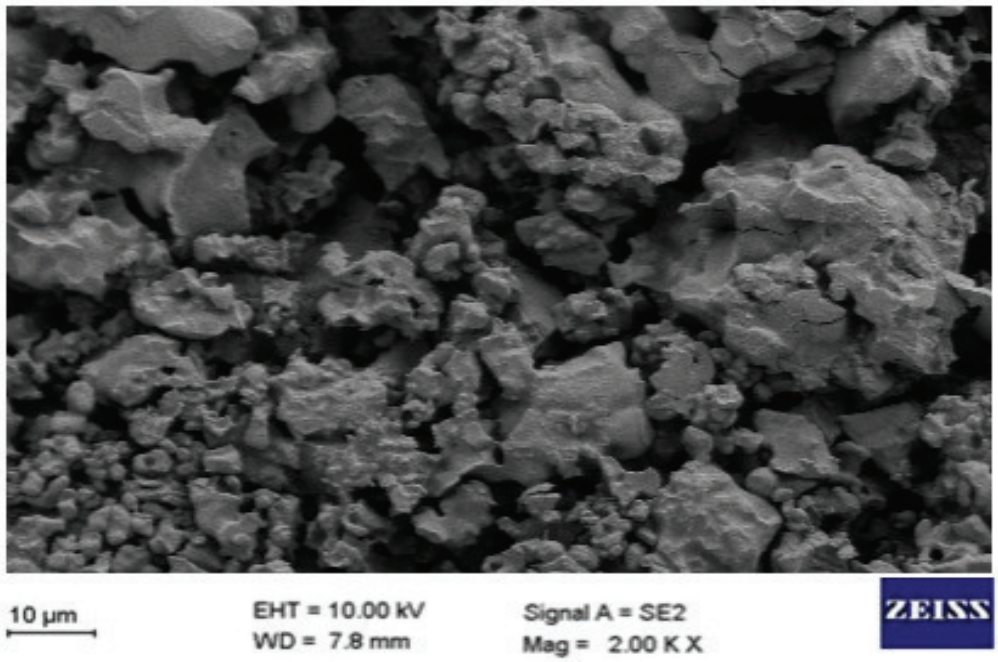
değerlendirilen patentli ürünlerin kimyasal ömürünün iki yıl ile sınırlı olması, Türkiye gibi zirai açıdan ürün dayanınımına özellikle ihtiyaç duyulan ülkelerde, üretici ve tüketici açısından çeşitli ekonomik sorunları beraberinde getirmektedir.

Çalışmada, depolama şartlarında fiziksel dayanımdan ziyade, gübre taneciği için kullanılan kimyasalların kazandırdığı kimyasal dayanım üzerine çalışılmıştır. Alternatif olarak değerlendirilen her iki kimyasalın işlevi birbirinden farklıdır. Silisik asit, bu çalışmada daha önce de bahsedildiği şekilde, özellikle azotlu gübre olarak amonyum nitrat üretiminde, seyreltme maksadıyla ortama ilave edilen kalsiyum karbonatın neden olduğu köpürme sorununu ortadan kaldırılmak üzere ilave edilen sülfürik asiti elimine etmek ve böylece depolama şartlarında mümkün olduğunca sülfat tuzunun bulunmamasını sağlamaktır. Sodyum silikat ise, kalsiyum karbonata eşdeğer bir seyreltme kimyasalı olarak düşünülmüş, ayrıca silisik asitin pahalı bir kimyasal olması sebebiyle, silikat kökü vasıtası ile sülfürik asitin eliminasyonu üzerinde etkili olması amaçlanmıştır.

Zaman Periyodu (01.01.2016-01.04.2016)

Çizelge 7. 81 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi

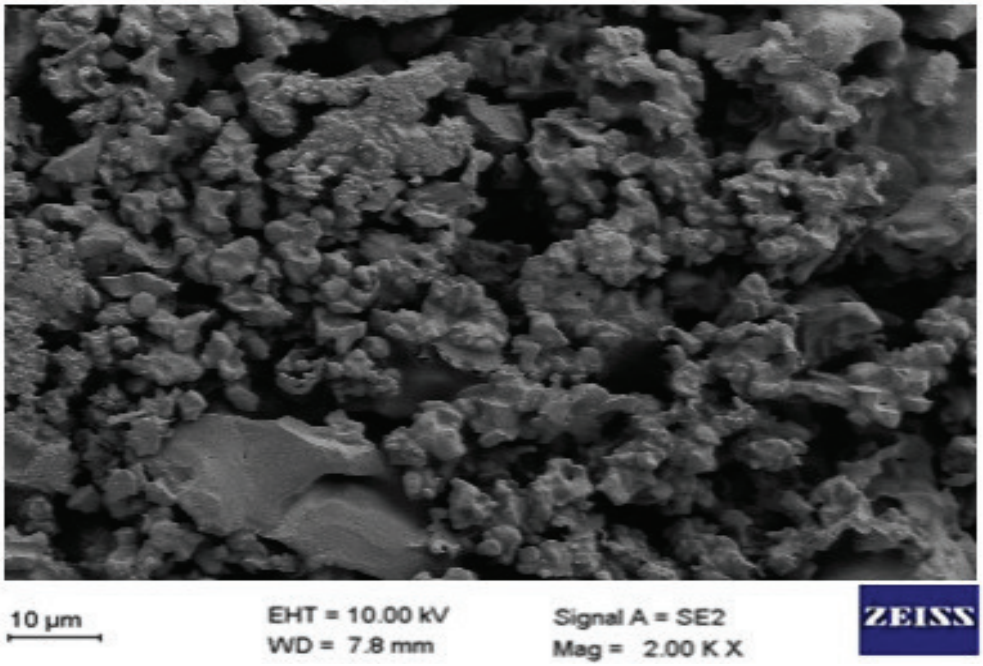
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,99	25,72
H_2O [%]	0,344	0,444
3,35 mm [%]	2,2	2,1
2,5 mm [%]	41,9	41,2
2 mm [%]	46,7	45,9
1,0 mm [%]	8,7	10,3
0,5 mm [%]	0,5	0,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,83	2,76



Şekil 7. 95 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 82 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi

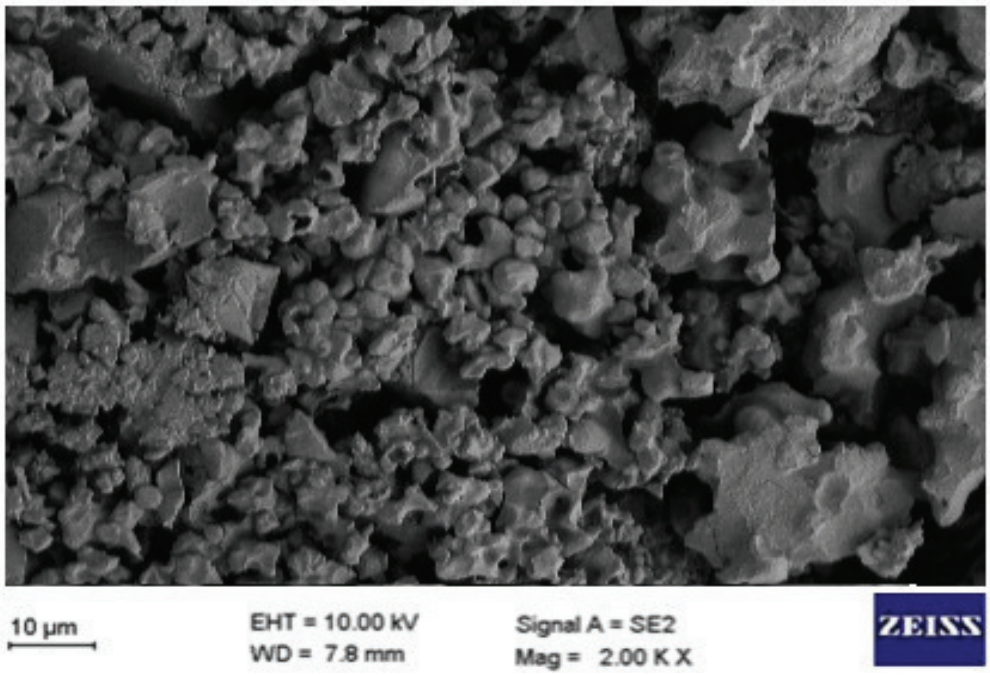
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,74	26,02
H_2O [%]	0,352	0,454
3,35 mm [%]	2,3	3,1
2,5 mm [%]	40,3	40,1
2 mm [%]	47,2	48,1
1,0 mm [%]	10,0	8,1
0,5 mm [%]	0,2	0,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,81	2,76



Şekil 7. 96 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 83 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,88	26,01
H_2O [%]	0,346	0,446
3,35 mm [%]	3,2	3,4
2,5 mm [%]	41,7	40,9
2 mm [%]	45,3	46,1
1,0 mm [%]	9,1	8,8
0,5 mm [%]	0,7	0,8
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,69	2,77



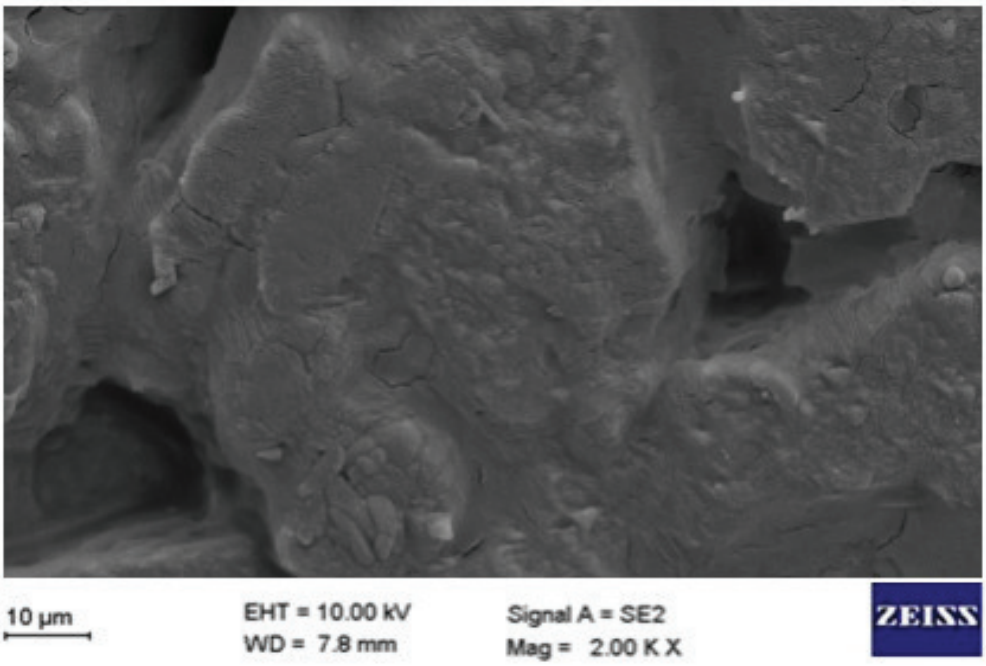
Şekil 7. 97 %12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

7.9 Zaman Periyodu (01.04.2016 - 01.10.2016)

Zaman Periyodu (01.04.2016-01.07.2016)

Çizelge 7. 84 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi

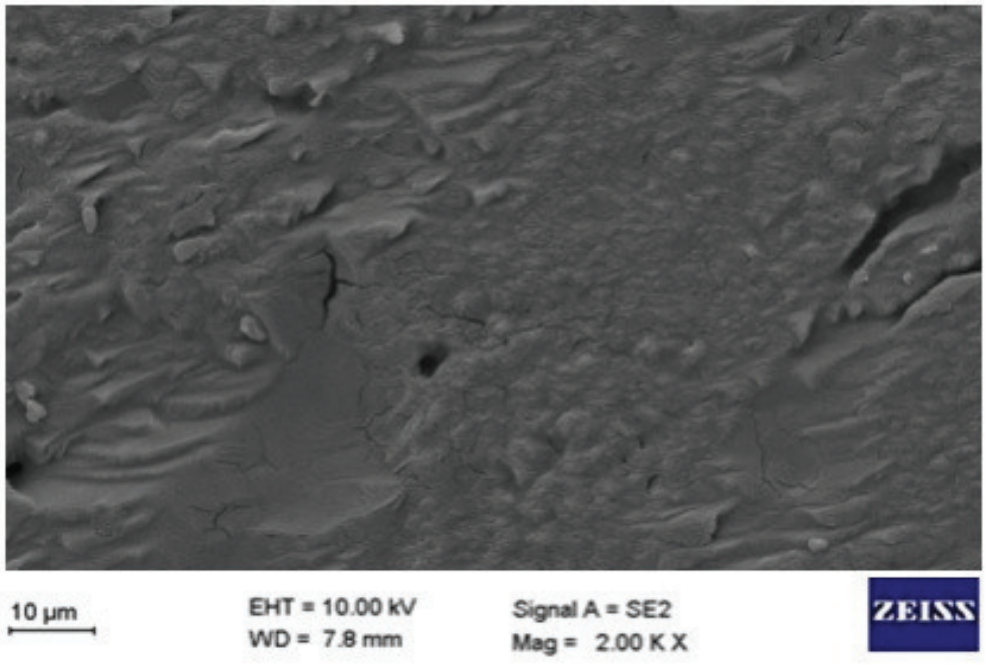
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,72	25,88
H_2O [%]	0,351	0,452
3,35 mm [%]	3,4	3,7
2,5 mm [%]	40,7	40,9
2 mm [%]	43,1	44,2
1,0 mm [%]	11,9	10,7
0,5 mm [%]	0,9	0,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,76	2,81



Şekil 7. 98 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 85 %12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi

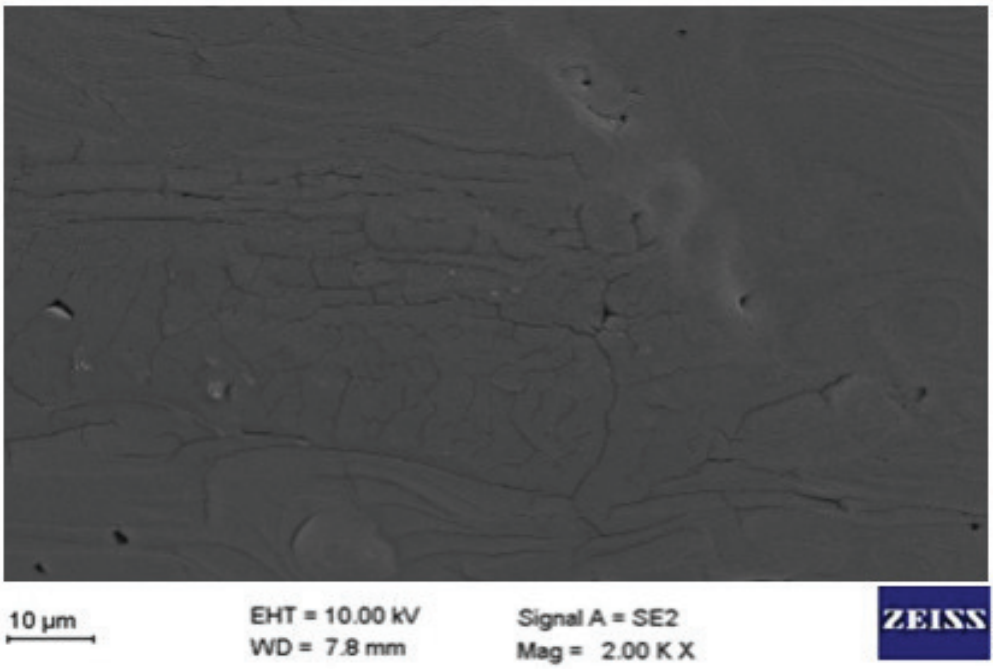
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,99	25,89
H_2O [%]	0,314	0,453
3,35 mm [%]	2,7	2,6
2,5 mm [%]	43,2	44,3
2 mm [%]	46,1	42,7
1,0 mm [%]	7,8	9,8
0,5 mm [%]	0,2	0,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,91	2,89



Şekil 7. 99 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 86 %12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

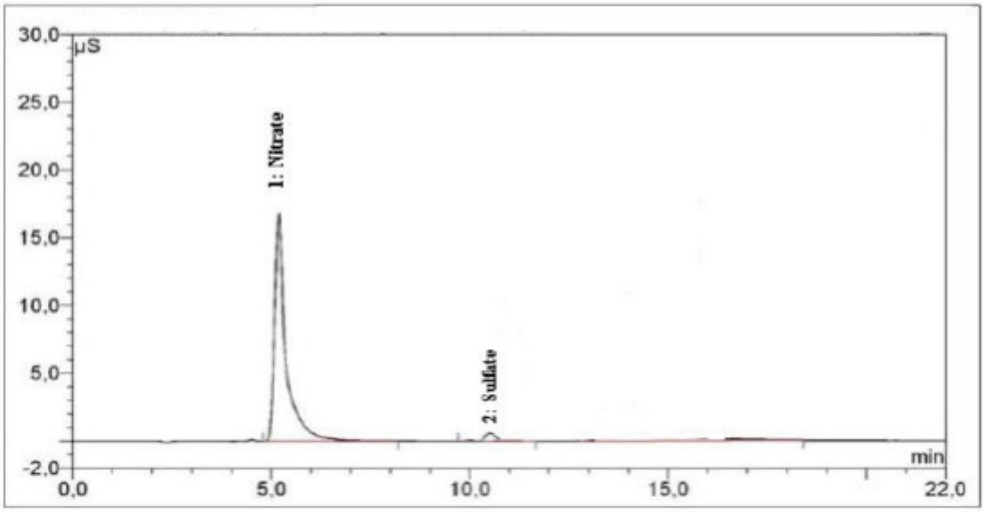
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,72	25,69
H_2O [%]	0,312	0,412
3,35 mm [%]	3,1	3,2
2,5 mm [%]	40,7	40,8
2 mm [%]	44,7	44,3
1,0 mm [%]	10,8	11,1
0,5 mm [%]	0,7	0,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,76	2,72



Şekil 7. 100 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

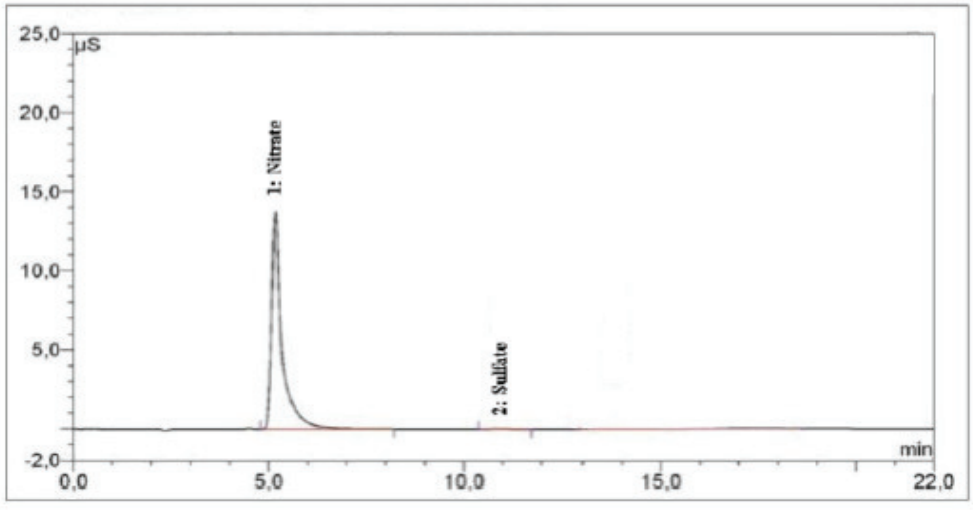
Proses gereği, sülfürik asit miktarını elimine etmek için ortama ilave edilen silisik asitin, sülfürik asit üzerine etkisi iyon kromatografisi analiz yöntemi ile incelenmiştir;

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrate	5.19	5.529	16.828	962.9863	72.12
2	Sulfate	10.96	0.022	0.043	6.6028	0.49



Şekil 7. 101 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın iyon kromatogramı

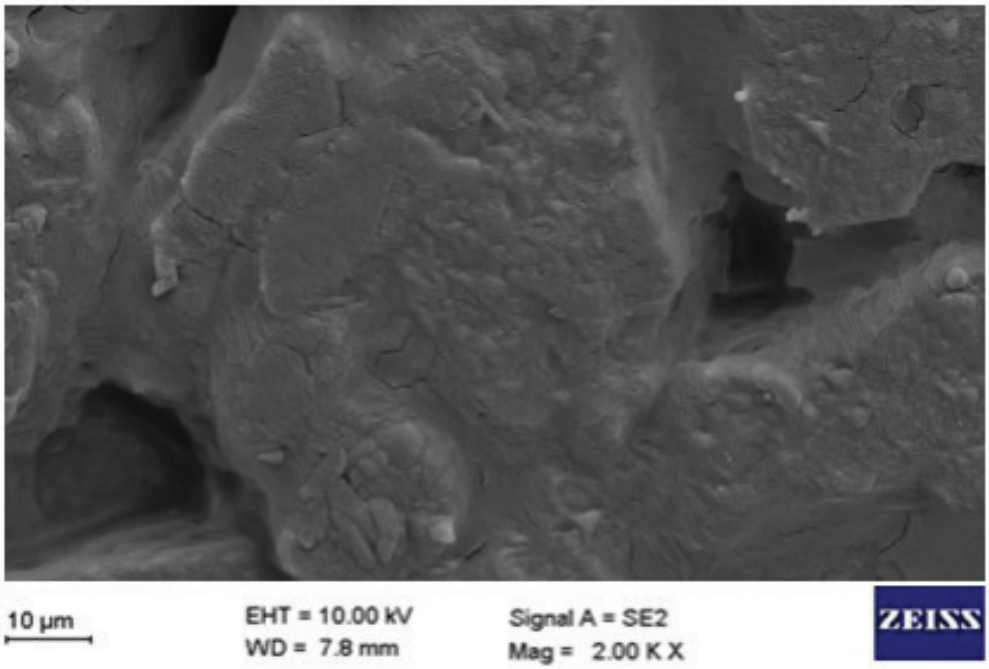
Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrate	5.09	4.111	14.003	751.0415	71.02
2	Sulfate	11.02	0.09	0.026	1.0026	0.01



Şekil 7. 102 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı

Çizelge 7. 87 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın elek analizi sonuçları

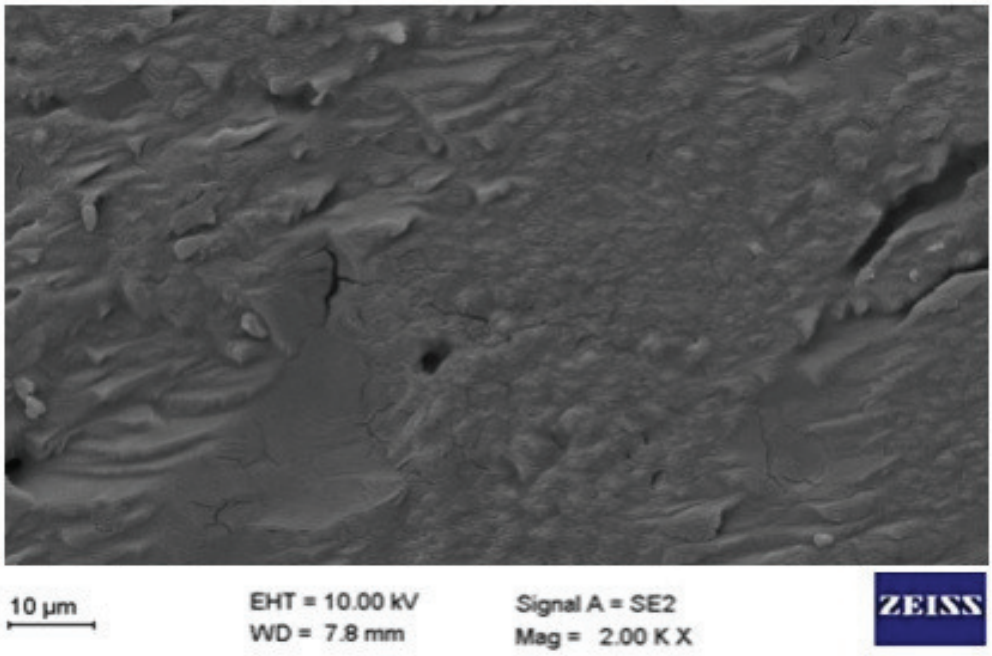
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,72	25,88
H_2O [%]	0,351	0,452
3,35 mm [%]	3,4	3,7
2,5 mm [%]	40,7	40,9
2 mm [%]	43,1	44,2
1,0 mm [%]	11,9	10,7
0,5 mm [%]	0,9	0,5
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,76	2,81



Şekil 7. 103 % 25 $CaCO_3$ katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 88 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın elek analizi

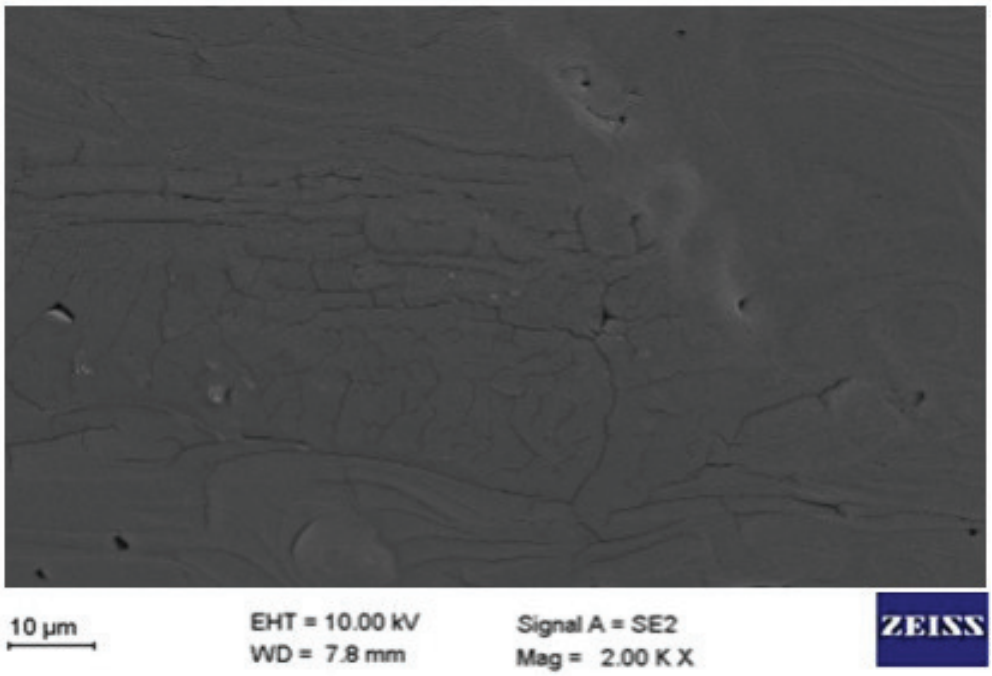
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,99	25,89
H_2O [%]	0,314	0,453
3,35 mm [%]	2,7	2,6
2,5 mm [%]	43,2	44,3
2 mm [%]	46,1	42,7
1,0 mm [%]	7,8	9,8
0,5 mm [%]	0,2	0,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,91	2,89



Şekil 7. 104 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

Çizelge 7. 89 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın elek analizi

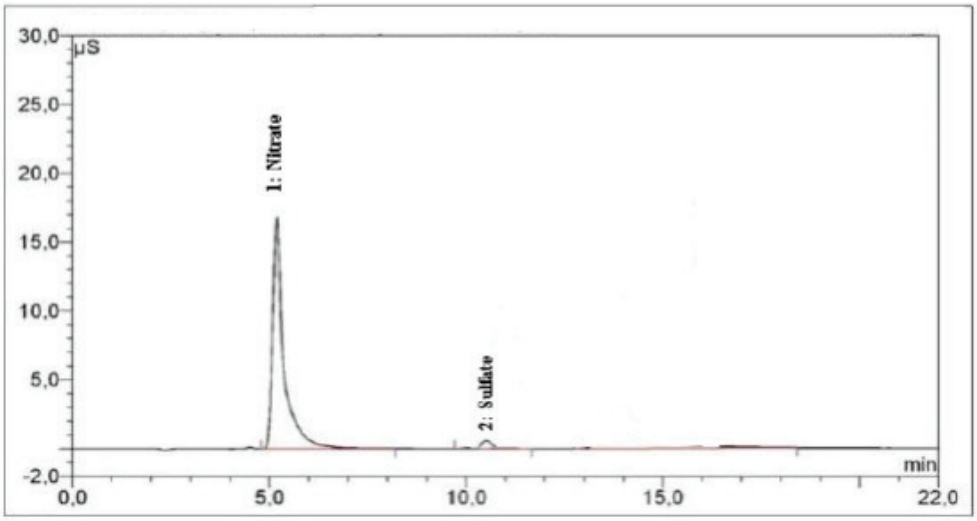
Parametre	AN	Katkısız AN
N [%]	25,72	25,69
H_2O [%]	0,312	0,412
3,35 mm [%]	3,1	3,2
2,5 mm [%]	40,7	40,8
2 mm [%]	44,7	44,3
1,0 mm [%]	10,8	11,1
0,5 mm [%]	0,7	0,6
E.A. mm [%]	0	0
Kırılma mukavemeti [kg/pril]	2,76	2,72
SO_4	0,27	0,30



Şekil 7. 105 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın SEM görüntüsü

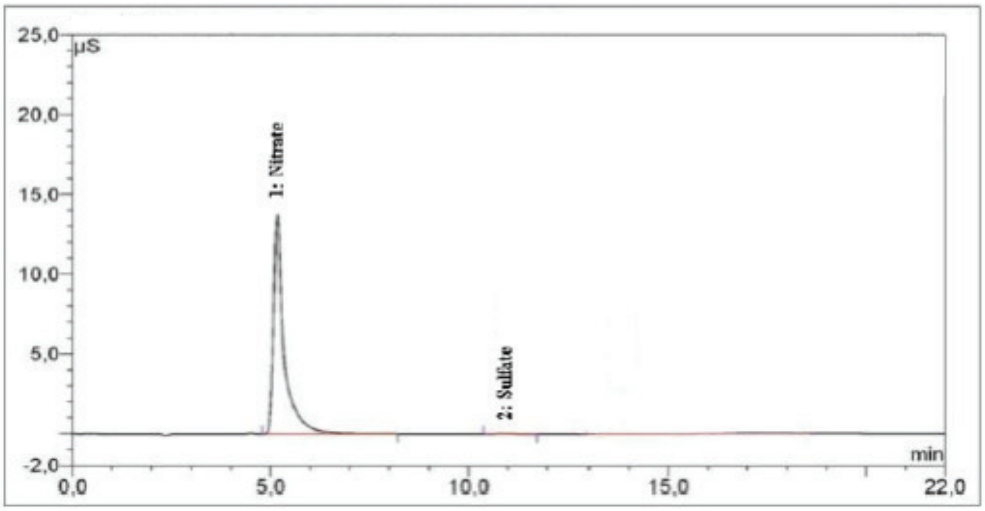
Proses gereği, sülfürik asit miktarını elimine etmek için ortama ilave edilen silisik asitin, sülfürik asit üzerine etkisi iyon kromatografisi analiz yöntemi ile incelenmiştir;

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrate	6,12	5.748	17.564	958.7789	73.01
2	Sulfate	11.03	0.019	0058	6.7189	0.43



Şekil 7. 106 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 katkılı AN'ın iyon kromatogramı

Peak No.	Component Name	Retention Time	Area µS*min	Height µS	Amount ppm	Relative Amount %
1	Nitrate	5.21	4.333	13.297	714.698	77.96
2	Sulfate	9.98	0.021	0.024	1.0056	0.009



Şekil 7. 107 % 12,5 $CaCO_3$, % 12,5 Na_2SiO_3 ve 1 mL H_4SiO_4/5,6 mL H_2SO_4 katkılı AN'ın iyon kromatogramı

24 aylık zaman periyodu sonucunda;

Bu çalışmada, amonyum nitrat gübresinin 25 °C ila 38 °C arasında değişen hava sıcaklığı ve % 75 - % 90 bağıl nem değerinde hava içeren depolama şartlarında bozunma süreci, taneciklerin 3 aylık periyotlarda elek analizleri yapılarak ve her bir süreçte taramalı elektron mikroskobu ile görüntülerinin incelenerek, aynı zamanda iyon kromatografisi ile anyon analizleri yapılarak besin değerlerinin incelenmesi ile ayrıntılı şekilde ortaya koyulması amaçlanmıştır. Takip edilen süreçte, proses gereği olarak ortama dahil edilen kalsiyum lignosülfonat kimyasalının, bozunma sürecini yavaşlattığı, tanecik dağılımında, beklendiği şekilde elek altı sonuçlarını etkilemediği gözlenmiştir.

Gübre endüstrisinde gerek prosese çözelti ortamına dahil edilen, gerekse taneciklendirme prosesinden sonra ilave edilen kimyasalların performansı 2 yıllık zaman periyodunda incelenmektedir. Bunun nedeni depolarda bekletilen ürünün en fazla 2 yıllık zaman sürecinde tüketiciye ulaştılırılması beklentisidir [210].

Taneciklendirme prosesi sonrası kaplama yöntemiyle ilave edilen kimyasalların petrol türevi olması ve bu kimyasalların özellikle toprakta çözünme sorunu nedeniyle, ağırlıklı olarak dahili katkı yöntemi ile çalışılmıştır. 24 aylık zaman zarfında, gerek elek altı analizleri, gerekse elektron mikroskobu ile mikroçatlakların gözlenmesi süreci, aynı zamanda iyon kromatografisi ile yapılan anyon analizlerinde ortamda nitrat – sülfat çift tuzunun oluşumuna, dolayısı ile kekleşmeye sebebiyet veren anyonların miktarındaki azalma eğilimi, önerilen kimyasalların seçiminde doğru bir tercih olduğunun göstergesidir.

Amonyum nitrat gibi bitkinin ihtiyaç duyduğu azotu yüksek miktarda ihtiva eden kimyasal gübrelerin üretilmesi ve toprağa kazandırılması sürecinde karşılaşılan sorunlar, daha öncede bahsedildiği şekilde farklı üretim proseslerini beraberinde getirmiştir. Bu üretim prosesleri, gübrenin kimyasal özelliklerinin besin değeri yönüyle etkilemesi ve depolama şartlarında en stabil davranış şekliyle muhafaza edilmesine yönelik olarak geliştirilmektedir. Bu çalışmada, silisik asit, kalsiyum lignosülfonat gibi kimyasallar besin değeri üzerine etkileri yanında, nem çekme özelliklerinin sınırlandırılması ve ya engelenmesi, çalışmada kimyasal seçiminde önemli rol oynamıştır.

Silisik asit ile ilgili çeşitli ürün geliştirme çalışmaları mevcuttur. Öncelikle günümüze değin, toprağın tuzluluk oranının ve bitkinin gelişim şekline olan etkisine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmlardan görüldüğü şekli ile silisyum (Si) bitkilerde stres faktörünü azaltacak yönde etki yapmaktadır.

Topraktaki tuz miktarı, bitkinin verim ve kalitesini olumsuz yönde etkileyen stres faktörlerinden biridir. Silisyum ise, bitkilerdeki stres faktörlerini azaltmaktadır. Silisyumun toprağın tuz içeriğine etkisine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan silisyumun tuz miktarını azalttığına dair bulgular, Matoh ve arkadaşları ile Yeo ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır [211, 212]. Bunun yanı sıra, toprağın biyolojik özellikleri üzerine etkisi, Epstein [213], Ma [214] ila Bradbury ve arkadaşları [215] tarafından araştırılmıştır. Ma ve arkadaşları ise, bitkinin ürün veriminde toprağın gübrelenmesi esnasında verilen silisyumun, bitkideki su dengesi açısından önemli olduğunu ifade etmişlerdir [216]. Silisyumun bitkilerde gövde dayanıklılığını artırdığı, silisyumu bünyesine kolay absorbe eden bitkiler üzerine çalışan İdris ve arkadaşları [217] ila Balasta ve Perez [218] tarafından bulunmuştur. Aynı zamanda, yine silisyumun, toprağın tuzluluğunun, bitkinin klorofil içeriği üzerine olan olumsuz etkisini giderdiği Epstein [219] ve Tuna [220] tarafından incelenmiştir. Ayrıca, silisyumun toprak üzerine olan bir başka etkisi, bitkilerdeki yaprak sararması üzerine ve zar geçirgenliği üzerine etkisi, yine Epstein [219] ve Tuna [220] tarafından incelenmiştir.

Toprak tuzluluğu ve silisyumun ilişkisi birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu konuya en iyi örnek Samsun yöresinden alınan 5 adet toprak numunesi üzerine farklı tuz oranları oluşturulup toprağın iletkenlik değerlerinin değiştirilerek silisyumun toprağın tuzluluğu üzerine etkisini incelenmesidir. Buna göre, topraklarda farklı tuz oranı oluşturmak için Na_2SO_4:NaCl:$CaCl_2$:$MgSO_4$ tuzları 9:5:5:1 oranlarında kullanılmış ve elektrik iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Belirtilen oranlarda tuz ihtiva eden topraklara, silisyum materyali, 0; 50; 100; 200 ve 400 mg silisik asit kullanılarak ilave edilmiştir. Bu ilaveler, olası silisyum etkilerini anlayabilmek için toprak numuneleri içerisindeki NPK seviyeleri eşit olacak şekilde yapılmıştır. Buna göre, toprağın iletkenlik değeri azaldıkça, silisyum ilavesinin ürün verimini artırdığı tespit edilmiştir.

Tüm bunların yanında, Silisyum ilavesi, bitkilerdeki Na verimini azaltmış, potasyum içeriğini artırmış, Ca, Mg ve P içeriğinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Böyle bir

çalışma sonucu, topraktaki tuzluluğu azaltmak ve toprak verimini artırmak amacıyla, silisyumun tarım endüstrisinde toprağa uygulanması gereken miktarın en fazla 200 mg/kg olduğu tespit edilmiştir.

Silisyum ilavesi ile birlikte, bitkide gövde ve kök gelişimine dair çeşitli çalışmalar da yapılmıştır. Bununla ilgili olarak, Matoh ve arkadaşları [211], bitkilerdeki gövde ve kök gelişiminde tuzun etkisinin silisyum ilavesi ile azaltılabileceğini göstermiştir. Benzer şekilde, Qureshi, Barrett-Lennard [221], spesifik olarak buğday üzerine çalışmışlardır. Cai [222] ise, gübreleme esnasında silisyum ilavesinin fıstık yetiştiriciliğinde, tuzun zararını önleyerek fıstık ürün verimini %10 - 26 oranında artırdığını tespit etmiştir. İslam ve arkadaşları toprak örneklerinin, 6 dSm^{-1} iletkenlik değerine kadar tuzluluk oranının bitkinin gelişimi üzerine etkisi göstermiş, silisyum ilavesinin bu iletkenliğin üzerindeki tüm topraklara uygulanması gerektiğini ifade etmiştir [223].

Day ve arkadaşları tarafından, toprağın iletkenlik değerinin 10 dSm^{-1} 'de sabit tutularak ayçiçeği bitkisinin gelişimi incelenmiştir [224]. Benzer şekilde, Abou-Baker ve arkadaşları tarafından, toprağın iletkenlik seviyesi 7,5 dSm^{-1} 'de sabit tutulup, fasulye bitkisinin gelişimi incelenmiştir. Özellikle bu çalışmada, toprağın tuzluluk miktarı, $MgSiO_4$, K_2SiO_4, K_2SO_4 ve $MgSO_4$ tuzları ile sağlanmış ve silisyum ilavesini tuz stresini ne şekilde azalttığı takip edilmiştir [225].

Silisyumun tarım endüstrisi üzerine etkisine dair yapılmış bir başka çalışma ise Chai ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[226]. Bu çalışmada, çime uygulanan silisyum gübrelemesinde, çimlenme oranında, bitki uzunluğuna ve toprağı kaplama özellikleri üzerine önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Hussain ve Rehman ise, topraktaki silisyumun ayçiçeğine verimini incelemişlerdir[227].

Silisyum gübrelemesi, toprak iletkelik değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bununla birlikte, tuz içeriğindeki Na^{+2} miktarını da etkilemektedir. Toprağın tuzluluğundaki artış, Na^{+2} içeriğini artırmakla birlikte, bu sonuç ürün verimini azaltmaktadır. Bunun sebebi, Guetadahan [228] ile Lee [229] tarafından tuz içeriğindeki Na^{+2} ve Cl^{-} iyonlarının toksisitesi olarak açıklanmıştır. Bu tuz stresi, aynı zamanda toprakta süper oksit, hidrojen oksit, hidroksil radikalleri gibi oksijen radikallerinin birikmesini teşvik etmektedir.

Bir başka çalışmada Matichenkov ile Bocharnikova [230] ve Tuna [220] tarafından silisyum gübrelemesinin, bitkinin Na^{+2} içeriğini önemli ölçüde azaltarak bitkiyle verdiği zararın önlendiği bildirilmiştir. Matichenkov ve Bocharnikova, bu azalmanın nedeni olarak silisyumun, silisik asit şeklindeki ilavesi ile Na^{+2} tuzunun, sodyum silikat şeklinde çökmesi ve silisyumun bitkinin kök kısmında birikerek bitkiye Na^{+2} iyonlarının geçişini engellemesi olarak açıklamışlardır [230]. Tuna ve arkadaşları ise, sera şartlarında buğday bitkisi içeriğindeki Na^{+2} iyonlarının miktarını yine sodyum silikat ilavesi ile azaltmışlardır [220].

Na^{+2} miktarını azaltmasına karşılık silisyum gübrelemesi, K^{+} içeriğini artırdığı tespit edilmiştir. Liang ve arkadaşları, sodyumun toksik etkisini hafifletmek amacıyla K^{+} içeriğini artırmayı hedeflemiş ve bunu da silisyum gübrelemesi yaparak sağlamaya çalışmıştır [231]. Saqib ve arkadaşları benzer bir çalışmayı, ay çiçeği bitkisi üzerine yapmış, yine silisyumun sodyumun bitkiler tarafından emilimini azaltarak dokulara zarar vermesini engellediğini tespit etmişlerdir [232]. Gerami ve Rameeh ise silisyum gübrelemesinin toprak ve bitkilerde potayum (K^{+}) içeriğini artırdığını tespit etmiştir [233].

Cuin ve arkadaşları [234] ile Ashraf ve arkadaşları [235] tarafından yapılan çalışmada, yaprak dokusu içerisinde, düşük miktardaki sodyum içeriği, bitkilerin tuza toleransında önemli bir mekanizma olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada, bitkinin kalsiyum içeriğine silisyum gübrelemesinin etkisi, fosfor miktarının 0,05 mg/kg' den küçük olduğu durumlarda, kalsiyum içeriğinin silisyum gübrelemesi ile önemli derecede azaldığı görülmüştür. Fosfor içeriği 0,05 mg/kg' dan düşük topraklarda, silisyum gübrelemesinin, kalsiyum içeriğine önemli bir etki yapmadığı tespit edilmiştir. Silisyum gübrelemesinde, magnezyum içerikli topraklarda ise, magnezyumun moleküler büyüklüğü sebebiyle, magnezyum alımının bitkiler tarafından emilim kabiliyeti ile sınırlı olduğu tespit edilmiştir [230, 236, 237].

Semiz ve arkadaşları, anason bitkisine uygulanacak yaklaşık 10 dSm^{-1} NaCl' lık bir ilavenin magnezyum içeriğini azalttığını ifade etmiştir [238]. Bu tür bir bitkide fosfor konsantrasyonu, silisyum gübrelemesi ile önemli ölçüde azalmaktadır. Cooper ve Dumbroff [239], Alparslan ve arkadaşları [240], Ma ve arkadaşları [241] ise, silisyum gübrelemesinin Al, Na, N ve Mn toksisitesini önleyerek fosfor noksanlığını giderdiğini

bildirimişlerdir. Genel olarak silisyum gübrelemesinin, bitkilerde K/ Na, Ca/Na, Mg/Na ve P/Na oranını artırdığı tespit edilmiştir. Muhammed ve arkadaşları [242]; Maathuis ve Altmann [243] tarafından bazı bitkilerin tuzlu ortamda, Na^{+2} (sodyum) iyonu yerine K^{+} (potasyum) ve Ca^{+2} (kalsiyum) iyonlarını tercih ettiği ve bu şekilde K/Na ve Ca/Na oranlarının yüksek tutularak, tuzlara karşı dayanıklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Chai ve arkadaşları (2010) ise silisyum gübrelemesinin Na/K oranını azalttığını ifade etmiştir [244].

Tüm bu bilgilere ek olarak, bitkilerdeki sodyum içeriği ile potasyum, kalsiyum, magnezyum ve fosfor içeriği arasında bitkilerde bulunma şekli ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Kaçar tarafından yapılan çalışmada, toprağın sodyum içeriği arttıkça, fosfor içeriğinin arttığı, bununla da kireçli topraklarda yoğun karşılaşıldığı ifade edilmiştir [245]. Hilal ve arkadaşları [246], Matichenkov ve Bocharnikova [230], Daştan ve arkadaşları [247], Bae ve arkadaşları [248] tarafından yapılan çalışmalarda, tuz uygulamasının sodyum, kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonlarını artırdığı, bitki içerisindeki sodyum içeriği ile potasyum/(kalsiyum+magnezyum) arasında, osmotik stres ve iyon dengesizliğinden ötürü azalan bir orantı olduğu tespit edilmiştir. Silisyum gübrelemesi ile birlikte, potasyum/(kalsiyum+magnezyum) oranında artma tespit edilmiştir. Bu durum, bitkinin kalsiyum, potasyum ve magnezyum iyonlarını daha rahat alması ile sonuçlanmaktadır.

Topraktaki tuz oranı ile ilgili çalışmalarda görülmüştür ki silisyum gübrelemesi, toprağın tuz konsantrayonunu azaltmıştır. Böylece, toprağın verimliliğinden ötürü bitkinin gelişim kapasitesi artmaktadır. Tuzlu topraklarda silisyum gübrelemesine bağlı olarak sodyum içeriğinin azalması önemli bir bulgudur. Bu, silisyumun tuzların zararlı etkilerini gidererek, ürün verimine etkili olduğu sonucunu doğurmaktadır. Savant ve arkadaşları [249], Epstein [250], Liang ve arkadaşları [251], farklı silisyum gübreleme oranlarının ürün verimini artırdığı tespitinde bulunmuşlardır. Exley [252] ise tuzun meydana getirdiği strese karşı etkili bir çözüm olarak silisyum gübrelemesini önermektedir.

Toprak bünyesinde yer alan mineral tuzlarının, bitkinin ürün verimini azalttığı, fakat bu azaltmanın silisyum gübrelemesi ile önlenebildigi birçok çalışma ile gözlenebilmiştir. Toprağın tuz seviyesinin silisyum gübrelemesi ile dengelenebildigi tespit edilmiştir. Toprakların tuzluluk ve sodyum konsatrasyon oranı arttıkça, silisyum gübrelemesi ile

ürün veriminde artışlar tespit edilmiştir. Silisyum gübrelemesi, yüksek tuz ve sodyum konsantrayonu oranına sahip topraklarda, tuzluluk stresini önlemede etkin olduğu tespit edilmiştir. Tuzlu topraklarda silisyum oranı arttıkça, ürün verimi artmakta, sodyum içeriği azalmakta ve K (potasyum) içeriği artmaktadır. Uygulanan silisyum gübrelemesi, kalsiyum, magnezyum ve fosfor içeriğine olan etkisi toprak cinsine göre değişiklik göstermektedir. Tuzlu topraklarda, en yüksek oranda ürün verimi için uygulanabilecek silisyum konsantrasyonu, 200 mg /kg olarak tespit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, kalsiyum karbonat ile yapılan amonyum nitrat üretiminde, pril tane boyutu, sodyum silikat katkılı amonyum nitrata göre daha küçük kalmaktadır. Elek altı değerlerinin artma meyili, kalsiyum karbonat ilavesinin amonyum nitratın tozlaşma kapasitesini, sodyum silikata göre artırdığı gözlenmiştir. Kalsiyum karbonat ilavesi ile ortamda oluşan karbondioksit, köpürme reaksiyonuna neden olmakla birlikte, pril tanecik boyutu, üretim esnasında şekil deformasyonuna neden olmaktadır. Bu köpürme reaksiyonunu azaltmak için ortamdaki karbondioksit miktarını azaltmak gerekmektedir. Ticari patentli birçok proseste, amonyum nitrat üretimi esnasında oluşan karbondioksit miktarını minimize etmek için reaksiyon ortamına sülfürik asit ilavesi yapılmaktadır. Ancak sülfürik asit, üretim sonrası ortamda nitrat tuzları ile birlikte çift tuzları oluşturmakta ve bu da tuzlar arası tozlaşmayı hızlandıran kristal köprülerini meydana getirmektedir. Bu çalışmada, sülfat içeriğini minimize etmek için silisik asit ilavesi üzerine çalışılmıştır. İlave miktar olarak 5,6 mL sülfürik asit / 1 mL silisik asit oranı şeklinde çalışılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobunda elde edilen görüntülere göre, amonyum nitratın deformasyonu, seyreltme amaçlı kullanılan sodyum silikat ilaveli amonyum nitratta en azdır. 1 yıl süre ile amonyum nitrat yığını içerisinde 0,28 kg/cm^2 basınçta, kalsiyum karbonat katkılı amonyum nitrat tanecikleri, sodyum silikat katkılı amonyum nitrat taneciklerine göre daha fazla çatlak yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan incelemeye göre, amonyum nitrat üretim prosesinde, seyreltme amaçlı ilave edilen kalsiyum karbonatın tek başına ilavesi, sonrasında besin değerini artırmak amacıyla sodyum silikat ve kalsiyum karbonatın birlikte ilavesi ve tüm bunlardan farklı olarak kalsiyum karbonat ilavesi ile birlikte bir prosesi gereği olarak ortama ilave edilen

sülfürik asitin ortamdaki nitrat iyonları ile birlikte çift tuz oluşturma meyilini azaltmak için silisik asit ilavesinin etkileri gözlenme imkanı bulunmuştur.

Bu incelemeye göre, yığın depolama şartlarında en iyi sonucu veren partikül özellikleri, her üç kimyasalın da ilave edildiği son proseste elde edilmiştir. Sodyum silikat çözeltisi, ortama kalsiyum karbonat ile birlikte ilave edildiğinde, kırılma dayanımı ve elde edilen gübre taneciklerinin yüzey özellikleri incelemesine göre, kalsiyum karbonatın tek başına ilave edildiği prosese göre, kırılma dayanımı daha yüksek ve porozitesi daha düşük bir tanecik yapısı elde edilmiştir.

Ayrıca, bu çalışmada amonyum nitrat partikülerin bozunma sürecinin incelendiği bir başka kimyasal analiz yöntemi ise, iyon kromatografisidir. İyon kromtografisinde asıl amaç, sülfürik asit miktarının düzenlenmesi için reaksiyon ortamına ilave edilen silisik asitin, sülfat tuzu üzerine yapmış olduğu etkinin incelenmesini sağlamaktadır. Yapılan iyon kromatografi analizine göre, 6 ay sonunda, depoda yığın halinde bulunan amonyum nitrat gübresi içerisindeki sülfat miktarı analiz edilmiş olup, sonuçlar beklendiği üzere silisik asitin sülfürik asit eliminasyonu ile orantılı olduğu gözlenmiştir.

Bu deney çalışmasında, iyon kromatografi analizi, amonyum nitrat üretim prosesine kalsiyum karbonat, sülfürik asit ile kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asit katkılarının dahil edildiği prosesler için ayrı ayrı yapılmıştır. Bahsedilen kalsiyum karbonat ve sülfürik asit prosesi, bir amonyum nitrat türevi olan kalsiyum amonyum nitrat üretim süreci için ilavesi zorunlu kimyasallardır. Bir diğer proses olarak bahsedilen, yine bir kalsiyum amonyum nitrat üretim posesindeki kalsiyum karbonat, sülfürik asit, sodyum silikat ve silisik asit katkılarının dahil edildiği üretim sürecidir. İyon kromatografi analizi, her iki proseste ayrıntılı olarak incelenmiş, ancak bu analiz yapılırken reaksiyon ortamında meydana gelen karbondioksit kaynaklı köpürme reaksiyonları referans alınmıştır. Bu nedenle, iyon kromatografi analizi karşılaştırma amacıyla her iki proseste kalsiyum karbonat ve sülfürik asit katkıları ile kalsiyum karbonat, sülfürik asit, sodyum silikat ve silisik asit katkıları için ayrı ayrı yapılmıştır. Kimyasal katkı bazında düşünüldüğünde, kalsiyum karbonat, sülfürik asit ve sodyum silikat kullanılan amonyum nitrat üretim prosesinde, kalsiyum karbonat katkısı sonucu oluşan karbondioksit miktarı 0,1 mg/L; kalsiyum karbonat ve sodyum silikatın birlikte ilave edildiği reaksiyon koşullarında yaklaşık olarak 0,01 mg/L karbondioksit meydana

gelmektedir. Bu miktar ise, amonyum nitrat prosesinde karbondioksit kaynaklı bir köpürme reaksiyonu oluşturmamaktadır. Böyle bir reaksiyon ortamında, sistemin zorunlu katkısı olarak kabul edilen sülfürik asit ilavesi, proses gereksinimi olarak kabul edilen 600 ppm miktarının çok altında bir değer olarak 200 ppm konsantrasyonunda yapılmaktadır. Sülfürik asit katkısının bu denli düşük olması ise, depolama koşullarında nitrat tuzu dışında herhangi ikinci bir çift tuz oluşumunun meydana gelmemesi anlamına gelmektedir. Bu sebeplerden ötürü, bu çalışmada kalsiyum karbonat ilavesi ile birlikte sodyum silikat ilave edilen proses için iyon kromatografi analizi yapılmamıştır.

Sodyum silikat katkısının bitki besleyici özelliğinin yanı sıra, proseste kalsiyum karbonat yanında ilave edilmesi, onun amonyum nitrat üretim prosesi için alternatif bir kimyasal olarak düşünülebilmesini sağlamaktadır. Kalsiyum amonyum nitrat üretim prosesinde, bir standart olarak her 1000 kg amonyum nitrat ürünü başına 250 kg kalsiyum karbonat ilavesi yapılmaktadır. Bu araştırma çalışmasında, kalsiyum karbonatla birlikte sodyum silikat ilavesi seyreltme ve gübrenin besleyici özelliğini artırmakla birlikte, bu ilavenin kalsiyum karbonat içeriğinin %20' sini geçmemesi gerektiği ifade edilmektedir. Zira sodyum silikat tuzu fazlalığı, bitki yapraklarında sararma şeklinde yanma reaksiyonu ile kendini göstermektedir. Bu nedenle, her ne kadar kalsiyum karbonat ilavesinde karbondioksit çıkışını azaltmada etkili olsa da, karbondioksit miktarını minimize etmek amacıyla sodyum silikatın öngörülen konsatrasyonun üzerinde ilavesi, onun besin değerinden ziyade, bitkinin sağlıklı gelişimi açısından sorun yaratmaktadır.

Amonyum nitrat üretim prosesi üzerine, sodyum silikat ve silisik asit katkısının incelendiği bu çalışmada, bir proses gereği olarak seyreltme amacıyla sisteme dahil edilen kalsiyum karbonat katkısına göre, sodyum silikat katkısının tanecik boyutunu azaltması ve buna paralel olarak tanecik gözenekliliğinin (porözite) azalması sebebiyle, elektron mikroskobu analizinde de görüleceği üzere amonyun nitrat partikül yüzeyinde daha az çatlak oluşması; silisik asit ilavesi ile de, tozlaşma nedeni olarak kabul edilen kristal köprülerini oluşturan nitrat- sülfat çift tuzunun miktarını minimize eden bir parametre olması, bu çalışmanın en önemli ayrıntılarındandır.

Gübre endüstrisi, tarım endüstrisinin ihtiyacına göre özellikle 20. yüzyılda çeşitli şekillerde gelişim göstermiş ve buna paralel olarak azotlu gübrelerin kullanım

koşullarında çeşitli sorunları beraberinde getirmiştir. Günümüzde, üniversiteler, enstitüler ve araştırma merkezlerinin halen yoğun biçimde bahsedilen sorunlara çözüm arayışında olduğu fikri geniş biçimde kabul görmektedir. Gerek gübrenin üretim sürecinde kullanılan kimyasalların, proses koşullarında verdiği reaksiyonlar, gerek depolama koşullarında kullanılan tekniklerin yarattığı sorunlar, gerekse üreticinin maliyetlerini de düşünerek ortaya koyduğu çözüm önerileri, sürecin halen kontrol altına alınamadığının birer göstergesidir.

Buna paralel olarak, gübrenin kimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla, çeşitli kompozisyonlar geiştirilmiştir. Bu çalışmaya benzer olarak sodyum silikatın sulu çözeltisinden elde edilen kalsiyum silikat ile muamele edilen amonyum nitrat çözeltisinde başarılı sonuçlar alınmıştır [253]. Bir başka çalışmada ise, kalsiyum klorür ve sodyum silikat ile hazırlanan kalsiyum silikat çözeltisinin, amonyum nitrat gübresine olan etkisi incelenmiştir [254]. Ayni nitelikte benzer bir çalışma, C1 – C6 karbonlu alkanoik asitlerin ve ya bunların sodyum silikat gibi tuzlarının amonyum nitrat üzerine spray edilmesi şeklinde çalışılmıştır [255]. Silikat tuzlarının kullanıldığı bir başka çalışmada, Joseph ve arkadaşları %20'lik sodyum silikat tuzunu, amonyum nitrat prosesine dahil ederek tozlaşma sorununu çözmeyi hedeflemişlerdir[256]. Bir başka çalışma, Rinkenbach tarafından yine amonyum nitrat gübresinin tozlaşma/sertleşme sorununu gidermek için sodyum silikat ilave ederek yapmış olduğu çalışmadır. Bu çalışmada 100 dm^3 amonyum nitrat % 0,5 - 5 oranında sodyum silikatla 130 °C de muamele edilmektedir [257]. Diğer bir çalışmada, toprağın besin değerini arıtmak üzere, amonyum nitrat tuzu ile birlikte kalsiyum silikat kullanılmıştır. Bu tür bir çalışma, Paul T. Adam tarafından yapılmıştır [258].

Silikat tuzları ile yapılan bir diğer çalışma, amonyum nitratın partiküllerinin tozlaşma özelliklerini iyileştirmek amacıyla, sodyum silikat gibi çeşitli tuzları içeren polimerik bir çözelti ile kaplanması prosesidir [259]. Ayrıca Gezerman ve Çorbacıoğlu tarafından, silisik asitin kimyasal katkı olarak ilave edildiği, bir lignosülfonat prosesi, amonyum nitrat partiküllerini tozlaşma özelliklerinin iyileştirildiği bir diğer önemli çalışmadır [260].

Bu çalışmada öncelikli olarak amonyum nitrat gübresini seyreltmek için bilinen proseslerden farklı olarak, seyreltme amacıyla kullanılan kalsiyum karbonat içeriğini,

besleyici özelliği sebebiyle sodyum silikat ile sınırlamak ve aynı zamanda tozlaşma sorununu tetikleyen sülfürik asit konsantrasyonunun silisik asit ile sınırlandırılmasını sağlamaktır.

Sodyum silikat, amonyun nitrat üretim prosesine, seyreltme kademesinde kalsiyum karbonat ile birlikte ilave edilmektedir. Sodyum silikat, seyreltme özelliğinin yanı sıra, prillendirme (taneciklendirme) prosesinde ortalama 300 r.p.m devir ile dönen bir prillendirme mekanizmasında, kalsiyum karbonattan ilavesinden farklı olarak, elek analizinden de görülebileceği üzere, pril tanecik boyutunu azaltma özellğine sahiptir. Üretim maliyetleri düşünülerek, bu çalışmada bahsi geçen patentlere [260] paralel olarak %20 oranında reaksiyon ortamına ilave edilmiştir.

Amonyum nitrat üretim proseslerinde, Avrupa Gübre Üreticileri Derneği (EFMA) tarafındanda desteklendği şekli ile susuz amonyağın (%99,9), nitrik asitle (%55) reaksiyonu sonucunda, amonyum nitrat gübresi elde edilemektedir. Ticari bir çok patente göre, üretim esnasında farklı yöntemler denenmiş, üretici açısından en düşük maliyet ve seyreltme oranları üzerine çalışılmıştır. Amonyum nitrat üretim süreci kendi içerisinde proses şartlarına göre birden fazla girdisi ve parametresi olan bir reaksiyon zinciri barındırmaktadır. Zira, reaksiyonun gerçekleşmesi için kullanılan hammaddelerden susuz amonyak, belli şartlara getirildikten sonra, hava ile belli şartlarda reaksiyonu sonucu nitrik asit üretilmesi ve bu üretilen nitrik asitin, gaz haldeki susuz amonyakla tepkimeye girmesinden ibarettir. Proses şartlarında kontrol edilmesi gereken diğer parametrelerde, amonyaktan nitrik asit eldesi sırasında açığa çıkan enerjiden buhar ve elektrik enerjisi elde edilmesidir.

Amonyum nitratın üretim prosesi gibi, üretim sonrası depolanması da sorunlu ve zahmetli bir süreçtir. Bu süreç daha çok, amonyum nitratın üretim aşamasındaki faz dönüşüm dengesi ile ilgili olmakla birlikte, kullanılan kimyasal katkılar ile bu süreç desteklenmektedir. Azot içerikli gübrelerin tozlaşma/sertleşme özelliklerini iyileştirmek için, çeşitli kimyasal katkılar birçok şekilde çalışılmıştır. Kalsiyum lignosülfonat, sodyum silikat ve silisik asit amonyum nitrat gübresinin tozlaşma sorununun önüne geçmek üzere çalışılmış böyle materyallerdir.

Amonyum nitrat prosesine kimyasal katkı olarak ilave edilen sodyum silikat, farklı bir proses olarak kalsiyum silikat şeklinde çöktürülerek azotlu gübre endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunun sebebi, piyasa talebine göre az kireçli toprakların kireç oranını yükseltmektir [249].

Bu çalışmada, birçok patentli proseste, amonyum nitrat kristallerinin tozlaşması için önerilen kimyasalların etkisinden farklı bir sistem önerilmiş, ayrıca sürecin kimyasal analizi, iyon kromatografisi, elektron mikroskobu ve elek analizi yöntemleri ile yapılmış ve önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Elek analizi yapılırken, amonyum nitarın seyreltme sürecinde kullanılan kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asit kimyasallarının pril tanesi boyutu üzerine yapmış oldukları etkinin her bir kimyasal için ayrı ayrı gözlenmesi imkanı bulunmuştur.

Önerilen bu proseste elde edilen taneciklerin elek analizi sonuçlarında, sodyum silikatın amonyum nitrat tanecik boyutunu azaltan yönde etki yaptığı, dolayısı ile 2 mm altı taneciklerin daha fazla elde edildiği tespit edilmiştir.

Tanecik boyutlarının küçülmesi, amonyum nitratın tozlaşma meyiline olan etkisini net biçimde açıklamaktadır. Buna göre, kalsiyum karbonat ilaveli amonyum nitratın tanecik boyutu, sodyum silikat ilaveli amonyum nitrata göre daha büyük kalmaktadır. Ancak, sodyum silikat ilavesinin tanecik boyutunu 2,0 mm ile 2,5 mm aralığında tuttuğu, kalsiyum karbonatın ise 2,5 mm ile 3,35 mm arasında bulundurduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, ticari prosesler için her iki kimyasal katkı için kabul edilebilir nitelikte olup, kalsiyum karbonatın amonyum nitrat üretiminde istenmeyen karbondioksit oluşumundan ötürü köpürme reaksiyonu vermesine neden olması dolayısı ile seyreltici katkı maddesi olarak sodyum silikat ilavesinin tercih edilebileceğini göstermektedir. Köpürme reaksiyonlarının, amonyum nitratın prillendirme esnasında küresel yüzey elde edilmesinde şekil bozukluğu problemi yaratmasından ötürü, karbonat miktarının minimize edilmesi, sodyum silikatın kullanım fikrini güçlendirmektedir.

Amonyum nitrat üretim prosesinde köpürme reaksiyonun minimize etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar içerisinde en bilineni, karbonat miktarını elimine etmek için reaksiyon ortamına ilave edilen sülfürik asit katkısıdır. Ancak depolama şartlarında sülfürik asit ilavesi ile birlikte nitrat tuzunun yanı sıra sülfat tuzunun da

oluşması, amonyum nitrat partiküllerinin kırılma dayanımını azaltmaktadır. Dolayısı ile köpürme reaksiyonun minimize etmek için kullanılan sülfürik asitin depolama sürecinden önce çift tuz oluşturma kapasitesinin elimine edilmesi gerekmektedir. Sülfürik asit ile reaksiyona girerek sülfat tuzunun oluşumunu engelleyecek kimyasal olarak silisik asit seçilmiş ve yapılan çalışmalar sonucunda 5,6 mL sülfürik asite karşılık 1 mL silisik asit kullanım gerekliliği tespit edilmiştir.

Elektron mikroskobu ile yapılan yüzey analizlerinde, sodyum silikat ilavesinin amonyum nitrat taneciklerine kırılma dayanımı kazandırdığı gibi, yüzey çatlaklarını minimize ettiği görülmüştür. Kalsiyum karbonat ilaveli amonyum nitrat taneciklerinin yapılan yüzey analizinde, sodyum silikat içerikli amonyum nitrat partiküllerine göre, daha fazla çatlak içerdiği, dolayısı ile kırılma dayanımının aynı oranda azaldığı tespit edilmiştir. Sodyum silikatın amonyum nitratın fiziksel dayanımını artırması yanında, besin değerini artırmış olması, kalsiyum karbonat ile birlikte seyreltme kademesinde ilave edilebileceği konusunda tereddütleri ortadan kaldırmıştır. Aynı silikat kökünün, prosesin bir başka bileşeni olan silisik asitten gelmesi, sülfürik asitin elimasyonuna yardımcı olacağı, iyon kromatografisi analizinden de görülmektedr.

Kalsiyum karbonatın seyreltme kimyasalı, sodyum silikatın besleyici özelliği ve seyreltme kademesine yapmış olduğu etki, silisik asitin sülfürik asidi eliminasyon kapasitesi gibi özellikler, önerilen bu kimyasalların proseste ayrı ayrı öngörülen özelliklerinin test edilebilmesine olanak sağlamıştır. Buna göre, elek altı değerleri (2,0 mm-2,5 mm) , yüzey morfolojisi, kırılma dayanımı ve azot değerleri incelendiğinde, silisik asit, sodyum silikat ve kalsiyum karbonatın belirtilen miktarlarda ilave edilmesi, ticari açıdan da üreticinin tercih edebileceği, standart şartlara sahip tanecikler elde edilmesini sağlamıştır.

Silisik asit ilavesinin sülfürik asitin eliminasyonu üzerine yaptığı etki, gübre endüstrisinde tozlaşma sorunu üzerine daha önce çalışılmamış bir konudur. Farklı özellikteki asidik çözeltilerin, sülfat eliminasyonu üzerine etkisi bilinen bir konudur, ancak çift tuz oluşumu konusunda belirtilen zaman süreci için en iyi eliminasyonu silisik asidin sağladığı görülmüştür.

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Amonyum Nitrat Üretimi ve Süreç Optimizasyonu

Amonyum Nitrat üretimi için Türkiye'de en çok kullanıln proses vakumla deriştirme prosesi ismi ile bilinen kademeli sususlaştırma prosesidir. Bu proses, hammaddelerden -33 ^{o}C 'de depolanan susuz amonyağın amonyum nitrat üretmek üzere 5,6 bar ve 10 °C koşullarda, 50 °C 'de %55'lik Nitrik asit ile reaksiyona sokulması esasına dayanır.

Amonyum Nitrat üretimi, ticari olarak farklı şekillerde değerlendirilebilmektir. Bu nedenle, besin değeri ve kimyasal özelliklerini kaybetmeden kalsiyum karbonat ile seyreltilebilir. Bitkinin ihtiyaç duyduğu mimimum azot değerini (%26) koruyacak şekilde amonyum nitrat üretim prosesine en çok %25 oranda kalsiyum karbonat ilave edilebilir.

Amonyum nitrat üretimi bu yalın hali ile, yüksek nem çekme kapasitesine sahip taneciklerin oluşumu ile son bulur. Bu nem çekme özelliği ve kalsiyum karbonat ilavesinden kaynaklanan karbonatın meydana getirdiği köpürme ve şekil bozukluğu problemini en az indirmek için sülfürik asitin ilave edilmesi, depo içerisinde nitrat tuzunun yanında sülfat tuzunun da bulunmasını sağlamaktadır. Bu iki tuzun bir arada bulunması, depolama sürecinde nitrat ve sülfat reaksiyonlarının devam etmesini, kristallenmeye dolayısı ile taneciklerin birleşerek yapışmasını, zamanla setleşerek ürün özelliklerinin kaybolmasını sağlamaktadır.

Önerilen ilk proseste, kalsiyum lignosülfonat tuzunun, amonyum nitrat tuzu üzerine etkisini anlamak için sırasıyla, % 0,1; % 0,3; % 0,5;% 0,7; % 0,9; % 1' lik oranlarda seyreltme ortamına ilave edilmiştir. Kalsiyum lignosülfonat tuzunun artan

konsantrasyonu, taneciklendirme esnasında amonyum nitratın faz dönüşümünü hızlandırmakta ve amonyum nitratın daha düşük sıcaklıkta depolama sürecine dahil olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum lignosülfonat tuzunun ilave sürecinde optimum konsantrasyon olarak % 0,5 kalsiyum lignosülfonat belirlenmiştir. Ayrıca, bu proseste, seyreltme amacıyla reaksiyon ortamına ilave edilen kalsiyum karbonatın köpürme problemini minimize etmek için eklenen sülfürik asitin çift tuz oluşturma riskini azaltmak amacıyla, silisik asit (5,6 mL Sülfürik asit / 1 mL silisik asit) ilavesi yapılmıştır(EK-A).

Tozlaşma sorununu önlemek amacıyla, üzerinde çalışılan bir başka proses, amonyum nitratı seyreltme kademesinde, kalsiyum karbonatla birlikte sodyum silikat ve silisik asit ilavesidir (EK-B). Kalsiyum karbonat ile seyreltme ortamında sınırlayıcı parametre olarak amonyum nitrat gübresinin azot içeriğidir. Bu nedenle, kalsiyum karbonatla birlikte reaksiyon ortamına ilave edilen sodyum silikatın, azot değeri üzerine minimum %26 konsantrasyon değerini koruması, ticari bir zorunluluk ve bitkinin gelişimi için amonyum nitrat gübresinden alabileceği minimum azot değeri açısından bir gerekliliktir. Bu nedenle, ilave edilen sodyum silikatın, kalsiyum karbonat ile birlikte seyreltme miktarı, her 1000 ton amonyum nitrat gübresi için 250 ton olup bunun %50'sini sodyum silikat oluşturmaktadır. Reaksiyon ortamına ilave edilen bir başka kimyasal katkı maddesi olan silisik asitin kullanımı için sınırlayıcı parametre ise, yine aynı ortama koyulan sülfürik asit (5,6 mL sülfürik asit/ 1 mL silisik asit)üzerine yaptığı eliminasyon etkisidir.

Her iki proseste önerilen kimyasalların, depolama sürecinde bir standart süre olarak kabul edilen 2 yıllık raf ömründe, tozlaşma kabiliyetinde elek altı toz değerine rastlanmamış, yapılan yüzey analizi testlerinde yığın baskısından ötürü, tozlaşmayı hızlandıran büyük ölçekli çatlakların meydana gelmediği ve ayrıca iyon kromatografisi ile yapılan miktar analizinde, azot konsantrasyonunun EFMA tarafından kabul edilen kalite standartları bünyesinde, minimum %25 değerinde olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada amonyum nitrat üretiminde ticari olarak değerlendirilen iki farklı amonyum nitrat üretimi üzerine çalışılmıştır. Bunlar, % 34,5 azot ihtiva eden ve damlama gübresi olarak da bilinen saf amonyum nitrat(AN) ile ağırlıklı olarak kalsiyum karbonat ile seyreltilen ve minimum %26 azot ihtiva eden kalsiyum amonyum nitrat

(CAN) gübresi üzerinde çalışılan amonyum nitrat türevleridir. Her iki amonyum nitrat gübresi, Türkiye tarım endüstrisinde en çok kullanılan, üretimi kadar depolama süreci de sancılı olan gübre türleridir. Bu azotlu gübrelerin toprağa verilme dönemi, kendi içerisinde farklılık göstermekle birlikte içerdiği azot konsantrasyonuna bağlı olarak gübrenin besin değeri ve bitkinin fiziksel ömrünü etkileyen parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır.

AN ve CAN gübresinin bitkinin ihtiyacı olan azotu doğrudan alabildiği tek gübre çeşidi olması sebebiyle, tarımsal alanların verimli kullanılmasında önemi aşikardır. Bu nedenle, gübre kalitesinin uzun süre muhafaza edilmesi, bir zorunluluk ve ayrıca ticari bir gereksinimdir. Üzerinde çalışılan her iki gübre çeşidinin toprakta bitki tarafından alınması, nitrat azotundan en iyi şekilde faydalanmasını gerektirmektedir. Bu da amonyum nitrat üretiminde çeşitli amaçlarla kullanılan katkı malzemelerini seçiminde, titiz davranmayı gerektirmektedir. Bu anlamda, yapılan çalışmada iki farklı proses şeklinde önerilen kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkıları ile, kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asit katkılarının, nitrat tuzu üzerinde istenmeyen yan ürünler meydana getirmediği, dolayısı ile nitratın farklı formlarda bulunma riski olmaması nedeniyle, bitki tarafından emiliminde herhangi bir problem ile karşılaşılmadığı görülmüştür. Her iki proseste de herhangi organik bir kimyasal ile yüzey kaplama işlemi meydana gelmemesi nedeniyle, organik bir kirlilik oluşmamaktadır. Her iki proseste kullanılan kimyasal katkıların toprakta çözünme oranı ve bitki tarafından emilimi için toprak analizi yapılmış ve 4 haftalık ekim sonucunda, bitki tarafından %95 oranında emilim sağladığı tespit edilmiştir.

Azotlu gübrelerin tozlaşma sorunu için özellikle gübre tanecikleri içerisindeki su aktivitesini minimize etmek önemlidir. Dolayısı ile AN gübresi üretilen prosese dahil edilen kimysalların su aktivitesini sınırlayan özellikte olması beklenir. Burada önerilen alternatif proseler için kullanılan kalsiyum lignosüfonat ve sodyum silikatın, depolama sürecindeki gübre taneciklerinin havanın nemini absorbe etmedeki rolü ve sonrasında absrobe edilen suyun, tanecikler içerisindeki hareket mekanizması ayrıca incelenmiş ve sonuçta gübre endüstrisinde su aktivitesini sınırlama amacıyla kullanılan amin esaslı kaplama yağı çözeltilerine göre, daha uzun süreli bir depo dayanımı gerçekleştirdiği görülmüştür.Kalsiyum lignosülfonat, günümüzde ithal edilen kimyasal polimerik bir

tuzdur. Ekonomik değeri, gübre üretim prosesinde fizibilite çalışmalarında, herhangi bir kaplama yağı çözeltilerine göre daha uygundur. Ayrıca, üretim prosesi esnasında, taneciklendirme prosesinde, soğutucu havanının kurutucu etkisine uyumlu olması ve amonyum nitratın kristal fazını hızlı gerçekleştirmesi nedeniyle, amin esaslı kaplama yağına göre daha tercih edilebilir olmasını sağlamaktadır. Kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin birlikte kullanıldığı proseste, sodyum silikat, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit kullanılan prosese göre, su aktivitesi arasında farklılıklar mevcuttur. Bu farklılıklar iki prosesin birbirine olan üstünlüğü olarak değerlendirilmemelidir. Zira, sodyum silikat ve kalsiyum lignosülfonat tuzlarına ulaşılabilirlik ve maliyete olan etkisi aynı değildir. Ayrıca depolama sürecindeki tozlaşma süreleri birbirine çok yakındır.

Her iki proseste, ilave edilen kimyasal maddelerin amonyum nitratın üretimi ve sonrasındaki geri kristallenme süreci, depo içerisindeki istenmeyen yan reaksiyonlara olan etkisi ve amonyum nitratın içeriğindeki sülfat- nitrat çift tuzlarının meydana gelme şekli, ayrıca mevcut su aktivitesinin davranış şekli, bu proseslerin kimyasal gübre üretim sürecinde üreticiye sunulan iki önemli proses olarak bulunmaktadır.

Burada azotlu gübrelerdeki tozlaşma problemini engellemek için üzerinde çalışılan birbirine alternatif olarak düşünülen iki ayrı proses için çeşitli zaman periyodları, Türkiye'nin sahip olduğu iklim koşulları nedeni ile bir yıl içerisinde nem içeriği en yüksek ve sıcaklık değerlerindeki hava koşulları referans alınarak, tüm laboratuvar ve endüstriyel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Buna göre, amonyum nitrat üretiminde her iki proses için havanın bağıl nemi ve sıcaklığına sahip depolama şartlarında, tozlaşma nedeni olarak kabul edilen geri kristallenme, su aktivitesi, çift tuz oluşumu minimize edilerek sorunun önüne geçmek amaçlanmıştır. Her bir zaman periyodu, 3'er aylık zaman periyodlarında, her bir proses kimyasalı için 24 aylık zaman süreci referans alınarak işlem yapılmıştır.

Kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının çalışıldığı ilk proseste, bir gübre üretim prosesinde, Avrupa gübre üreticileri (EFMA) tarafıdan kalite standartı olarak kabul edilen 24 aylık zaman süreci takip edilmiş ve her üç ay boyunca, elek analizi, elektron mikroskobu ve iyon kromatografisi ile miktar analizi, yüzey morfolojisi ve parçacık tane boyutu analiz edilebilmiştir.

Prosesi çalışması esnasında, hava koşulları mevsimin ilkbahar, yaz, sonbahar kış olma durumuna göre, nem ve sıcaklık değerleri açısından farklılık göstermiştir.

Çalışmanın başlangıç periyodu olarak, yılın ilk çeyreği olan kış - ilkbahar sezonunda amonyum nitrat üretiminin en yoğun olduğu dönemde gerçekleşmiştir. Bu üretim döneminde, üretilen gübrenin depolama sıcaklığı, tozlaşma sorununun depolama şartları açısından en iyi gözleneceği değer olarak ifade edilebilmektedir. Zira üretim esnasında, taneciklendirme aşamasının değişmez sıcaklığı olarak 100 °C ve bundan sonraki soğutma kademelerinde, ulaşılabilir sıcaklık olarak 50 °C ye kadar düşürülebilmesi, sıcaklığın ilave edilen kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin gübre tanecikleri üzerine yaptığı kimyasal yan reaksiyonları minimize etmesi ve tozlaşma sorununa neden olan yığın basıncı ve bunun tetiklediği geri kristallenme, su aktivitesinin artması gibi parametrelerin daha kolay analiz edilebilmesini sağlamıştır.

Depolama sürecinin ilk periyodunda (01.11.2012-01.04.2013), depolama koşulları kış dönemine denk gelmesi nedeniyle, havanın bağıl neminin % 15 - % 55 aralığında olduğu koşullarda değerlendirilmiştir. Böylelikle yüksek nem oranlarında gübre taneciklerinin üretim sonrası davranış şekillerini inceleme fırsatı bulunmuştur. Belirtilen zaman süreci için Mersin hava sıcaklığının en fazla 25 °C olması nedeniyle, amonyum nitrat gübresinin üretiminde akışkan yataklı soğutucunun maksimum performansta çalıştığı, böylelikle depolama ve sevkiyatı sırasında sıcaklık kaynaklı herhangi bir geri kristalizasyon, çift tuz oluşum reaksiyonu gibi tozlaşma nedeni parametrelerin meydana gelmesi en az olasıdır. Önerilen ilk proseste amonyum nitrat üremine dahil edilen kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının, tozlaşmanın ilk aşamalarında amonyum nitrat taneciklerine ait gözenek yapısını, geri kristallenmeyi tetikleyecek ya da hızlandıracak etkide bulunmadığı gözlenmiştir. Amonyum nitrat taneciğinin küresel yapıya ulaşırken, pril kulesinde davranış biçimi incelendiğinde, gübreyi soğutmak üzere uygulanan hava akımının gübre taneciği üzerinde hareket eden hava kabarcığının yarattığı gözenekli yapı, istenmeyen bir durumdur. Bu bir amonyum nitrat taneciğinin depolanması esnasında, taneciğin en zayıf noktası kabul edilmektedir ve gübre taneciklenin tozlaşma eğilimi, gübrenin gözenekli yapısının bulunduğu bu zayıf yerden başlamaktadır. Dolayısı ile sıvı amonyum nitrat formundan katı formuna ulaşırken, bu gözenekli yapının ya da gözenek çapınını minimize edilmesi,

tozlaşmaya olan eğilimi minimize edecektir. Amonyum nitrat üretiminin ticari proseslerinde seyreltme amacıyla kullanılan kalsiyum karbonatın amonyum nitratın gözenekli yapı oluşturmasında etkili olmadığı ve böylece kalsiyum amonyum nitratın, saf amonyum nitrat ile aynı şekilde tozlaşma eğilimi gösterdiği söylenebilir. Tozlaşma eğilimini minimize etmek amacıyla ortama ilave edilen kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonu arttıkça daha yoğun (viskoz) bir amonyum nitrat çözeltisi elde edildiği, dolayısı ile daha az gözenekli bir yüzey edildiği ve daha hızlı soğuma periyoduna girdiği tespit edilmiştir. Silisik asitin gözenekli yapıya etkisi, düşük konsantrasyonundan dolayı olası değildir, çünkü silisik asitin ortama ilave edilme sebebi, karbonat köpürme reaksiyonlarını minimize etmek için ortama ilave edilen sülfürik asitin nitrat iyonları ile birlikte çift tuz oluşturma kabiliyetini azaltmaktır. Ayrıca, silisik asit olmaksızın çalışılan prosesten alınan örneklerde, tanecikler üzerinde gözenekli yapıya rastlanmaktadır. Bu sonuç, silisik asit katkılı amonyum nitrat prosesinde üretilen gübre tanecikleri ile kıyaslandığında, silisik asit katkısının gözenek sayısıı ve yapısı üzerine önemli bir etki yapmadığı anlaşılmaktadır. Silisik asit katkısının incelendiği bir başka parametre ise amonyum nitratın sıvı halde katı faza geçişi (taneciklendirme prosesi) esnasındaki sıcaklık değişimidir. Bu çalışmanın gerçekleştirildiği iki kademeli vakum prosesinde, amonyum nitrat içeriğindeki suyun uzaklaştırılması esnasında meydana gelen sıcaklık farklılıkları, silisik asit katkısı öncesi ve sonrasında takip edilmiş, böylelikle silisik asit katkısının suyun uzaklaştırılması esnasında meydana gelen sıcaklık değişim hızlarını etkilemediği görülmüştür. Aynı sıcaklık değişimi, kalsiyum lignosülfonat katkısı olduğu durumda benzer biçimde takip edilmiştir. Özellikle taneciklendirme prosesi esnasında sıcaklık değişimi amonyum nitratın final depolama sıcaklığı açısından önem teşkil ettiğinden, prosese yapılan ilave katkıların, amonyum nitratın tozlaşma reaksiyonlarını minimize edecek şekilde en iyi etkiyi yapması beklenmektedir. Yapılan değerlendirme ve gözlemlerde, amonyum nitratı seyreltme kademelerinde ilave edilen kalsiyum karbonat, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının, taneciklendirme esnasında amonyum nitratın soğuma hızına etkisi, en iyi kalsiyum karbonat ve kalsiyum lignosülfonat ilavesi yapıldığında meydana geldiği tespit edilmiştir. Buna göre, kalsiyum karbonat yalnız başına ilave edildiğinde, akışkan yataklı soğutucuya giriş sıcaklığı, minimum 105 °C olarak tespit edilmişken, kalsiyum karbonat ve kalsiyum

lignosülfonatın birlikte ilave edildiği durumda, akışkan yataklı soğutucuya giriş öncesinde elde edilen minimum sıcaklık 95 °C olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde, amonyum nitratın taneciklendirilmesi esnasındaki soğutma hızı, prosesin diğer bir katkı materyali olarak ilave edilen silisik asit referans alınarak incelendiğinde, akışkan yataklı soğutucu öncesi elde edilen minimum sıcaklığın yine 95 °C civarında olduğu tespit edilmiştir. Silisik asitin, sıcaklık parametresi üzerine önemli bir değişiklik yapmaması ile birlikte, bir başka tozlaşma parametresi olan çift tuz oluştuma meyilini engellemesi, onun proses kimyasalı olarak tercih edilmesini sağlamıştır.

Amonyum nitrat üretimi yapılırken, ticari patentli birçok üretim prosesinde stabilizör kimyasallar kullanılmaktadır. Kullanılan bu stabilizör maddeler (Di amonyum fosfat, monoamonyum fosfat), düşük konsantrasyonlarda olsa da üretim ekipmanlarında kirlenme, düşük ısı transfleri ve dolayısı ile uygun minimum depolama sıcaklığına getimek için (<85 °C) amonyum nitratın soğuma hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu proseste kullanılan silisik asit, kalsiyum karbonat ve kalsiyum lignosülfonat ilavesi öncesi, amonyum nitratın belirli bir minimum sıcaklığa getirilmesi elzemdir. Stabilizör maddeler ile çalışılan amonyum nitrat üretim proseslerinde, taneciklendirme öncesi ulaşılan maksimum sıcaklık 175 °C'dir. Daha düşük sıcaklıklarda amonyum nitratın taneciklendirme öncesi donma riski mevcut olup, işçiliği büyük sorunlara yol açabilecek ekipman kirliklerine neden olmaktadır. Bu nedenle stabilizör katkılı amonyum nitratın donma sorununu engelleyecek ve sıcaklığı minimize edip, soğuma hızını artıracak şekilde kimyasal seçimi önemlidir. Silisik asit, kalsiyum lignosülfonat katkıları, amonyum nitratın sıcaklığının 169 °C' ye kadar düşürülerek donma riskini minimize etmiştir. Aynı şekilde, elde edilen soğuma hızındaki artış, akışkan yataklı soğutma öncesi, soğutma için harcanan enerjiden kazanç sağlamıştır. Akışkan yataklı soğutucunun perfomansı, soğutulan gübrenin sıcaklığı üzerinden değerlendirildiğinde, ortam şartları olarak olarak kabul edilen oda sıcaklığına (25 °C) getirilmesi şeklinde düşünülebilir. Böylelikle, stabilizör katkılı ve katkısız olarak üretilen amonyum nitrat taneciklerinin akışkan yataklı soğutucu sıcaklığı, minimum 70 °C olarak tespit edilmişken, proses kimyasalı olarak ilave edilen silisik asit, kalsiyum karbonat ile birlikte, akışkan yataklı soğutucu çıkışında 40 °C'ye kadar düşürülebilmiştir. Sıcaklık olgusu, depolama sürecinde amonyum nitrat taneciklerin kendi arasında istenmeyen

reaksiyonları tetikleme riski için önemli bir parametre olması nedeniyle, elde edilen minimum sıcaklık, amonyum nitratın daha uzun sürede aynı kalitede bulunmasını sağlamaktadır.

Depolama sürecinin ikinci periyodunda (01.04.2013 - 01.10.2013), depolama koşullarının yaz dönemine gelmesi nedeniyle, havanın bağıl neminin % 50 - % 70 olduğu koşullarda değerlendirilmiştir. Belirtilen iki farklı nem oranında, gübre taneciklerinin davranış biçimi incelenmiştir. Bu zaman periyodu için, Mersin hava sıcaklığının 18 °C - 34 °C aralığında olması nedeniyle, amonyum nitrat üretiminin çalışma performansı, % 50 olmakla (60 °C'ye kadar soğutma), ayrıca depolama ve sevkiyat sırasında sıcaklık kaynaklı geri kristallenme ve çift tuz oluşumu gibi tozlaşma karakteristiklerinin meydana gelmesi daha olasıdır. Bu süreçte ilave edilen kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının, tozlaşma sorununu tetiklemesi beklenen amonyum nitrat taneciklerinin gözenek sayısı ve yapısı ile geri kristallenme olgusunu hızlandırabilecek şekilde etkide bulunduğu gözlenmiştir. İlk periyoda benzer biçimde, amonyum nitrat taneciklerinin küresel yapıya ulaşırken, pril kulesindeki davranış biçimi dikkate alındığında, tanecikleri soğutma amacıyla uygulanan hava akımının tanecikler üzerinde yarattığı tahribat sonucu oluşan gözeneklerin bu ikinci 6 aylık sürecte davranış biçimi, kullanılan katkıların seçimi konusunda önemli fikirler vermektedir. Depolama esnasında, fiziksel dayanımın en düşük olduğu bu gözeneklerde, tozlaşmanın başlayıp devam etmesi beklenmektedir.

Bu ikinci altı aylık depolama periyodunda amonyum nitrat katı form niteliğini kaybetme eğiliminde iken gözenek çapının en büyük olduğu noktalarda tozlaşmanın daha hızlı meydana gelmesi beklenmektedir. İlk depolama periyodunda, kalsiyum karbonatın gözenek yapı üzerindeki etkisine parale olarak, bu ikinci zaman periyodunda da gözenek oluşumu ve buna bağlı olrak fiziksel dayanım sorunu nispeten daha yavaş gerçekleşmiştir.

Tozlaşma eğilimini azaltmak için, bu prosesin bir gereği olarak reaksiyon ortamına ilave edilen kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonunun artması, gözenek sayısının artması yönünde etki yapmadığından, fiziksel dayanım sorunu gerçekleşmemiştir.

Silisik asit katkısının gözenekli yapıya etkisinin minimize edilmesinden dolayı, sülfürik asit kaynaklı meydana gelebilecek istenmeyen reaksiyonlar ve olası çift tuz oluşumunu tetikleme düşüncesi, bu ikinci aylık depolama sürecinde silisik asidin mümkün olan en düşük konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Bu nedenle, nitrat ile sülfat iyonlarının reaksiyona girerek tozlama nedeni sayılan yan reaksiyonların ihmal edilebilir düzeyde olması sağlanmıştır.

Bunun yanında silisik asit katkısının, bu zaman periyodunda gübre tanecikleri üzerine yaptığı etkinin anlaşılabilmesi için yine silisik asit katkısı olmaksızın gerçekleşen üretim sonuçları incelenmiştir. Bu periyodda, silisik asitin gözenek yapısını ve sayısını etkilememesi nedeniyle, ilk periyoda benzer şekilde kırılma dayanımında önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. Buna göre silisik asidin çift tuz oluşum hızına etkisi, bu periyodda da gözlenmiş olup sülfat konsantrasyonunda herhangi bir artış meydana gelmemiştir. Bununla birlikte çift tuz oluşumu nedeniyle yüzey geriliminin azalması, dolayısı ile daha zayıf bir kırılma dayanımı meydana gelmiştir.

Belirtilen zaman periyodunda, amonyum nitrat taneciklerinde depolama şartlarına bağlı olarak faz geçişlerinin meydana gelmesi ve devam etmesi olasıdır. Faz geçişlerinin meydana gelmesi, geri kristallenme sürecini hızlandırabilmektedir. Silisik asit katkısının, geri kristallenme sürecine olan etkisi, içeriğindeki suyun tanecklerden uzaklaşma biçimine ve hava sıcaklığına bağlı olarak istenmeyen yanreaksiyonların meydana gelme hızına bağlı olarak değişmektedir. Silisik asit katkılı amonyum nitrat paritküllerinde, içeriğindeki suyun uzaklaşma hızını, önceki periyoda göre daha fazla etkilemekte böylece geri kristallenme sürecinin yavaşlamasına neden olduğu görülmektedir.

Aynı şekilde, prosesin bir diğer katkı kimyasalı olarak ilave edilen kalsiyum lignosülfonat tuzunun geri kristalenme sürecine etkisi ve amonyum nitrat tanecikleri içeriğindeki suyun uzaklaşma hızı takip edilmiş, böylelikte kalsiyum lignosülfonat tuzunun prosese etki eden optimum konsantrasyonunun belirlenmesini sağlamıştır. Kalsiyum lignosülfonatın artan konsantrasyonlarda ilavesi, gübrenin içeriğindeki suyun uzaklaşma hızının artması ve dolayısı ile taneciklerin geri kristallenme hızının azalması anlamında sağlıklı sonuç vermekle birlikte, çalışmada kalsiyum lignosülfonat optiumum konsantrayonu olarak belirlenen %0,5’ lik ilavenin üzerindeki konsantrasyonlarda proses üzerine önemli bir etki yapmadığı tespit edilmiştir.

Amonyum nitrat üretiminde, seyreltme kimyasalı olarak ilave edilen kalsiyum karbonatın, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin, tanecikler üzerine etkisi, içeriğindeki nemin uzaklaştırılması, yan reaksiyonların devam etmesi ve geri kristallenme olgusu sonucu yüzey geriliminin azalması neticesinde kırılma dayanımının azalması, depolama periyodlarının takip edilmesi açısından önemli sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının gözenek sayısı ve yapısına olan etkisi, saf amonyum nitrat ve kalsiyum amonyum nitrat üretiminin her ikisi için de incelenmiştir. Kalsiyum lignosülfonat, amonyum nitrat ve kalsiyum amonyum nitrat taneciklerinin gözenek yapısını tek başına etkilerken, silisik asit ilavesi ile birlikte gözenek yapısında önemli değişikliklere neden olmadığı gözlenmiştir. Bunun sonucunda, bu ikinci zaman periyodunda kırılma dayanımının, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkısında daha fazla olduğu tespit edilmiş ve yığın basksı sonucunda, tanecikler üzerinde önemli yüzey değişikliği meydana gelmediği görülmüştür. Kalsiyum lignosülfonatın kalsiyum karbonat ile birlikte ilavesi sonucunda, kırılma dayanımı ve yüzey çatlakları, silisik asit katkısına göre daha fazla meydana gelmiştir. Bu sonuca göre silisik asit katkısının bir gereklilik olduğu düşünülmektedir.

Havanın nemi ve sıcaklığının, belirtilen zaman periyodu içerisinde geniş bir aralıkta seyretmesi, depolama içerisindeki yığın baskısının sonucunda gerikristallenme sürecini ve istenmeyen reaksiyonlarla birlikte amonyum nitratın faz geçişlerinin devam etmesi için iyi bir nedendir. Buna bağlı olarak, hava sıcaklığı arttıkça (<40 °C), amonyum nitratın yığın depolama sürecinde, üretim esnasındaki final sıcaklığa (<60 °C) tekrar ulaşmasını sağlayacaktır. Aynı şekilde, havanın bağıl neminin geniş bir aralıkta seyretmesi, buna bağlı olarak kullanılan kimyasalların amonyum nitratın higroskopik özelliğinin minimize edilmesi, çalışmada üzerinde durulan bir başka önemli husustur. Kalsiyum amonyum nitrat üretiminde kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin ilavesi, bu ilaveler olmaksızın higroskopik özellik taşıyan saf amonyum nitrat taneciklerine göre kalsiyum amonyum nitratın daha stabil davranılmasını sağlamıştır. Bir önceki periyoda benzer biçimde, en az nem çekme hızının sağlandığı % 0,5 kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonu, bir optimum değer olarak kabul edilmiş ve standart değer olarak belirlenmiştir. Daha yüksek kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonları, nem çekme yeteneği üzerinde önemli bir değişiklik sağlamadığından, proses bileşeni olarak % 0,5

kalsiyum lignosülfonat, bu proses için stokiyometik değer olarak referans alınmıştır. Bu standart belirleme işlemi, aynı şekilde diğer amonyum nitrat çözeltileri için de çalışılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Aynı değerlendirmeler, bu prosese ait diğer zaman periyodları için de yapılmıştır. Bu şekli ile, ticari amonyum nitrat üretim proseslerinde kırılma dayanımı ve tozlaşma sorununu engellemek için kullanılan proses kimyasallarının elde edilen sonuçları ile kıyaslanması sağlanmıştır.

Üçüncü zaman periyou olarak belirlenen (01.10.2013 - 01.04.2014) depolama sürecinde, hava şartlarının kış ve ilk bahar dönemine denk gelmesi neticesinde, havanın bağıl nemi, % 45 ila % 70 aralığında seyretmiştir. Önceki periyodlara benzer biçimde, bu iki farklı nem değerinde, gübre taneciklerini davranış biçimi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu zaman periyodu için, Mersin hava sıcaklığı 23 °C - 34 °C aralığında seyretmiş ve bu nedenle akışkan yataklı soğutucu performansı, önceki periyodlara benzer şekilde, %50 kapasite olarak ölçülmüştür. Bunun anlamı, akışkan yataklı soğutucu çıkış sıcaklığının 60 °C olarak ölçülmesidir. Bu sıcaklık değeri, amonyum nitrat partüküllerinin depolama esnasında, geri kristallenme ve çift tuz oluşumuna eğilimli olması anlamına gelmektedir. Prosesin seyreltme kademesinde, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit ilavelerinin amonyum nitrat partiküllerinin tozlaşma sorunu için önemli bir karakteristik olarak kabul edilen gözenek sayısı ve yapısının oluşumu üzerine etkili olması demektir. Pril kulesinde amonyum nitratın küresel yapıya ulaşırken, kule içerisindeki hava sirkülasyonunun tanecikler üzerineki etkisi, üçüncü zaman periyodunda da etkisini göstermektedir. Amonyum nitrat partiküllerinin tozlaşma eğilimi üzerine gözenek çapı ve sayısının, kırılma dayanımını artırması nedeniyle, önemli etkiye sahiptir.

Üçüncü altı aylık depolama sürecinde, gübre taneciklerine ait katı formasyonu kaybetme periyodu, yine gözenek çapının en büyük olduğu bölümlerde meydana gelecektir. Seyreltme amaclı kullanılan kalsiyum karbonatı katkılı amonyum nitratın kırılma dayanımı, bundan önceki periyodlarda olduğu gibi, oldukça yavaş biçimde meydana gelmiştir.

Amonyum nitrat partikülerinin tozlamaya olan eğilimini azaltmak amacıyla ortama ilave edilen kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonunda ki artış, gözenek sayısında ve çapında etkili olmadığından, kırılma dayanımı sorunu oldukça yavaş biçimde kendini göstermiştir.

Silisik asit katkısının gözenek yapısına etkisi ihmal edildiğinden, sülfürik asit ilavesi ile birlikte meydana gelebilecek çift tuz oluşumu ve diğer istenmeyen yan reaksiyonlar sebebiyle, silisik asit konsantrasyonu, sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak optimum düzeyde (1 mL silisik asit/5,6 mL sülfürik asit) tutulmasını sağlamış ve böylece bu üçüncü zaman periyodunda sülfat – nitrat kaynaklı çift tuz konsatrasyonu, iyon kromatografi analizinde de görüldüğü üzere ihmal edilebilir düzeyde kalmıştır.

Bu üçüncü zaman periyodunda da, silisik asit katkısının depolama sürecinde amonyum nitrat partikülleri üzerine yaptığı etkinin gözlenmesi için silisik asit katkısı olmaksızın yapılan üretim sonuçları incelenmiştir. Silisik asit katksının gözenek sayısı ve çapına olan etkisi ihmal düzeyinde olduğundan, kırılma dayanımında silisik asit kaynaklı bir fiziksel dayanım sorunu ihmal düzeyindedir. Tozlaşma sorunu için bir başka parametre olarak kabul edilen çift tuz oluşumuna silisik asidin etkisi, sülfat konsantrasyonunu minimize etmesinden anlaşılmıştır. Sülfat - nitrat çift tuzu içerikli amonyum nitratın yüzey gerilimini düşürmesi, bu periyodda da kendini göstermiş, ve kırılma dayanımını nispeten (<1,7 kg/pril) azaltmıştır.

Amonyum nitrat partiküllerinin üçüncü zaman periyodunda belirtilen hava koşullarında faz geçişlerinin devam etmesi mümkün görünmektedir. Faz geçişleri ile birlikte geri kristallenme, tozlaşma sürecini hızlandırabilmektedir. Silisik asit ilavesi, daha önce bahsedildiği gibi, amonyum nitrat partiküllerinin içeriğindeki nemin ortamdan uzaklaşma sürecine, ve hava sıcaklığının yan reaksiyonları tetikleme hızını etkilemektedir. Silisik asit, partikülün içermiş olduğu nemin uzaklaşmasını hızlandırmakta ve geri kristallenme hızını azaltmaktadır.

Aynı şekilde silisik asitin amonyum nitrat içeriğindeki nemi uzaklaşma sürecine olan etkisi gibi, prosesin bir diğer katkı kimyasalı olan kalsiyum lignosülfonat tuzunun gübre tanecikleri içeriğindeki nemin uzaklaşma sürecine etkisi, bu üçüncü zaman periyodunda da takip edilmiştir. Böylelikle, bir optimum konsantrasyonu belirlenen kalsiyum

lignosülfonat tuzunun, üçüncü zaman periyodunda gübrenin tozlaşma sorununa olan etkisi net biçimde gözlenebilmiştir. Optimum konsantrasyon olarak belirlenen % 0,5 kalsiyum lignosülfonat konsantrasyonu, amonyum nitrat içeriğindeki nemin uzaklaşma hızını artımakla birlikte, gübre taneciklerinin higroskopik özelliklerini de azaltan yönde etki yapmaktadır. Bu olgu, geri kristallenme sürecinde tozlaşan madde miktarından gözlenebilmektedir. Bu üçüncü zaman periyodundan alınan örneklerdeki kırılma dayanımı sonuçları, geri kristallenme sonucunda tozlaşmış amonyum nitrat taneciklerinin görüntü kalitesi için yapılan gözle kontrollerinde de kolaylıkla anlaşılabilmektedir.

Amonyum nitrat üretiminde kalsiyum karbonat, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının, amonyum nitrat partiküllerinin içeriğindeki nemin uzaklaşma süreci, buna bağlı olarak geri kristallenme hızı, ayrıca kırılma dayanımına olan etkisi, üçüncü zaman periyodunda daha çok yığın baskısına maruz kalmış amonyum nitrat partiklleri için ayrıca anlamlıdır. Çünkü, amonyum nitrat prosesleri için, tozlaşma sorununa engel olmak maksadıyla önerilen proses kimyasalları 6 aylık depolama süreçleri referans alındığında, standart olarak kabul edilen 2 yıllık zaman periyodu tamamlanmadan, depolama şartlarına bağlı olarak geri kristallenme sürecinin başladığı ve dolayısı ile tozlaşarak amonyum nitrat partiküllerinin bozulduğu görülmektedir. Burada kullanılan kalsiyum lignosülfonat ve kalsiyum karbonat katkılarının gözenek çapı ve sayısına olan etkisi, toplamda 18 aylık zaman periyodunda, kabul edilebilir bir tozlaşma oranına sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca bu katkıların, amonyum nitratın yığın baskısı sonunda yüzey özelliklerinde önemli bir değişme yaratmadığı, elektron mikroskopisi ile net biçimde görülmüştür.

Bu üçüncü zaman periyodunda, havanın nemi ve sıcaklığı gibi karakteristiklerin önceki zaman periyodlarına göre daha dar bir sıcaklık ve daha geniş bir nem aralığında seyretmesi, akışkan yataklı soğutucunun performansı açısından etkili olup, geri kristallenme sürecini ve tozlaşmanın minimize edilmesi açısından, önemli farklılıklar yaratmamaktadır. Daha dar bir sıcaklık aralığı, sıcaklık kaynaklı yan reaksiyonların ve faz geçişlerinin en aza indirilmesi, daha geniş bir nem aralığı ise, amonyum nitratın higroskopik özellikleri ve geri kristallenme sürecinin daha yavaş seyretmesini sağlamaktadır. Bu zaman periyodunda katkısız ve kalsiyum lignosülfonat ile silisik asit

katkılı olarak ayrı ayrı incelenen amonyum nitrat partiküllerinde, katkısız amonyum nitrat partiküllerinin sıcaklık ve nem değişimlerden daha fazla etkilendiği, ayrıca tozlaşma sürecine daha kolay girdiği, kırılma dayanımı testlerinden anlaşılmıştır.

İlave edilen katkı kimyasallarının optimum konsantrasyonları, üçüncü zaman periyodunda olduğu gibi diğer zaman periyodları için de ayrı ayrı incelenmiş olup, benzer değerlendirmeler yapılmıştır. Bununla birlikte, önerilen kimyasallara dair, literatürde aynı niteliğin kazandırıldığı ifade edilen kimyasallara karşı alternatif olarak önemli bilgiler sağlamaktadır.

Buna göre, amonyum nitrat üretiminde dördüncü zaman periyodu olarak ifade edilen 01.04.2014 - 01.10.2014 zaman periyodu için ilgili değerlendirmeler aşağıda ifade edildiği gibir.

Önceki zaman periyodlarında, depolama şartları referans alınarak yapılan değerlendirmelerde olduğu gibi bu dördüncü depolama zaman periyodu içerisinde de, amonyum nitrat partiküllerinin davranış biçimleri yine elektron mikrosobu kullanılarak yüzey özellikleri, elek analizi sonuçlarına bakılarak tanecik özellikleri ile boyutları ve iyon kromatografisi sonuçlarına bakılarak çift tuz oluşturmaya eğilimi incelenebilmiştir. Belirtilien zaman aralığı olan 01.04.2014 - 01.10.2014 tarihleri arasında havanın bağıl nemi, % 42 - % 80 aralığında, hava sıcaklığı ise, 18 °C - 34 °C aralığında gerçekleşmiştir. Zaman süreci olarak belirtilen zaman diliminde yüksek nemden düşük neme olan geçiş söz konusu olup, sıcaklık parametresi olarak yüksek hava sıcaklığından düşük hava sıcaklığına geçiş görüldüğünden, çift tuz oluşturma eğilimi daha az, ayrıca kırılma dayanımına referans olarak yüzey özelliklerinin önemli bir parametresi olan yüzey geriliminin daha az olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Aynı zaman süreci için, soğutma prosesi ekipmanı olarak kullanılan akışkan yataklı soğutucunun perfomansı, üretilen amonyum nitrat gübresinin sıcaklığını düşürmesi açısından %50 kapasite ile çalıştğı görülmüştür. Buna göre, akışkan yataklı soğutucuda üretilen gübrenin çıkış sıcaklığı, 60 °C olarak ölçülmüştür. Belirtilen sıcaklık değeri, gerikristallenme ve istenmeyen yan reaksiyonların tetiklenmesi için oldukça elverişli bir sıcakılık değeridir.

Kalsiyum karbonat, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının gözenek sayısı ve yapısı üzerine yaptığı etki önceki zaman periyodlarında detayları ile incelenmişti. Buna

göre uzun depolama sürecinde, yığın baskısına maruz kalan amonyum nitrat partiküllerinde kırılma dayanımının, gözenekli yapının en yoğun olduğu yerlerde tespiti ile tozlaşma eğiliminin yönü, elek analizi sonuçlarından anlaşılmaktadır. Elek analizi sonuçlarında elek altı değerlerine bu zaman periyodunda da rastlanmamış ve en küçük pril tanecikleri olarak görülen 0,5 mm lik amonyum nitrat taneciklerinin oranı % 1'in altındadır.

Bunun anlamı, seyreltme kimyasallarının bu zaman periyodu içerisinde de etkili bir yapı oluşturduğu ve fiziksel dayanımı önemli ölçüde etkilediği sonucuna ulaşılmaktadır. Elektron mikroskobunda elde edilen görüntüler incelendiğinde, yüzey çatlaklarının minimum düzeyde olduğu, böylece geri kristallenme sürecinin kendini göstermediği anlaşılmaktadır.

Seyreltme kademesinde eklenen kalsiyum lignosülfonat tuzunun artan konsantrasyonları, dördüncü zaman periyodunda kırılma dayanımı üzerine yüzeyde küçük çatlaklar oluşturacak şekilde etkili olmuştur. Bu nedenle, yüzey çatlaklarının %0,5 kalsiyum lignosülfonat katkısında görülmemiş olması, optimum konsantrasyon olarak bu değerin seçilmesine neden olmuştur.

Prosesin bir başka katkı kimyasalı olarak silisik asit ilavesinin dördüncü zaman periyodunda yaptığı etki, gözenek çapına etki etmediğinden silisik asitin kırılma dayanımına etkisi ihmal edilmiştir. Ancak çift tuz oluşturma potansiyeli açısından silisik asit, fiziksel dayanımdan ziyade higrosbopik (nem çekme) özelliklerine etki etmiştir.

Silisik asit katkısının net biçimde gözlenebilmesi açısından dördüncü zaman periyodunda, silisik asit katkısı olmaksızın yapılan üretimdeki çift tuz oluşumu bir diğer ifadeyle sülfat konsantrasyonu incelenmiştir. Buna göre, sülfat konsantrasyonunun elimasyonu bu zaman periyodunda da önemli miktarda olup, sülfat konsantrasyonu ihmal edilmektedir. Böylece yüzey geriliminin, sülfat konsantrasyonun azalması neticesinde hava içeriğindeki nemin amonyum nitrat partiküllerine yeterince nüfuz edemediği ifade edilebilir.

Bir diğer tozlaşma karakteristiği olarak amonyum nitratın faz geçişlerinin depolama sürecinde devam etmesi bu dördüncü zaman periyodunda tartışılabilir. Faz geçişlerinin geri kristallenme sürecine etkisi, tozlaşma olgusunun hızlanmasnı sağlamak şeklindedir.

Ortamdaki nemin, amonyum nitrat partiküllerinin yüzeyine nüfuz etme kabiliyetini sınırlandırması nedeniyle, geri kristallenme sürecinin tozlaşma problemini tetikleyemediği görülmüştür.

Silisik asit katkısına benzer şekilde, kalsiyum lignosülfonat tuzunun da amonyum nitrat partikülleri içeriğindeki nemin uzaklaşma sürecine olan etkisi takip edilmiştir. Bu süreçte, her bir katkının optimum konsantrasyonunu belirleme açısından nem çekme hızı ve fiziksel dayanım kabiliyeti yararlı bulunmuştur. Kendisinden önceki her biri altı aylık zaman periyodlarından oluşan depolama süreçlerinde olduğu gibi dördüncü zaman periyodunda da nem çekme potansiyelinde artış olmaması, belirlenen optimum konsantrasyonun sağlıklı bir seçim olduğunu göstermektedir. Aradan geçen zamanda ve yığın baskısına rağmen, geri kistallenme sürecinde herhangi bir hızlanma görülmemesi, bu zaman periyodu içinde önemli bir sonuçtur. Depodan alınan örneklerde tanecik formasyonunda herhangi deformasyon olmaması, kullanılan kimyasalların seçiminde prosese dair önemli sonuçlar olarak göze çarpmaktadır.

Amonyum nitratın tozlaşma probleminin çözümü için literatürde önerilen katkı kimyasallarının, standart olarak 2 yıllık bir fiziksel dayanım öngörüldüğü, mevcut bütün çalışmaların buna göre yapıldığı düşünülerek, bu çalışmada önerilen kimyasalların mevcutta dördüncü zaman periyodunda hedeflendiği şekilde tozlaşma sorunu için sağlıklı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Belirlendiği üzere bu katkıların tedarik sürecinde herhangi bir sıkıntı yaşanmaması, prosesin sürekliliği açısından çok önemlidir.

Her bir kimyasalın stadart kabul edilen iki yıllık zaman sürecine olan etkisinin gözlenmesi açısından, iki farklı 6 aylık zaman periyodu olarak 5. ve 6. zaman periyodları takip edilmiş ve sonuçlar aşağıda ifade edildiği gibi karşılaştırılmıştır.

Beşinci zaman periyodu olarak ikinci altı aylık süreç, 01.10.2014 - 01.04.2015 tarihleri aralığında gerçekleşmiştir. Bu zaman periydounda, hava şartlarının kış ve ilkbahar dönemlerine denke gelmesi sebebiyle, havanın bağıl nemi, % 45 - % 80 arasında seyretmiştir. Bir başka depolama sürecine etki eden karakteristik olarak sıcaklık parametresi ise, 17 °C - 32 °C aralığında bulunmuştur. Bu sıcaklık değeri, akışkan yataklı soğutucunun soğutma performansı olarak %80 çalışma perfomansına karşılık gelmektedir. Buna göre, akışkan yataklı soğutucuda gübre çıkış sıcaklık değeri, 45 °C ‘ye

kadar düşürülebilmektedir. Bu sıcaklık değeri, depolama sürecinde geri kristallenme ve sıcaklık kaynaklı yan reaksiyonların meydana gelme riskinin azaldığı anlamına gelmektedir. Bu depolama sürecinde de proses kimyasal katkı materyalleri olan kalsiyum karbonat, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asitin, gözenek sayısı ve yapısı ile birlikte tozlaşma sorununa olan etkisi takip edilmiştir. Yığın baskısı sonucu, amonyum nitrat partikülerini yüzey çatlaklarınn hızlanması ve kırılma dayanımının zayıflaması olasıdır.

Hava sıcaklığının 17 °C - 32 °C aralığında seyretmesi nedeniyle, amonyum nitratın faz dönüşümlerinin bu kademede devam etmesi en az olasıdır. Bu nedenle, bulunduğu katı formasyonu kaybetmesi beklenmez. Mevcut şekil bozuklukları ve tozlaşma eğilimi, gözeneklerin en yoğun ve en büyük olduğu noktalarda meydana gelmiştir. Kırılma dayanımı ise, alınan örneklerde gözenek çapının en büyük olduğu yerlerde gerçekleşmiştir.

Dolayısı ile gözenek çapının azaltılması yönünde etki etmesi amacıyla ortama ilavesi sağlanan kalsiyum lignosülfonat tuzundaki konsantrasyon artışı, kırılma dayanımı sorunu üzerine etkili olmuştur.

Gözenek yapısı ve sayısı üzerine silisik asit katkısının etkisi ihmal düzeyinde olduğundan, tozlaşmayı meydana getiren bir başka sorun olarak kabul edilen sülfat - nitrat çift tuzundaki sülfat konsantrayonunu elimine eden silisik asit katkısı, sülfat tuzunun 0,19 mg/L düzeyinde kalmasını sağlamıştır.

Beşinci zaman periyodunda, silisik asit katkısının etkisinin gözlenebilmesi amacıyla, silisik asit katkısı olmaksızın yapılan amonyum nitrat üretiminden alınan örneklerde, fiziksel dayanım sorunu (>1,65 kg/pril) çok düşük seviyededir. Silisik asidin asıl görevi olan sülfat eliminasyonu nedeniyle, silisik asidin yüzey gerilimine olan katkısı, tozlaşma sorunu için asli görevdedir.

Amonyum nitrat partikülleri arasındaki faz geçişlerinden ötürü, hava sıcaklığının 32 °C' yi geçmemesi, beşinci zaman periyodunda sıcaklık kaynaklı tozlaşma sorununu en aza indirgemiştir. Havanın bağıl nemi ise, yan reaksiyonların oluşumunu ve gerikristallenme sorununu tetikleyebileceğinden ötürü, silisik asitin sülfat kaynaklı nitrat çift tuzunun

amonyum nitratın higroskopik (nem çekme) özelliklerini etkilemesi nedeniyle, önemli bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bağıl nemin, amonyum nitratın içeriğine nüfuz etmesini önlemek için ortama ilave edilen bir başka kimyasal olarak kalsiyum lignosülfonatın etkisi, bu beşinci zaman periyodunda da takip edilmiştir. Nemin doğrudan etkilediği bir sorun olarak geri kristallenme süreci, kalsiyum lignosülfonatın farklı konsantrasyonlarında etkili biçimde gözlenebilmiştir. Buna göre bir optimum konsantrasyon olarak belirlenen % 0,5' lik kalsiyum lignosülfonat miktarı, amonyum nitratın içeriğindeki nemin 32 °C' lik hava sıcaklığında yüzeyden hızlı biçimde uzaklaşmasını sağlamış ve havanın bağıl neminin yüzeye absorbsiyon yeteneğini kısıtlamıştır. Buna göre amonyum nitratın higroskopik özelliklerinin kalsiyum lignosülfonat ilavesi ile azaltıldığı bu zaman periyodu içinde ifade edilebilir.

Kalsiyum karbonat, kalsiyum lignosülfonat ve silisik asit katkılarının havanın sıcaklık ve bağıl nemine bağlı olarak amonyum nitrat içeriğindeki nemin uzaklaşma süreci, amonum nitratın havanın bağıl nemini absorbe etme yeteneği ve yan reaksiyonların meydana gelme hızına olan etkileri ile geri kristallenme süreci, beşinci zaman periyodunda, daha fazla yığın baskısına uzun süre maruz kalmış amonyum nitrat partikülleri için oldukça önemlidir. Bu, ticari kullanıma sunulan amonyum nitrat gübresinin kullanımı esnasında tüketicinin talebini doğrudan etkilemektedir. Yığın depolama şartları, amonyum nitrat gübresinin üreticinin ve tüketicinin elinde bulundurduğu süre de dikkate alındığında, önem kazanmaktadır. Bu nedenle, tozlaşma sorunu için önerilen kimyasalların tüm bu depolama şartlarındaki olumsuzlukları karşılaması gerekmektedir.

Amonyum nitrat üretiminde, tozlaşma sorununun engellenmesi için önerilen kimyasalların tüketiciye sağladığı kolaylıklar referans alınarak standart kabul edilen 2 yıllık zaman süreci için zaman periyodu olarak 6 aylık zaman periyodlarında kırılma dayanımı, geri kristallenme, çift tuz oluşumu, istenmeyen yan reaksiyonlar ve higroskopik özeliklere etkisi bundan önceki zaman periyodunda incelendiği şekilde takip edilmiştir.

Kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asit katkılarının ilave edildiği prosesin depolama periyodlarından ilki olarak belirlenen 01.04.2015 - 01.10.2015 zaman aralığında, yine altı aylık süreç, ilkbahar ve sonbahar dönemine denk gelmiştir.

Amonyum nitrat üretim prosesinde, tozlaşma sorununu önlemek maksadıyla ilk yöntemde kullanılan kimyasallardan farklı olarak, sodyum silikat ilavesi yapılmıştır. Sodyum silikatın, ülkemizde tedarik sorunu olmaması nedeniyle, proseste kolay tercih edilebilir bir materyal olduğu düşünülebilir. Hava şartlarına bağlı olarak depolama süreçlerinde karşılan sıcaklık ve nem değerleri kullanılan materyallerin seçiminde önemli olduğu, elde dilen gözlemsel ve deneysel sonuçlardan da görülebilmektedr. İlk metodda kullanılan materyaller için uygulanan zaman periyodları da değerlendirmenin daha sağlıklı yapılabilmesi açısından benzer şekilde takip edilmişitir.

Bu ikinci yöntemin çalışıldığı ilk zaman periyodu olarak 01.04.2015 - 01.10.2015 tarih aralığı, gübrenin depolama süreci olarak ilkbahar ve sonbahar dönemlerine karşılık gelmektedir. Belirlenen zaman dilimi için, havanın bağıl nemi, % 41 - % 75 olarak ölçülmüş ve hava sıcaklığı, 16°C - 31 °C olarak gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık değerleri, bundan önceki periyodlarda da tartışıldığı gibi, amonyum nitrat gübresini soğutmak amaçlı kullanılan akışkan yataklı soğutucunun performansını etkileyen önemli bir parametredir. Belirtilen zaman aralığında, akışkan yataklı soğutucuda ölçülen gübrenin çıkış sıcaklığı 45 °C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerinde, proses kimyasal katkı materyalleri olarak kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asitin, gübre tanecikleri arasındaki geri kristallenme, sülfat - nitrat çift tuzunun oluşumuna olan etkisi gibi karakteristikler incelenmiştir. Kalsiyum karbonattan faklı olarak sodyum silikatın üretilen amonyum nitratın gözenek yapısına olan etkisi önemlidir ve gözenek sayısının azalmasına yol açmaktadır. Gözenek sayısını azalması ile gözenek çapının ilişkisi göz önüne alındığında, sodyum silikatın gözenek çapının küçültme yönünde etki yaptığı depolama sürecinde alınan örneklerden anlaşılmıştır. Böylelikle, gözenek çapı ve sayısının kırılma dayanımı üzerine doğrudan etkisi azımsanmayacağı için, sodyum silikatın amonyum nitrat taneciklerine fiziksel olarak dayanım kazandırdığı tespit edilmiştir.

Gübre taneciklerine ait katı formasyonu kaybetme süreci, bu periyodda, gözenek sayısı ve çapının en fazla olduğu yerde gerçekleşecektir. Ancak bu periyoddaki depolama

sürecinde alınan örneklerde yapılan kırılma dayanımı testlerinde sonuç, 1,5 kg/pril'in üzerindedir.

Sodyum silikat katkılı amonyum nitrat taneciklerinin elektron mikroskobunda yapılan incelemelerinde, ilk depolama sürecinde yüzey çatlaklarının henüz gerçekleşmediği görülmüştür. Bu yığın baskısına maruz kalmış amonyum nitrat taneciklerinin kırılma dayanımı için önemli bir tespittir.

Bir diğer proses bileşeni olarak reaksiyon ortamına ilave edilen silisik asitin gözenek sayısı ve çapına olan etkisi, bu proses şeklinde de ihmal düzeyindedir. Silisik asitin, proses içerisinde sülfat tuzunun etkilerini minimize etmek için ortama ilave edildği düşüncesinden yola çıkarak, yapılan iyon kromatografisi analizlerinde, silisik asidin sülfat konsantrasyonunu önemli ölçüde azalttığı söylenebilir.

Silisik asit katkısı olmaksızın elde edilen sonuçlar, ilk metoddakine benzer şekilde gerçekleşmiştir. Gözenek sayısı ve çapına olan etkisi ihmal düzeyinde olduğundan, kırılma dayanımı testinde gözenek yapısına olan etkisi nedeniyle herhangi bir sorun ile karşılaşılmamıştır. Silisik asidin, sülfat eliminasyonu neticesinde çift tuz miktarında azalmaya neden olması bu ikinci proseste de karşılaşılan önemli sonuçlardandır. Çift tuz miktarındaki azalma ile birlikte, amoyum nitrat partiküllerinin yüzey gerilimi, kırılma dayanımı sonuçlarını birinci dereceden etkileyen önemli bir parametredir.

Bu ilk depolama süreci için hava şartları, amonyum nitratın faz geçişlerini sınırlandırmış ve istenmeyen yan reaksiyonları mimimize etmiştir. Dolayısı ile faz geçişlerinin ihmal düzeyinde olması, tozlaşma sorununu tetiklememektedir. Faz geçişlerini sınırlayan bir başka etken, silisik asit katkısı ile birlikte amonyum nitrat içeriğindeki nemin uzaklaşma hızının artmasıdır. Böylece, amonyum nitrat tanecikleri arasındaki geri kristallenme süreci, yavaş biçimde gerçekleşmektedir.

Proses katkı kimyasalları, ilave edilmeleri esnasında tedarik sorunu yaşanmaması ve tozlaşma sorunu üzerine en fazla etkiyi göstermesi açısından optimum konsantrasyonları belirlenmiştir. Bunun neticesinde, seyreltme kimyasalı şeklinde ifade edilen % 12,5 sodyum silikat, % 12,5 kalsiyum karbonat ve 1 ml silisik asit/ 5,6 mL sülfürik asit konsantrasyonları ile ilave edilmesine karar verilmiştir.

% 12,5 konsantasyonda ilave edilen sodyum silikat ile amonyum nitratın içeriğindeki nemin, depolama koşullarında yüzeyden uzaklaşma hızını artırdığı söylenebilir. Aynı kosantrasyonda kalsiyum karbonatın amonyum nitrat partiküllerinin nem içeriğine aynı etkiyi yapmamasından ötürü sodyum silikat ilavesi bir ihtiyaç olarak görünmektedir. Toplam konsantrasyonunun %25' i geçmemesi, amonyum nitrat içeriğindeki azot konsantrayonunun ticari olarak değer kaybetmesini engellemek içindir. Bu seyreltme oranı, % 26 azot içerikli kalsiyum amonyum nitrat gübresine ilave edilen kalsiyum karbonat ve sodyum silikat oranına karşılık gelmektedir. Nem içeriğinin bu şekilde etkilenmesi, amonyum nitrat gübresinin geri kristalleme sürecini kontrol altına alma isteğinden kaynaklanmaktadır. Sodyum silikat içeriği, bu ifadeden de anlaşılacağı gbi amonyum nitratın higroskopik özellikleri üzerine olumlu sonuçlar doğurmaktadır.

Aynı katkı kimyasallarının uzun depolama sürecinde amonyum nitrat tanecikleri üzerine yaptığı etkiyi incelemek maksadıyla bir diğer zaman periyodu olarak 01.10.2015 - 01.04.2016 zaman aralığında, elektron mikroskobu, iyon kromatografisi, elek analizi yöntemleri ile kırılma dayanımı, geri kristallenme gibi süreç parametreleri takip edilmiş ve sonuçlar yorumlamıştır.

Amonyum nitratın tozlaşma problemi için önerilen ikinci proses olarak kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asit katkılarının tozlaşma sürecine olan katkıları, mevsimsel depolama süreçleri ile yakından ilişkilidir. Bu ikinci depolama sürecinde (01.10.2015 - 01.04.2016) hava şartları olarak, sıcaklık ve bağıl nem parametreleri referans alındığında, sırasıyla, hava sıcaklığı 22 °C - 31 °C ve bağıl nem % 40 - % 75 aralığında ölçülmüştür. Akışkan yataklı soğutucu ile soğutma işleminde, bu depolama şartları ile işlem yapıldığında soğuk hava şartlarının da etkisi ile akışkan yataklı soğtucu çıkışında ölçülen gübre sıcaklğı en çok 55 °C olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklık değeri, depolama sürecindeki geri kristallenme ve olası yan reaksiyonların meydana gelme hızını etkileyecektir.

Önerilen ilk yöntemden farklı olarak ilave edilen sodyum silikat kimyasalının gözenek yapısına olan etkisi, pril kulesinde nem uzaklaştırma işleminde, bu ilave neticesinde oluşan gözenek şekli ile yakından ilişkilidir. Yapılan gözlemler sonucunda, sodyum silikat ilavesinin, soğutma esnasında havanın hareketi sonucu kabarcık oluşumuna karşı direnç göstererek gözenek oluşturmasını engellediği ifade edilebilir. Aynı durum,

gözenek çapı için de geçerli olmakla birlikte, depolama sürecinden alınan örneklerde gözenek sayısı ve çapının, her iki yöntemde elde edilen amonyum nitrat tanecikleri üzerinde ki gözenek sayılarına göre en az olduğu gözlenmiştir. Bu özellik, gözenek yapısını doğrudan etkilediği kırılma dayanımı olgusunu da etkilemektedir.

Buna paralel olarak, amonyum nitrat partiküllerinin üretim sürecinde katı formasyonun oluşum şekli ve ilerleme süreci, tozlaşma sorununu doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle reaksiyon ortamına ilave edilen kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asidin, amonyum nitratın faz geçişlerini etkilemesi beklenmektedir. Bu faz geçiş sorunu, tozlaşma sorununun temel kaynağı olarak belirlenen çift tuz oluşumunu, geri kristallenme sürecinin ve yan reaksiyonların meydana geliş şekillerini etkilemektedir.

Amonyum nitrat partiküllerinin tozlaşma sorununu engellemek maksadıyla seyreltme ortamına ilave edilen sodyum silikatın konsantrasyonundan farklı olarak, silisik asit kimyasalı yine ortama sülfat iyonlarını elimine etmek amacıyla dahil edilmiştir. Sodyum silikat kimyasalının gözenek yapısına olan dolayısı ile kırılma dayanımı ve tozlaşma sorununa olan etkisi, silisik asitin çift tuz oluştuma eğilimine yaptığı etki ile benzer nitelik taşımaktadır.

İyon kromatografi analizinde görüldüğü üzere, reaksiyon ortamına ilave edilen silisik asit, sülfat konsanstrasyonunu eline etmiş (sülfat konsantrasyonu << 0,22 p.p.m) depolama sürecinde, olası nitrat - sülfat çift tuzunun oluşma ihtimalini en aza indirgemiştir.

Çift tuz oluşumundan başka, silisik asidin diğer tozlaşma parametrelerine belirgin bir etkisi yoktur. Zira ilavesi sonrası gözenek sayısı, gözenek çapı vebunların neden olduğu kırılma dayanımında herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Silisik asitin kırılma dayanımını etkileyen bir başka önemli özelliği olarak, amonyum nitrat taneciklerinin yüzey gerilimini düşürmesi sonucu, tozlaşma problemini ihmal boyutunda hızlandırmasıdır.

Sodyum silikat ilavesinin, amonyum nitratın içeriğindeki nem miktarına ve ayrıca nemin sıcaklık etkisi le uzaklaşma hızına etkisi, tozlaşma sorunu üzerine tartışılması gereken bir başka konudur. Bu zaman periyodunda alınan örneklerde, sodyum silikat içerikli amonyum nitrat örneklerinin içerdiği nem miktarının, önceki periyoda göre % 0,1

oranında azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, amonyum nitratın geri kristallenme sürecini de yavaşlatmaktadır.

Sodyum silikat, kalsiyum karbonat ve silisik asit katkılarının proses kimyasalları olarak dahil edildikleri tozlaşma problemini engellemek üzere çalışılan ikinci prosesin bir diğer altı aylık depolama süreci, 01.04.2016 - 01.10.2016 tarihleri arasında gerçekleşmiştir.

Belirtilen zaman periyodunda hava sıcaklığı, 15 °C - 29 °C aralığında, havanın bağıl nemi ise % 30 - % 75 aralığında gerçekleşmiştir. Depolama sürecinde yığın halindeki amonyum nitrat partiküllerinin sıcaklık ve nem parametrelerinin etkisi ile tozlaşma karakteristikleri, iyon kromatografisi, elektron mikroskobu, kırılma dayanımı, amonyum nitrat tanecikleri içeriğindeki nemin davranış biçimi ve çift tuz oluşturma eğilimleri açısından incelenmiştir. İlgili zaman aralığında mevsim şartları, ilkbahar - sonbahar periyodu şeklinde hareket ettiğinden, akışkan yataklı soğutucu performansı, amonyum nitrat soğıutma performansı açısından minimum % 50 (60 °C) olarak gerçekleşmiştir. Bu, amonyum nitratın katı faz geçişlerinin sürekliliği açısından sağlıklı bir süreç olmamakla birlikte, kullanılan kimyasalların tozlaşma problemi üzerine etkin bir rol oynadığını en iyi ifade eden parametreler olarak gösterilebilir.

Kırılma dayanımı probleminin, gözenekli yapı formasyonu ile yakın ilişkisinden ötürü, bu altı aylık depolama sürecinde, amonyum nitrat partiküllerinin kırılma dayanımı testinde minimum 1,5 kg/pril‘ lik bir dayanıma sahip olması, mevsim şartlarına rağmen, çalışılan kimyasalların doğru tercihler olduğunu göstermektedir.

Silisik asit kimyasalının, sülfürik asitin çift tuz oluşturma eğilimi üzerine sülfat eliminasyonu nedeniyle etkili olması, tozlaşma problemini minimize etmektedir. Ayrıca, amonyum nitrat taneciklerinin nem analizinden alınan örneklerde, amonyum nitratın nem absorpsiyonunun sınırlandığı ve böylece geri kristallenme sürecinin yavaşladığı tespiti yapılabilir. Sülfat eliminasyonunu takip edebilmek için yapılan iyon kromatografisi analizinde yeni pik oluşmaması, istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunun minimize edildiğini göstermektedir.

Bu son 6 altı aylık süreçte, depolanan amonyum nitrat taneciklerinden alınan örneklerde yapılan gözle kontrollerde amonyum nitratın serbest akışkanlık özelliğini

yitirmediği, elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde ise yüzey çatlaklarının tozlaşma için yeterince ilerlemediği görülmektedir.

Türkiye gübre endüstrisinde, amonyum nitrat gübresinin üretim süreciyle birlikte depolama sürecinde yaşanan en büyük kalite sorunu olarak kabul edilen tozlaşma problemini gidermek için üzerinde çalışılan kalsiyum lignosülfonat, kalsiyum karbonat ve silisik asit katkılı proses ile kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asit katkılı prosesler, üreticiye iki önemli alternatif sunmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Reid, D. S.,(2007). Water activity: fundamentals and relationships, Water activity in foods, Fundamentals and applications, Blackwell Publishing, Oxford

[2] Roos, Y. H.,(2007). Water activity and glass transition, Water activity in foods: Fundamentals and applications, Blackwell Publishing, Oxford.

[3] Bell, L. N.,(2007). Moisture effects on food's chemical stability, Water activity in foods, Fundamentals and applications, Blackwell Publishing, Oxford.

[4] Chirife, J. ve Anthony J. F., (2007). Introduction: Historical highlights of water activity research, Water activity in foods: Fundamentals and Applications, Blackwell Publishing, Oxford.

[5] Bell, L. N. ve T. P. Labuza, T.P. (2000). Determination of moisture sorption isotherms. Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use, The American Association of Cereal Chemists, Inc., Minnesota.

[6] Labuza, T. P. ve Altunakar, B.,(2007). Water activity prediction and moisture sorption isotherms, Water activity in foods: fundamentals and applications, Blackwell Publishing, Oxford.

[7] Farkas, B.E., ve Singh R.P., (1990). "The effects of drying method in the porosity, pore size and particle density of diced chicken meat", International Drying Symposium IDS'90, 2-14 August 1990, Pragha.

[8] Xiong, P., ve Sotiris E. (1991). "Gas phase production of particles in reactive turbulent flows", Journal of Aerosol Science, 22: 637-655.

[9] Hicsasmaz, Z., ve Clayton, J.T.(1992). "Characterization of the pore structure of starch based food materials", Food Structure, 11: 115-132.

[10] Roudaut, G.,(2007). Water activity and physical stability, Water Activity in Foods, Blackwell Publishing, Oxford.

[11] Salameh, A. K., ve Lynne S. T., (2006). "Physical stability of crystal hydrates and their anhydrates in the presence of excipients", Journal of Pharmaceutical Sciences, 95: 446- 461.

[12] Adhikari, S., (2001). Damping models for structural vibration. Doctoral Dissertation, University of Cambridge, UK

[13] Aguilera, J.M, del Valle, J.M.,ve Marcus Karel.M., (1995). "Caking phenomena in amorphous food powders", Trends in Food Science & Technology, 6: 149-155.

[14] Ridder, W. E., Frederick W. O., ve Kelley, D.C., (1974). "Nitrates in kansas groudwaterrs as related to animal and human health", Toxicology, 2: 397-405.

[15] Kwok, K., Mauer L.J., ve Lynne S. T., (2010). "Phase behavior and moisture sorption of deliquescent powders", Chemical Engineering Science, 65: 5639-5650

[16] Van Campen, D.,(2012). "Iron bioavailability techniques: an overview", Food Technology, 37:127-132.

[17] Salameh, A. K., ve Lynne S. T.,(2006). "Role of deliquescence lowering in enhancing chemical reactivity in physical mixtures", The Journal of Physical Chemistry B, 110: 10190-10196.

[18] Hancock, B. C., ve Sheri L. S., (1998). "Water vapour sorption by pharmaceutical sugars", Pharmaceutical Science & Technology Today, 1: 345-351.

[19] Hiatt, W. C., ve Grady, C.P., (2008). "An Updated Process Model for Carbon Oxidation, Nitrification and Denitrification" Water Environment Research, 80: 2145-2156.

[20] Salameh, A. K., ve Lynne S. T., (2005). "Deliquescence in Binary Mixtures" Pharmaceutical Research, 22: 318-324.

[21] Rogé, B., ve Mathlouthi, M.,(2003). "Caking of White Crystalline Sugar" International Sugar Journal, 105: 128-135

[22] Mathlouthi, M., ve Roge, B., (2003). "Water Vapour Sorption İsotherms and The Caking of Food Powders" Food Chemistry, 82: 61-71.

[23] Pogue, G. P., Vojdani, F., Palmer, K. E., Hiatt, E., Hume, S., Phelps, J., ve Velasco, J., (2010). “Production of Pharmaceutical-Grade Recombinant Aprotinin and a Monoclonal Antibody Product Using Plant-Based Transient Expression Systems", Plant Biotechnology Journal, 8 : 638-654.

[24] Uçar, Güneş., (1988). "Odun ve Orman Artıklarının Enerji ve Kimyasal Madde Kaynağı Olarak Değerlendirilme Olanakları-Odun ve Benzeri Bitkisel Biyokütlenin Termik Ayrıştırma Yöntemleri", İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 38: 76-91.

[25] Öztürk, L.,(2016). “Bitki Besleme ve Topraklar”, Sabancı Universitesi yayınları, 29: 683-707.

[26] Yıldızay, H., Gören R., ve Yanık G.,(2014). "Alunit Mineralinin Jeopolimer Başlangıç Malzemesi Olarak Kullanımı" Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14: 219-224

[27] Terzioğlu, P., (2010). ”Buğday ve Pirinç Kabuğu Külünden Magnezyum Silikat Üretimi ve Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Istanbul.

[28] Kiiski, H., (2009). ”Properties of Ammonium Nitrate Based Fertilisers”, PhD Thesis, University of Helsinki, Faculty of Science, Helsinki.

[29] Iwasaki, T., ve Hosokawa, H., (1989). Sulfate or Sulfonate Solubilizer Polymer Containing a Wet Spread Sticking Agent, U.S. Patent No. 4,812,158, Tokyo.

[30] Spence, S., (2006). Anti-Caking And Dust Control Coating Compositions Containing Liquid-Dispersed Metallic Salts of Fatty Acids And Methods of Using Same, U.S. Patent No. 10/919,782, Florida.

[31] Goethals R.A., ve Vercruisse, H.R, (1984). Ammonium Nitrate Containing Fertilizer Granules And Coating Mixture Therefor, Patent No. EP0113687 A3, Brussels.

[32] Rosenblom, J., (1984). Anti-caking agent, a process for its production and its use, Patent No. EP0048226 B1, Stockholm.

[33] Heikki H., Urhonen, M., ve Niskala, J., (2006).Particulate Fertilizer Product, Method for its Preparation And Use, Patent No. WO2006100341 A2, Virginia.

[34] de Wittlaan, J., (2011). Fertilizer Coating, WIPO Patent Application No. WO/2011/037469, Amstelveen.

[35] Pettersen, J.M., (1989). Conditioning Agent for Nitrate-Containing Fertilizer, Publication Number: 0 320 987 A1, Washington.

[36] Bijpost, E.A., Der Hoeven J. V., Korver, J. G., Verheul, R.G., Hijmans, W.M., (2006). Process for Manufacturing Free-Flowing Granulate Particles of a Plant Auxiliary Agent, Patent No. WO2006091076 A1, Amstelveen.

[37] Harada, K., Tamie Nasu, T., Takeda, I., Tamiya, H., (2001). Fertilizer with a Chelate Element, Patent No. EP1084999 A2, Tokyo

[38] Niehues, P., Franzrahe, H., Potthoff, M., ve Vanmarcke, L. A., (2015). Method for Producing Urea Fertilizer with Low Moisture Absorption Tendencies. U.S. Patent No. 8,945,271, NW Roermond.

[39] Fujita, T., Yamashita, Y., Yoshida, S., ve Yamahira, K., (1993). Granular Fertilizer with a Decomposable Coating and Process for Producing the Same. U.S. Patent No. 5,176,734. Osaka.

[40] Stanislaus MP, Cornelis H., ve Gerardus MC Wagemans, G.M.C., (1983). Process for Preparing Thermally Stable Ammonium Nitrate-Containing Granules of High Bulk Density. U.S. Patent No. 4,409,016. Utrecht.

[41] Heikki H., Urhonen M., Niskala, J., (2014). Particulate Fertilizer Product, Method for its Preparation and Use, Patent No: EP1861342 B1, Helsinki.

[42] Alfred, J.P., (1935). Production of Fertilizers, Patent No: US 2008469 A, Great Britain.

[43] Kiddell, L.C.,(1935). Fertilizer and Process for the Production of the Same, Patent No: US 2019713 A, New York.

[44] Yee J.Y., Davis R.O.E.,(1943). Process for the Production of Noncaking Fertilizer Materials, Patent No: US 2307253 A, Washington.

[45] Merton L. S., (1955). Noncaking Fertilizers, Patent No: US 2702747 A, Delaware.

[46] Lloyd H. A , Kalchbrenner W. S, (1956). Meat-Curing Salt Composition, US 2770548 A, Chicago.

[47] Marti, Jr P. O, (1956). Anti-Caking Agent For Ammonium Nitrate, Patent No: US 2901317 A, Chicago.

[48] Bryant, L. D.,(1959). Fertilizer Composition Containing Calcium Silicate, Patent No:US 2903349 A, Delaware.

[49] Beaumont, T. J., (1959). Method of Reducing the Caking of Ammonium Sulphate Crystals, Patent No: US 2905532 A, Quebec.

[50] Guth, E. D, (1969). Method for Improving the Storage Stability of Ammonium Salts, Patent No: US 2943928 A, Delaware.

[51] Van, C. V., (1962). Production of Non-Caking Fertilizers, Patent NO: US 3034858 A, Delaware.

[52] Reusser, R. E., Van, C.V., (1962). Production of Non-Caking Fertilizers, Patent No: US 3070435 A, Delaware.

[53] Victor, A. R., (1963). Fertilizer Compositions and Process, Patent No: US 3076700 A, Ohio.

[54] Weinrotter, F., Allgeuer, K., (1963). Free-Flowing, Storage Stable Granular Or Pelletized Urea, Patent No: US 3112343 A, Linz.

[55] Hillyer, J. C, Van C.V., Wilson J. F., (1963). Method of reducing the caking of nitrogen-containing compound, Patent No: US 3116185 A, Delaware.

[56] John, C. H., (1964). Method of Producing a Non-Caking Fertilizer and the Product Thereof. Patent No: US 3137565 A, New York.

[57] Homer, A S., (1964). Prevention of Coalescence of Hygroscopic Granular Material with Colloidal Clay, Patent No: US 3143410 A, Maryland.

[58] Moody, W. W. , (1964). Fungistatic Non-Caking, Substantially Dust Free, Water Leachable Fertilizer, Patent No: US 3158462 A, New Jersey.

[59] Baarson, R. E, Ohlsen, D. T , (1965). Coating Compositions for Particulate Materials, Patent No: US 3186828 A, Delaware.

[60] Wilson, J. F., (1965). Coated Ammonium Nitrate Compositons of Improved Storage Stability, Patent No: US 3190774 A, Delaware.

[61] Fred, L K., Charles, E W., (1965). Method of Producing Free-Flowing Fertilizer, Patent No: US 3214259 A, New York.

[62] Wilson, J. F., (1966). Storage Stability of Ammonium Nitrate, Patent No: US 3230038 A, Delaware.

[63] Victor, A. R.,(1966). Process for Making Foamed Ureaformaldehyde Fertilizer, Patent No: US 3231363 A, Ohio.

[64] Sawyer, Jr E. W., Smith, H. A, Wert, R. W., (1966). Conditioning Agent and Hydroscopic Particles Conditioned Therewith, Patent No: US 3234003 A, Maryland.

[65] Louis, I. H., (1967). Slow Release Fertilizer Granule Having a Plurality of Epoxy Resin Coatings, US 3264088 A, Delaware.

[66] Steven, G. B. , Robert, H. C., (1967). Method of reducing caking tendency of urea-paraffin wax fertilizer, Patent No: US 3301656 A, New Jersey.

[67] Robert, W. H., Wilbur, A. M. , (1967). Process for Production of Particulate Fertilizer Having a Shell of an Ammonium Salt of Phosphoric Acid, Patent No: US 3306729 A, Pennsylvania.

[68] Wesley, R. C., Earl, W. M., (1967). Method of preparing a non-caking slow release fertilizer, Patent No: US 3306730 A, New Jersey.

[69] Green, A. W., (1967). Sulfur-Coated Urea Fertilizer and Method of Making, Patent No: US 3313613 A, Mississippi

[70] Chapin, Jr. J. K, Nichols, T. H, Wise, A. E., (1967). Method of Granulating Fertilizer, Patent No: US 3317307 A, Connecticut.

[71] Verne, Jr. C. B. , Verne, Sr.C. B. , (1967). Tung Oil Encapsulated Controlled Release Water-Soluble Fertilizer, Patent No: US 3321298 A, Pennsylvania.

[72] Feller, H. L., (1967). Method of Improving Anticaking In Ammonium Nitrate Fertilizers, Patent No: US 3325276 A, New Jersey.

[73] Robert, H. C. , William, L H. , (1967). Method of Preparing Particulate Fertilizer Coated with Urea-Wax Adduct, Patent No: US 3331677 A, New Jersey.

[74] Jones, D. J. H. , Sherrington, P. J., (1967). Process for Producing Granular Mixed Fertilizer, Patent No: US 3348938 A, London.

[75] Burns, W. L. , (1967). Ammonium Sulfate-Ammonium Bisulfate Fertilizer and Method Of Making, Patent No: US 3351455 A, Arizona.

[76] Harold, H.N. , (1967). Method for Preventing the Segregation of Mixed Fertilizer, US 3353949 A, Connecticut.

[77] Frump J. A, Goodale C. D.,(1968). Process for Coating Fertilizer Particles with Magnesium and Calcium Phosphates and Sulfates and the Resulting Product, Patent No: US 3419379 A,Indiana.

[78] Forrest C. A., (1969). Anti-Caking Agent for Sodium Trichloroacetate, Patent No: US 3457304 A, Delaware.

[79] Vasan S., (1969). Fertilizer Prill Consisting of Ammonium Nitrate and Langbeinite and the Method of Preparing Said Prill, Patent No: US 3476544 A, Skokie.

[80] Atkin S., Cook L.H., (1969). Manufacture of Free Flowing Fertilizer Product by Coating Granules with Urea-Formaldehyde from an Alkaline Solution, Patent No: US 3477842 A, Delaware.

[81] Ben E.A., Lawhon W. H., Phillips I. B., (1971). Fertilizer, Patent No: US 3560194 A, Houston.

[82] Aage J. A., (1971). Method of Reducing the Caking Tendency of Fertilizers, Patent No: US 3619163 A, Oslo.

[83] Haruhiko, A., Iwao, M., Moriyasu, M., (1972). Process of Preventing Agglomeration of Fertilizers, Patent No: US 3660070 A, Tokyo.

[84] Drake, J., Frederick J. H., James J., David C. T., (1972). Fertilizer Compositions, Patent No: US 3679391 A, Edinburgh.

[85] Chance, J. I, Griesheimer G. T., (1972). Urea-Prill Anti-Caking Process, Patent No: US 3686373 A, Memphis.

[86] Joseph T. D. , (1972). Coated Fertilizer, Patent No: US 3697245 A, Arkansas.

[87] Hecht H., H Schwandt, H., (1973). Fertilizer Coated with Discontinuous Layer, Patent No: US 3708276 A, Germany.

[88] Blackmore, K., (1973). Preparation of Ammonium Sulfate Fertilizer Constituent, Patent No: US 3725029 A, Portland.

[89] Hawkes, G., Hodgson, C., Reed, M., Toland, W., (1974). Noncaking Fertilizers, Patent No: US 3852055 A, San Francisco.

[90] Sutton, F.W.A. , (1975). Materials Containing Anti-Caking Powders, Patent No: US 3880641 A, Cornwall.

[91] Werner, H., Rudolf, S., (1975). Anti-Caking Composition, Patent No: US 3926841 A, New York.

[92] Steinmetz, W. E., (1976). Anti-Caking of Potassium Bisulfate and Resulting Compositions, Patent No: US 3936392 A, Shereveport.

[93] Hahn, H., Heumann H., Schweppe, M., (1977). Method for Producing Stabilized Ammonium Nitrate, Patent No: US 4001377 A, Germany.

[94] Jasnosz, J. J. , (1977). Anti-Caking of Nitrogenous Materials, Patent No: US 4001378 A, Texas.

[95] Penque, R.A., (1977). Anticaking, Magnesium and Calcium Ammonium Phosphate, Patent No: US 4006006 A, New York.

[96] Forseen, R.K., Hofacker, D.A., (1977). Articles Providing Sustained Release and Method of Making", Patent No:US 4011061 A, Minnesota.

[97] Goertz, H. M., (1977). Particulate Urea-Formaldehyde Fertilizer Composition and Process, Patent No:US 4025329 A, New York.

[98] Smith, J. L., Crowley, C. R., Humberger, R. B., (1977). Sulfur Coating, Phosphate Core, Patent No: US 4032319 A, Idaho.

[99] Grano, J. Jr., (1977). Fertilizer Rods, Patent No: US 4063919 A, St. Louis.

[100] Hodgson, C., (1978). Hydroxy-Aluminum Chloride and Sulfate Polymer Production, Patent No: US 4069299 A, San Francisco.

[101] Koch, K., Rupilius, W., (1978). For Hygroscopic Salts, Patent No: US 4105430 A, Germany.

[102] Knorre, H., Fischer, J., Pohl, G. , (1978). Process for Preventing Caking and Obtaining Flowability of Alkali Chlorides and Salt Mixtures Thereof, Patent No: US 4107274 A, Germany.

[103] Caldwell, B. L., Fletcher, R. B., (1979). Liquid Fertilizer Coolant, Patent No: US 4133669 A, Calgary.

[104] Kistler, J. P., Guinot, M., (1980). Alkylarylsulfonate Coating on Fertilizer Granules, Patent No: US 4185988 A, New Jersey.

[105] Elstrom T., Gustavsen P. F., Kjohl, O., (1980). Method for the Production of Urea of High Mechanical Strength, Patent No: US 4204053 A, Oslo.

[106] Van Hijfte, W.H.P., Goethals, R.A.J , Niks, A., vander Sijpt G.F., (1980). Alkylamine Coating Covered by Thin Film of Mineral Oil, Patent No: US 4220463 A, Calgary.

[107] Michaud, H., Rieder, G., Seeholzer, J., (1980). Aqueous Fertilizer Solutions Containing Dicyandiamide, Patent No: US 4234332 A, Germany.

[108] Watkins, K.R., Bolind, M.L., (1981). Free-Flowing Granular Urea Nutrient Supplements, Patent No: US 4283423 A, Chicago.

[109] Moore, W.P., Jr., (1981). Foliar Feed Compositions, Patent No: US 4304588 A, Virginia.

[110] Madsen, J. B., Brown, D.R., (1982). Particulate Filter Method, Patent No: US 4314829 A, Virginia.

[111] Grunert, M., Tesmann, H., (1982). Fertilizer Compositions Containing Alkylene Oxide Adduct Anticaking Agents, Patent No: US 4356020 A, Germany.

[112] Glasser, F.P., Gunawardane, R.P., (1982). Fertilizer Material from Apatite, Patent No: US 4363650 A, London.

[113] Hoogendonk, J.W., Lucassen, S.J., (1983). Process for the Preparation of a Granular Npk Fertilizer and Granular NPK Fertilizers Obtained by This Process, Patent No: US 4398936 A, Utrecht.

[114] James, A.D., Senior, R., (1984). Alkylamine in Water in Oil Emulsion, Patent No: US 4490281 A, Rossendale.

[115] Moon, S.H., Park, J. M., Suh, S.S., (1985). Coating with Silicate Compound, and Heat Treatment, Patent No: US 4493725 A, Seoul.

[116] Backlund, P.S., (1985). Fertilizers Containing Nitrogen and Micronutrients, Patent No: US 4494976 A, Los Angeles.

[117] Simms, D.P., Dobbs, J.M., (1985). Coating Agent for Particulate Materials, Patent No: US 4521239 A, Texas.

[118] Willy, H. P., Hijfte, V., Vanmarcke, L.A., (1985). Compatabale with Superphosphates, Fertilizers, Patent No: US 4525198 A, Belgium.

[119] Backlund, P.S, (1986). Coated Fertilizer Particles, Patent No: US 4565564 A, California.

[120] Lobitz, F., (1986). Non-Caking Granular Mineral Fertilizer and Process for Its Production, Patent No: US 4582524 A, Germany.

[121] Glenn M. Blouin, G.M., (1986). Mixing with Lignin, Patent No: US 4587358 A, Alabama.

[122] Monaldi, R., Fortibuoni, R., (1986). Process for Preparing Fertilizers Releasing Nitrogen Slowly, US 4610715 A, Milan.

[123] Sjogren, R.D., (1987). High Comperssive Strength Plaster, Patent No: US 4670039 A, Minnesota.

[124] Iwasaki, T., (1987). Concretion Preventing Agent for Fertilizers, Patent No: US 4714490 A, Tokyo.

[125] Zimmerman, R.L., (1988). Anti-Caking Agent for Triethylenediamine, Patent No: US 4742168 A, New York.

[126] Zurimendi, J., Bolivar C. R.A. , (1988). Anti-Caking Composition, Patent No: US 4772308 A, Venezuela.

[127] Iwasaki, T., Hosokawa, H., (1989). Sulfate or Sulfonate Solubilizer Polymer Contining a Wet Spread Sticking Agent, Patent No: US 4812158 A, Tokyo.

[128] Detroit, W.J., (1989). Lignosulfonate Treated Fertilizer Particles, Patent No: US 4846871 A, Winconsin.

[129] Knudson, M.I. Jr., (1989). Controlled Release Composition and Method, Patent No: US 4849006 A, Texas.

[130] Murayama, T., Hayakawa, S., Takesue, S., Yokomori, Y., (1989). Gradually Effective, Coated Fertilizer, Patent No: US 4851027 A, Tokyo.

[131] Elrod, J.L., (1989). Particulate Urea with Clay Incorporated for Hardness and/or Gelling, Patent No: US 4885021 A, Alabama.

[132] Ashida,K., (1990). Prepared from Isocyanate and Mixture of Ammonium Sulfate and Cyanuric Acid Derivative Comprising Cyanamide, Melamine, Guanidine, and Biguanidine, Patent No: US 4908161 A, Ontario.

[133] Pipko, .G, Manor, S., Ziv, M., (1990). Coating with Metal Salt of Organic Acid Formed in Situ, Patent No: US 4936897 A, Haifa.

[134] Sutton,A.R., Balser, R.L., (1991). Applying Sustained Release Solution Containing Ammonium Nitrate, Urea, Dicyandiamide, Ammonium Thiosulfate, Phosphates, Patent No: US 5024689 A, New Orleans.

[135] Detroit, W.J., (1991). Hardness, Anti-Caking, Anti-Dusting Properties, Patent No: US 5041153 A, Winconsin.

[136] Chan, J.H., Hasse, K.A., Satre, R.I., Trusler, J.H., (1991). Process for Preparing Pellets Comprising Insecticidal N-Hydrocarboyl Phosphoroamidothioates

and/or Phosphoroamidodithioates, and Fungicides, Herbicides, Fertilizers or Other Insecticides, Patent No: US 5075058 A, San Francisco.

[137] Tucker, G.L., Barrington, B.P., (1992). Porosity, Dimensional Stability, Hydrates, Magnesium or Calcium Nitrate or Polyphosphate Additive, Patent No: US 5078813 A,Missisipi.

[138] Gallant, W.E., Goertz,H.M., Martinez, R., (1992). Granular Slow Release Fertilizer Composition and Process, Patent No: US 5102440 A, Ohio.

[139] Castillo, J.R., de Liendo, M.S., (1992). Fertilizers Having A High Hardness And Storage Stability, Patent No: US 5114458 A, Venezuela.

[140] Kayaert, A.F., Cardon,W., (1992). Spraying Urea Solution to Ammonium Sulphate Particles, Patent No: US 5120345 A, Netherlands.

[141] Shirley, A.R., Jr., Cochran, K.D., Lynch, T.B., Derrah, R.I., Quadir, S.J., Tulimowski, Z.M., (1993). Spray Coating Fertilizers, Patent No: US 5211985 A, Ontario.

[142] Goertz, H. M., Timmons, R.J., McVey, G.R., (1993). Sulfur Coated Fertilizers and Process for the Preparation Thereof, Patent No: US 5219465 A, Ohio.

[143] Moore, W.P., (1993). Slow release, Patent No: US 5266097 A, Chicago.

[144] Stauffer, W.O., Hubbard, R., (1994). Potassium Fertilizer from Aluminum Reclamation By-Products, Patent No: US 5300136 A, Texas.

[145] Hazlett, S., (1994). Particulate Fertilizer Dust Control, Patent No: US 5328497 A, Atlanta.

[146] Buchholz, R.F., Quinn, D.W. , (1994). Particulate Fertilizer Dust Control, Patent No: US 5360465 A, Atlanta.

[147] Cross, J.B., Beynon, K.L., Hampton, C.R.S.M, (1995). Production of Granular Ammonium Sulphate Using Stripped Zinc Electrolyte as a Granulating Aid, Patent No: US 5383951 A, Vancouver.

[148] Derrah, R., Quadir, S., Shirley, A.R. Jr., Cochran, K.D., Lynch, T.B., Tulimowski, Z.M., (1995). Coated Fertilizer Particles, Patent No: US 5399186 A, Ontario.

[149] Winston, A.E., (1995). Free-Flowing Bicarbonate Fungicide Compositions, Patent No: US 5432146 A, New Jersey.

[150] Duvdevani,I., Drake, E.N., Thaler, W.A., Manalastas, P.V., (1995). Controlled Release Vegetation Enhancement Agents Coated with Sulfonated Polymers, Method of Production and Processes of Use, Patent No: US 5435821 A, New Jersey.

[151] Kelley, D.A., (1996). High Density Ammonium Nitrate Prill and Method of Production of the Same, Patent No: US 5486246 A, Memphis.

[152] Kelley, D.A., (1996). Method for Production of High Density Ammonium Nitrate Prills, Patent No: US 5527498 A, Memphis.

[153] Adams, M.A., Brill, R.V., Vass, J.R., (1997). Water Soluble Caking Inhibitors for Ammonium Phosphates, Patent No: US 5595688 A, St. Louis

[154] Elrod, J.L., Aylen,P.B., (1997). Contains Diatomaceous Earth, Bentonite, Kaolin, Zeolites, Ball Clay Fillers; Noncaking, Patent No: US 5676729 A, Canada.

[155] Schapira, J., Cheminaud, J.C., Petitbon, P., Imbert, D., (1997). Mixture of Fatty Amines or Amine Salts of Phosphate or Sulfonate Esters and Waterproofing Addition Polymers Modified by Maleic Acid, an Alcohol and an Amine or an Alkanolamine; Storage Stability; Protective Coatings, Patent No: US 5698005 A, France.

[156] Navascues, L., (1998). Dialkylamine and Amines for Fertilizers, Patent No: US 5704962 A, France.

[157] Staples, T.L., Henton, D.E., Rose, G.D., Fialkowski, M.A., (1998). Quaternary Ammonium Salts, Patent No: US 5728742 A, Michigan.

[158] Humphries, R.D., Dreese, D.R., Taylor, L. L., Parker, D.C., (1998). Method of Producing Dry Granular Fertilizer and Soil Amendments Using Clay Slurry and Dry Chemicals, Patent No: US 5749936 A, Baltimore.

[159] Aylen, P.B., Blyth, J.C., (1998). Particulate Urea with Finely Divided Inorganic Material Incorporated for Hardness Nonfriability and Anti-Caking, Patent No: US 5782951 A, Canada.

[160] McNabb, A.J., Webb, T.C., (1998). Process for Dust Suppression In Solids, Patent No: US 5820787 A, New Jersey.

[161] McNabb, A.J., Sink, R.M., (1999). Anti-caking process, Patent No: US 5885320 A, New Jersey.

[162] Kodali, D.R., (1999). Dust Reduction Agents for Granular Inorganic Substances, Patent No: US 5968222 A, Minnesota.

[163] McNabb, A. J., Sink, R.M., (1999). Comprising Water Soluble Solid Coated with Distillation Bottoms Obtained from Distillation of Hexanediol; Storage Stability; Materials Handling, Patent No: US 5980601 A, New Jersey.

[164] Kust, R.N., (1999). Coating, Patent No: US 5997601 A, Texas.

[165] McNabb, A.J., Sink, R.M., (2000). Anti-Caking Solids, Patent No: US 6015445 A, New Jersey.

[166] Goertz, H.M., Timmons, R.J., Johnson, W.R., (2000). Precoated Controlled Release Fertilizers and Processes for Their Preparation, Patent No: US 6039781 A, Wilmington.

[167] Obrestad, T., Rødsvik, J., Legard, T., (2001). Calcium Nitrate Based Fertilizer, Patent No: US 6171358 B1, Oslo.

[168] Obrestad, T., Isaksen, J.B., Moland, L.G., (2001). Method for Making Nitrogen-Potassium Fertilizer Containing Calcium Nitrate and Products Thereof, Patent No: US 6176892 B1, Oslo.

[169] Chanen, M.J., van Bommel, B. G., Gruber, P.R. , (2001). A Conditioned Fertilizer Product Comprising Urea Containg Fertilizer and a Conditioning Amount of Polylactide, Patent No: US 6217630 B1, Minneapolis.

[170] Eltink, M.G., van Roij, P., Tijsma, E. J., Terlingen, J. G. A., van Kaathoven, H. G.A., (2001). Water Soluble Fertilizer Compositions, Patent No: US 6312493 B1, Wilmington.

[171] Ogzewalla, M.B., (2002). Oil, Oxidized Oil and Wax, Patent No: US 6355083 B1, Florida.

[172] Markusch, P.H., Cline, R.L., Sarpeshkar, A.M., (2002). Slow-Release Polyurethane Encapsulated Fertilizer Using Oleo Polyols, Patent No: US 6358296 B1, Pennsylvania.

[173] Kleine-Kleffmann, U., Waldmann, L., Wolf, F. , (2002). Process for Producing Pressed Fertilizer Granulates, Patent No: US 6379414 B1, Germany.

[174] Brigance, M., McManic, G. , (2002). Free Flowing Fertilizer Composition with Enhanced Deposition/Anti Drift Characteristics, Patent No: US 6423109 B2, Tennessee.

[175] Thomas, D.R., Ciaccio, C.G., Collins, K., (2002). Coating Agent and Coated Particulate Fertilizers, Patent No: US 6475259 B1, Missisipi.

[176] Varnadoe, G.R., Stacy K. Spence, S.K., (2003). Coating Compositions Containing Methyl/Ethyl Esters and Methods of Using Same, Patent No: US 6514331 B2, Florida.

[177] Hunter, G.S., (2003). Dry Fertilizer Compositions and Method for Making the Same, Patent No: US 6558445 B2, Colorado.

[178] Dunmead, S., Karpale, K.J., Weimer, A.W., Buechler, K.J., Johnson, J.A., (2004). Rapid Conversion of Metal-Containing Compounds to Form Metals or Metal Alloys, Patent No: US 6689191 B2, Colorado.

[179] Van Brempt, A., Poukari, J., (2004). Dry Melt Formation without Use of Water or Solvent, Patent No: US 6709685 B1, Masala.

[180] Moore, R.A., Kostka, S.J., Mane, S., Miller, C.M., (2004). Fully Compatible Water-Soluble Fertilizer and Use, Patent No: US 6826866 B2, New Jersey.

[181] Sexton, F. E., Gratz, J. A., Cox, K. E., (2005). Combination Ammonium Sulfate/Drift Reducing Adjuvant and Wet Bond Process for Making the Same, Patent No: US 6878180 B2, Illinois.

[182] Tabei, N., (2006). Granular Coated Fertilizer, Patent No: US 7018441 B2, Osaka.

[183] Hero, H., Poukari, J., (2006). Stabilized Ammonium Nitrate Granules, Patent No: US 7147830 B2, Helsinki.

[184] Birthisel, T.D., Weispape, M., Smith, R., (2010). Mixture of Fertilizer, Plant Nutrients and Binder; Dispersed with Bait Particles; Controlling Reproduction, Patent No: US 7666399 B2, Ohio.

[185] Van Belzen, R., Vanmarcke, L., (2010). Method of Improving the Crushing Strength and Reducing the Dust Formation and the Caking Tendency of Urea, and Urea Composition, Patent No: US 7816561, Oslo.

[186] Yosef, A., Oren, Y., Yagil, Y. , (2011). Soluble and Solubilizing, Free-Flowing, Solid Fertilizer Compositions, and the Preparation Thereof, Patent No: US 7967889 B2, Illinois.

[187] Lynch, J.R., Birthisel, T.D., Taylor, C.S., (2011). Water-Dispersible Pellets, Patent No: US 8007559 B2, Ohio.

[188] Lylykangas, M., Kiiski, H., Poukari, J., Milborne, R.J., (2012). Ammonium Nitrate Granule and Method for the Preparation of the Same, Patent No: US 8110018 B2, Helsinki.

[189] Hero, H., Lylykangas, M., (2012). Fertilizer Granules and Manufacturing Process Thereof, Patent No: US 8137431 B2, Vantaa.

[190] Visagie, F.C., Pille, R.R., (2012). Ammonium Nitrate Granules, Patent No: US 8157935 B2, Washington.

[191] Tran, B.L., Arnst, T.C., Miller, P.C., (2012). Kouznetsov, D.L., Coating Oil Comprising by-products from the Manufacture of Fatty Acid Alkyl Esters and/or Biodiesel , Patent No: US 8163059 B2, Illinois.

[192] Xing, B., J. Eastham, D., Wynnyk. N. P., (2012). Process and Apparatus for Producing a Coated Product, Patent No: US 8178161 B2, Alberta.

[193] Berger, R.A., (2012). Liquid Seed Dressing Method for Dressing Small Quantities Of Seed, Patent No: US 8181388 B2, Detroit.

[194] Janssen, R. J. M., Schaafsma, S. H., Evers, T. M. L., (2012). Coated Fertilizer, Patent No: US 8236086 B2, Sittard.

[195] Peacock, L., Clark, D., (2003). Process for Manufacturing Fertilizer, Patent No: US 20030110821 A1, Florida.

[196] Brigance, M., McManic, G., (2003). Free Flowing Fertilizer Composition with Enhanced Deposition/Anti Drift Characteristics, Patent No: US 20030126900 A1, Tennessee.

[197] Walker, R., (2003).Carbohydrate-based surfactant and a soil additive, Patent No: US 20030162664 A1, Winconsin.

[198] Thomas, D., Ciaccio, C., Collins, K., (2003). Primary, Secondary or Tertiary, Straight or Branched Hydrocarbon Chain or Cyclic Hydrocarbyl Amine; Andmicrocrystalline Wax, Paraffin Wax or Soft Synthetic Wax, Patent No: US 20030172700 A1, Missisipi.

[199] Krysiak, M., Madigan, D., (2004). Granular Fertilizer, Patent No: US 20040069032 A1, Winconsin.

[200] Sanders, J., Mazo, G., Mazo, J., (2005). Anti-Explosive Fertilizer Coatings, Patent No: US 20050115290 A1, Illinois.

[201] Bijpost, E.A., Vanmarcke, L., Korver, J.G., van Belzen, R., (2013). Method Of İmproving The Properties of Urea Granules, Patent No: US 8343891, Netherlands.

[202] Garner, J., Meiller, P., (2007). Apparatus for Treating Particles, Patent No: US 20070209583 A1, Texas.

[203] Ogzewalla, M., (2008). Dust Control of Solid Granular Materials, Patent No: US 20080072641 A1, Florida.

[204] Lylykangas, M., Kiiski, H., Poukari, J., Milborne, R.J., (2012). Ammonium nitrate granule and method for the preparation of the same, Patent No: US 8110018 B2, Masala.

[205] Hero, H., Lylykangas, M., (2010). Fertilizer Granules and Manufacturing Process Thereof, Patent No: US 20100031719 A1, Vantaa.

[206] Vriesema, H. H., Terlingen, J. G. A., (2010). Fast Dissolving Water-Soluble Fertilizer Formulations and Methods and Uses Thereof, Patent No: US 20100186471 A1, Netherlands.

[207] Martinez, J. A. R., Fajardo, M. R., (2010). Anti-Caking Compositions for Fertilizers, Patent No:US 20100192653 A1.

[208] Akdeniz Gübre Sanayi A.Ş.,(1999). Kalite Kontrol Laboratuarı Analiz Metodları, AGS, I. Baskı, Mersin.

[209] Rutland, D. W., Frederick, E. D.; Roth, E. N.,(1986). Manual for Determining Physical Properties of Fertilizer. International Fertilizer Development Center, Alabama.

[210] Gezerman, A. O., Corbacioglu, B. D., (2011). “Caking and Degradation Problem on Nitrogenous Fertiliser and Alternative Solution Processes”, International Journal of Chemistry, 3: 123-133.

[211] Tōru, M., Kairusmee, P., ve Takahashi, E.,(1986). "Salt-Induced Damage to Rice Plants and Alleviation Effect of Silicate", Soil Science and Plant Nutrition, 32: 295-304.

[212] Yeo, A. R., Flowers, S. A., Rao, G., Welfare, K., Senanayake, N., ve Flowers, T. J., (1999). “Silicon Reduces Sodium Uptake in Rice (Oryza Sativa l.) In Saline Conditions And This is Accounted for by A Reduction in The Transpirational Bypass Flow”, Plant, Cell & Environment, 22: 559-565.

[213] Epstein, E., (2001). “Silicon in Plants: Facts vs. Concepts”. Studies in Plant Science, 8: 1-15.

[214] Ma, J. F., (2004). “Role of Silicon in Enhancing the Resistance of Plants to Biotic and Abiotic Stresses”, Soil Science and Plant Nutrition, 50: 11-18.

[215] Bradbury, M., ve Ahmad, R. (1990). “The Effect of Silicon on the Growth of Prosopis Juliflora Growing in Saline Soil”, Plant and Soil, 125: 71-74.

[216] Ma, J. F., Miyake, Y.,ve Takahashi, E., (2001).” Silicon as a Beneficial Element for Crop Plants”, Studies in Plant Science, 8: 17-39.

[217] Idris, M. D., Hossain, M. M., ve Choudhury, F. A., (1975). “The Effect of Silicon on Lodging of Rice in Presence of Added Nitrogen”, Plant and Soil, 43: 691-695.

[218] Balasta, M. L. F., Perez, C. M., Juliano, B. O., Vlllareal, C. P., Lott, J. N., ve Roxas, D. B., (1989). “Effects of Silica Level on Some Properties of Oryza Sativa Straw and Hull”, Canadian Journal of Botany, 67: 2356-2363..

[219] Epstein, E., (1994). “The Anomaly of Silicon in Plant Biology”, Proceedings of the National Academy of Sciences, 91: 11-17.

[220] Tuna, A. L., Kaya, C., Higgs, D., Murillo-Amador, B., Aydemir, S., ve Girgin, A. R., (2008). “Silicon Improves Salinity Tolerance in Wheat Plants”, Environmental and Experimental Botany, 62: 10-16.

[221] Qureshi, R. H., ve Barrett-Lennard, E. G., (1998). Saline Agriculture For İrrigated Land in Pakistan: A Handbook, First Edition, Australian Centre for International Agricultural Research (ACIAR), Canberra.

[222] Cai, D. L., (1999). “Tentative Research of Silicon on Increasing Rice Production and Improvement Mechanism of Saline Soil”. In Silicon Conference Papers in the US Agricultural, 2-14 August 1999, San Francisco.

[223] Islam, M. Z., Baset Mia, M. A., Islam, M. R., ve Akter, A., (2007). “Effect of Different Saline Levels on Growth and Yield Attributes of Mutant Rice”, Journal of Soil and Nature, 1: 18-22.

[224] Kaya, M. D., ve Day, S., (2008). "Relationship between Seed Size and NaCl on Germination, Seed Vigor and Early Seedling Growth of." African Journal of Agricultural Research, 3: 787-791.

[225] Abou-Baker, N. H., Abd-Eladl, M., ve Abbas, M. M., (2011). “Use of Silicate and Different Cultivation Practices in Alleviating Salt Stress Effect on Bean Plants”, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5: 769-781.

[226] Chai, Q., Shao, X., ve Zhang, J., (2010). “Silicon Effects on Poa Pratensis Responses to Salinity”, HortScience, 45: 1876-1881.

[227] Hussain, M. K., ve Rehman, O. U,. (1992). “Breeding Sunflower for Salt Tolerance: Genetic Variability for Yield And Yield Components for Salt Tolerance in Sunflower (Helianthus annuus L.)”, Proceeds Pakistan Science Conference, 1621: 112-117.

[228] Gueta-Dahan Y., Yaniv Z., Zilinskas B.A., Ben-Hayyim G.,(1997).” Salt and Oxidative Stress: Similar and Specific Responses and Their Relation to Salt Tolerance in Citrus”, Planta, 203:460-469.

[229] Lee, J. H., (2001). “Present State of Commercialization of Soil Microbial Fertilizers in South Korea”, Soil Microbial Fertilizers, Korea Rural Development Administration, 14-20 August 2001, Seoul, Republic of Korea, 31-45.

[230] Matichenkov, V. V., ve Bocharnikova, E.A.,(2001). "The Relationship between Silicon and Soil Physical and Chemical Properties", Studies in Plant Science, 8: 209-219.

[231] Gregorich, E. G., Liang, B. C., Ellert, B. H., ve Drury, C. F., (1996). “Fertilization Effects on Soil Organic Matter Turnover and Corn Residue C Storage”, Soil Science Society of America Journal, 60: 472-476.

[232] Saqib, R. M., Ashraf, M., Shahzad, S. M., ve Imtiaz, M., (2011). “Silicon Nutrition for Mitigation of Salt Toxicity in Sunflower (Helianthus annuus L.)”, International Journal of Agriculture and Applied Sciences, 3: 38-43.

[233] Gerami, M., ve Valiollah R.,(2012). "Study of Silicon and Nitrogen Effects on Yield Components and Shoot Ions Nutrient Composition in Rice", Agriculture, 58: 93-98.

[234] Melnikov, P., Corbi, P. P., Cuin, A., Cavicchioli, M., ve Guimarães, W. R., (2003). “Physicochemical Properties of Sildenafil Citrate (Viagra) and Sildenafil Base”, Journal of Pharmaceutical Sciences, 92: 2140-2143.

[235] Tahir, M. A., Rahmatullah, T., Aziz, M., Ashraf, S., Kanwal, M. M., ve Maqsood, M. A., (2006). “Beneficial Effects of Silicon In Wheat (Triticum Aestivum l.) under Salinity Stres”, Pakistan Journal of Botany, 38: 1715-1722.

[236] Sulok K, M.T., Ahmad, O.H., Asrin, W., Rajan, A., Ahzam, M., (2007). “Towards Growing Bario Rice on Low Land Soils: A Preliminary Nitrogen and Potassium Fertilization Trial”, American Journal of Agricultural and Biological Science, 2: 99–105.

[237] Kacar, B ve Katkat, V., (2006). Bitki Besleme, 2. Basım. Nobel Yayın,:849, İstanbul

[238] Semiz, G. D., Ünlükara, A., Yurtseven, E., Suarez, D. L., ve Telci, I., (2012). “Salinity Impact on Yield, Water Use, Mineral and Essential Oil Content of Fennel (Foeniculum Vulgare Mill.)”, Journal of Agricultural Science, 18: 177-186.

[239] Cooper, A. W., ve Dumbroff, E. B., (1973). “Plant Adjustment to Osmotic Stress in Balanced Mineral-Nutrient Media”, Canadian Journal of Botany, 51: 763-773.

[240] Inal, A., Günes, A., Alpaslan, M., ve Demir, K., (1998). “Nitrate Versus Chloride Nutrition Effects in a Soil-Plant System on the Growth, Nitrate Accumulation, and Nitrogen, Potassium, Sodium, Calcium, and Chloride Content of Carrot”, Journal of Plant Nutrition, 21: 2001-2011.

[241] Xiao, Q., Xingquan M., ve Chunrong L.,(1999). "The Research on the Relationship between the Stage Nutrition of Corn Silicon and Soil Available Silica" Chinese Journal of Soil Science 30: 185-188.

[242] Muhammed, S., Akbar, M., ve Neue, H. U., (1987). “Effect of Na/Ca and Na/K Ratios in Saline Culture Solution on the Growth and Mineral Nutrition of Rice (Oryza sativa L.)”, Plant and Soil, 104: 57-62.

[243] Maathuis, F. J., ve Amtmann, A. N. N. A., (1999). “K^+ Nutrition and Na^+ Toxicity: The Basis of Cellular K^+/Na^+ Ratios”, Annals of Botany, 84: 123-133.

[244] Chai, Q., Xinqing S., ve Jianquan Z.,(2010). "Silicon Effects on Poa Pratensis Responses to Salinity" HortScience, 45: 1876-1881.

[245] Kacar, B., (1984). Plant Nutrition Practice Guide, Ankara University. Agricultural Faculty Publication, 214, Ankara.

[246] Hilal, M. H. Abed, F. ve Badre, M., (1997).” Corrective Techniques for Soil and Irrigation Water Salinity in Desert Agro System”, Proceedings, Salt Affected Soils, 22-28 September 1997, Cairo.

[247] Reza, Y., Morteza, S., Hamidreza, M., Dastan, S., ve Alireza, N., (2011). “Effect of Plant Density on Morphologic Characteristics Related to Lodging and Yield Components in Different Rice Varieties (Oriza sativa L.)”, Journal of Agricultural Science, 4: 31-38.

[248] Lee, Y. J., Choi, J. H., Lee, H. G., Ha, T. H., ve Bae, J. H., (2012). “Effect of Electrode Materials on Electrokinetic Reduction of Soil Salinity”, Separation Science and Technology, 47: 22-29.

[249] Savant, N. K., Lawrence E. D., ve George H. S.,(1997). "Depletion of Plant-Available Silicon in Soils: A Possible Cause of Declining Rice Yields 1." Communications in Soil Science & Plant Analysis, 28: 1245-1252.

[250] Epstein, E., (1999). “Silicon”, Annual Review of Plant Biology, 50: 641-664.

[251] Guo, W., Zhu, Y. G., Liu, W. J., Liang, Y. C., Geng, C. N., ve Wang, S. G., (2007).” Is the Effect Of Silicon on Rice Uptake of Arsenate (As V) Related to Internal Silicon Concentrations, Iron Plaque and Phosphate Nutrition?” Environmental Pollution, 148: 251-257.

[252] Exley, C., (1998).” Silicon in Life: A Bioinorganic Solution to Bioorganic Essentiality”, Journal of Inorganic Biochemistry, 69: 139-144.

[253] Buck, G. B., Korndörfer, G. H., ve Datnoff, L. E., (2010). “Extractors for Estimating Plant Available Silicon from Potential Silicon Fertilizer Sources”, Journal of Plant Nutrition, 34: 272-282.

[254] Hyer, K. E., George M. H., ve Janet S. H.,(2001). "Processes Controlling the Episodic Streamwater Transport of Atrazine and Other Agrichemicals in an Agricultural Watershed" Journal of Hydrology, 254: 47-66.

[255] Yaniv, I., (1997). Controlled Release Fertilizers, Patent No: US 5630861, Haifa.

[256] Gilman, J.C., (1967). A Manual of Soil Fungi, First Edition, IBH Publishing, Oxford.

[257] Rinkenbach, W. H., (1953). Method of Treating Water Soluble Salt to Decrease Caking and Rate of Leaching by Ground Water, Patent No: US 2660541, New York.

[258] Adam, P. T., (1995). Artificial Soil from Recycled Materials, Patent No: US 5472475. Washington.

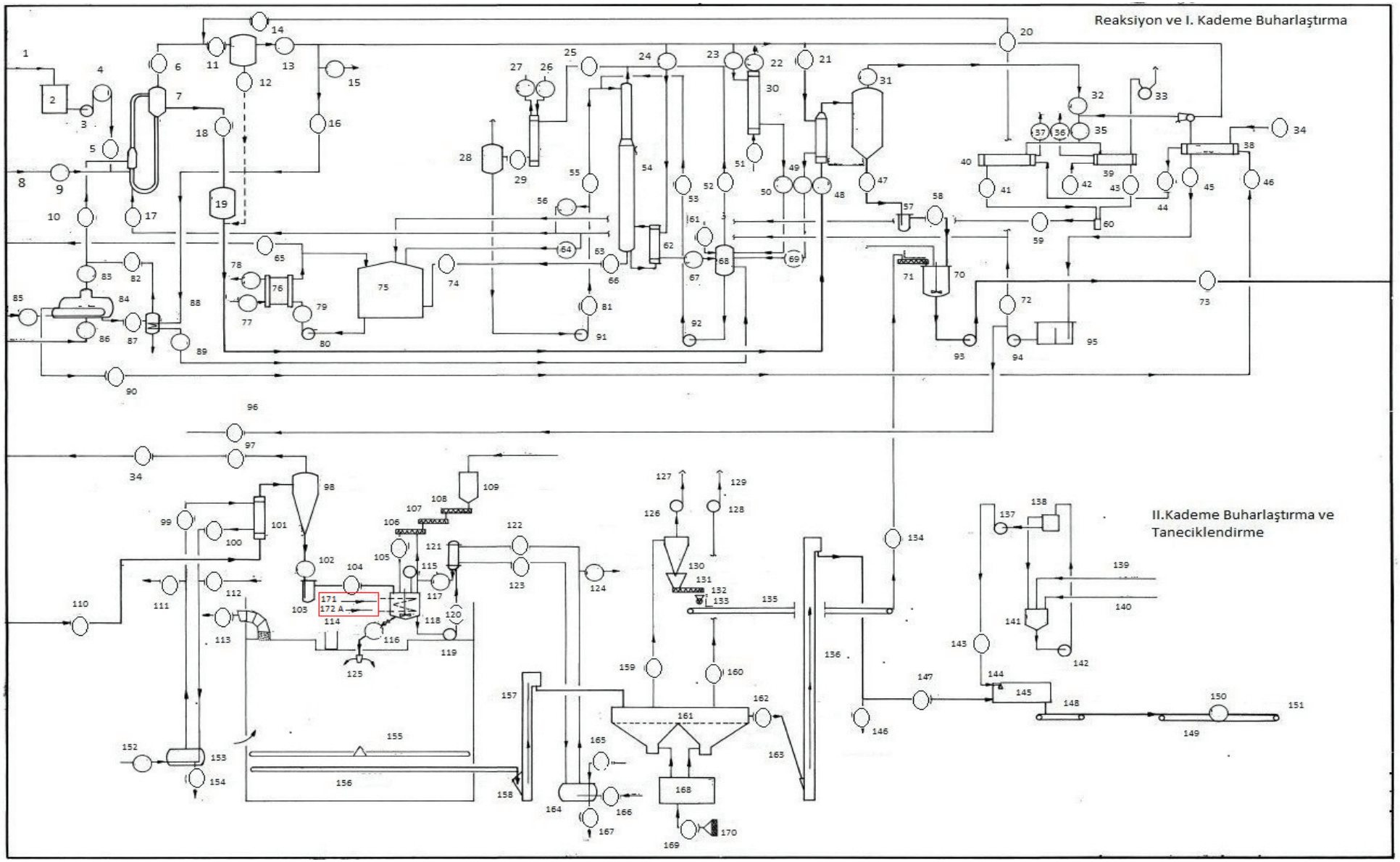
[259] Wyler J. A., (1933). Chemical Salts. Patent No: US 1932434, Washington.

[260] Gezerman, A. O., ve Çorbacıoglu, B. D., (2014). “Effects of calcium lignosulfonate and silicic acid on ammonium nitrate degradation”, Journal of Chemistry, 1: 1-6

EK-A

KALSİYUM LİGNOSÜLFONAT (Ca-LS) VE SİLİSİK ASİT (H_4SiO_4) KATKILI AMONYUM NİTRAT ÜRETİMİ PROSES DİYAGRAMI

Amonyum nitrat üretimi için önerilen kalsiyu lgnosülfonat ve silisik asit katkılarının prosese dahil edildiği seyreltme kademesi aşağıdaki P& I (proses ve ekipman hatları) diyagramında gösterildiği gibidir.


Reaksiyon ve I. Kademe Buharlaştırma
II.Kademe Buharlaştırma ve Taneciklendirme

No	Ekipman Adı
1	H_2SO_4 (1000 ppm)
2	H_2SO_4 tankı
3	sülfürik asi pompası
4	pnömatik valf
5	pnömatik valf
6	%80 AN buharı
7	AN Reaktörü
8	%55 Nitrik asit
9	Pnömatik valf
10	pnömatik valf
11	pnömatik valf
12	AN çözeltisine geri beslem
13	AN üretimi buhar çıkışı
14	Toz AN beslemesi
15	Kimyasal atık havuzuna
16	ısısından faydalanlmak üzere amoyanyak gazlaştırcısına giden reaktor atık ısısı- pnönatik valf
17	pH değişimine göre sisteme beslenen proses suyu
18	%80 AN üretimi
19	%80 AN tankı
20	I.kademe vakum hattı buharı
21	I.kademe vakum hattına giden proses buharı
22	soğutucu eşanjör çıkışı
23	%80 AN buharı, soğutucu eşanjör girişi
24	I.Kademe yardımcı vakum eşanjörü %80 AN buhar girişi
25	Proses kondensatı eşanjör soğutucu eşanjör girişi
26	Proses kondensatı eşanjör soğutucu soğutma suyu girişi
27	Proses kondensatı eşanjör soğutucu soğutma suyu çıkışı
28	Atık proses kondensatı
29	Pnomatik valf
30	%80 AN buharı yardımcı evaporatörü
31	I.kademe buhar separatörü
32	I. Kademe buhar separatör pnömatik valfi
33	I.kademe vakum pompası
34	soğutma suyu girişi
35	pnömatik valf
36	I.kademe birinci kondensersoğutma suyu çıkışı
37	I. Kademe ikinci kondenser soğutma suyu çıkışı
38	Amonyak buharlaştırıcısı soğutma suyu çıkışı
39	I .kademe birincil kondenseri
40	I.kademe ikincil kondenseri
41	I. Kademe ikincil kondenser çıkışıi pnömatik valf
42	I. Kademe birincil kondenseri soğutma suyu girişi
43	proses sonucu yoğuşmadan alan gaz miktarı pnömatik valfi
44	I. Kademe eşanjörü soğutma suyu çıkışı
45	II.kademe buhar separator buhar çıkışı

No	Ekipman Adı
46	Amonyak buharlaştırıcısı soğutma suyu çıkışı
47	%80 AN, I kademe separatörü
48	%80 AN , I. Kademe buharlaştırıcı girişi
49	%80 AN , I: kademe buharlaştırıcı kondense buhar çıkışı
50	%80 AN buharı yardımcı kondenseri buhar kondens çıkışı
51	%80 AN buharı yardımcı kondenseri soğutma suyu girişi
52	Proses atığı katı ince toz AN partikül basma hattı
53	proses atığı katı ağır toz AN partikül basma hattı
54	Katı AN partikül absorbsiyon kolonu
55	proses suyu absorbsiyon kolonu girişi, I. Basamak
56	proses suyu absorbsiyon kolonu girişi, II. Basamak
57	%80 AN çözelti tankı
58	%80 AN çözelti tank çıkışı
59	Proses buhar kondensat tank çıkışı
60	proses buhar kondensat tankı
61	II.kademe buhar kondense atığı
62	I. Kademe yardımcı eşanjörü absorbsiyon kolonu soğutma suyu çıkışı
63	Absorbsiyon kolonu partikül çözelti çıkışı
64	absorbsiyon kolonu partikül çözeltisi gaz çıkışı
65	proses kondensatı çıkış
66	absorpsiyon kolonu büyük parkül çözelti çıkışı
67	absorpsiyon kolonu soputma suyu çıkışı
68	proses kirlii kondensat tankı
69	I.kademe birincil kondenser AN buhar çıkışı
70	%94 AN çözeltisi tankı
71	prosesteki kaçak toz partikülün %94 AN çözeltisine ilavesi
72	I.kademe yardımcu buhar kondenserleri AN buhar kondensat çıkışı
73	%97 konsantrasyon elde etmek için II.kademe evaporatöre giden %94 AN çözeltisi
74	absorpsiyon kolonunan çıkan AN buhar kondensi
75	proses sonucu elde edilen kirli kondensat
76	kirli kondensat ısı eşanjörü
77	kirli kondensat ısı değiştirici soğutma suyu girişi
78	kirli kondensat ısı değiştirici soğutma suyu çıkışı
79	kirli kondensat ısı değiştirici girişi
80	kirli kondensat ısı değiştirici giriş valfi
81	I.kademede elde edilen kondensatın absorpsiyon kolonu girişi
82	yardımcı amonyak evaporatoru gaz amonyak çıkışı,
83	amonyak gazlaştırıcı, gaz amonyak çıkışı
84	amonyak gazlaştırıcı
85	amonyak gazlaştırıcı soğutma suyu girişi
86	amonyak gazlaştırıcı sıvı amonyak girişi
87	amonyak gazlaştırıcı sıvı amonyak çıkışı (yardımcı amonyak gazlaştırıcı sıvı amonyak girişi)
88	yardımcı amonyak evaporatoru, %80 AN buharı girişi
89	yardımcı amonyak evaporatoru, %80 AN buharı çıkışı
90	Amonyak gazlaştırıcı soğutma suyu çıkışı

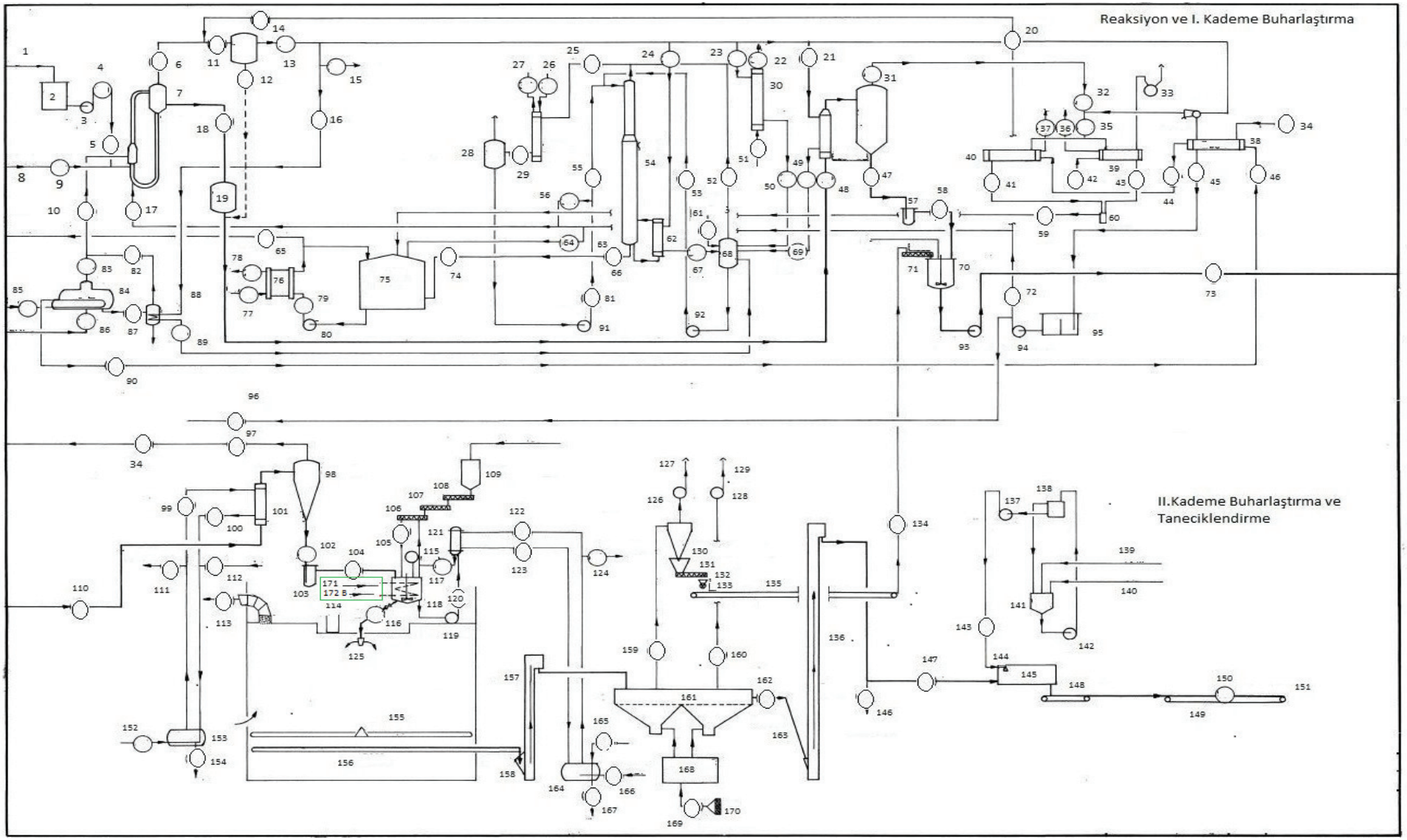
No	Ekipman Adı
91	I.kademe kondensatı absordiyon kolonuna girişi
92	I.kademe yardımcı kondenser, kondensat çıkışı
93	I.kademe sonu %94 AN pompası
94	I. Kademe birincil kondensere ait kondensat çıkışı
95	I. Kademe birincil kondensere ait kondensat tankı
96	I.kademe birincil kondenser kondensat çıkışı
97	II.kademe buhar separatörü buhar çıkışı
98	II.kademe buhar separatörü
99	II.kademe buharlaştıcı buhar girişi
100	II. Kademe buhar kondens çıkışı
101	II.kademe buhar kondenseri
102	II.kdeme buhar separatörü %)97 AN çıkışı
103	II.kademe %97 AN çözelti bekletme tankı
104	%97 AN çözeltisi
105	%97 AN çözeltisi için kireç tozu basma hattı
106	I. kademe kireç tozu hattı
107	II.kademe kireç tozu basma hattı
108	III.kademe kireç tozu basma hattı
109	kireç tozu stok bunkeri
110	%94 AN çözeltisi
111	proses su izleme noktasına gidiş
112	proses su izleme noktasındn dönüş
113	prill kulesi baca gazı çıkış
114	pril kovası temizleme haznesi
115	AN karıştırma tankı havalandırma fanı
116	prillendiirilecek %97 AN çözeltisi
117	%97 AN ısıtma esanjörü %97 AN çıkışı
118	%97 AN soğuk çözelti çıkış hattı
119	ısıtma eşanjörü pompası
120	ısıtma eşanjörüne pompalama hattı
121	ısıtma eşanjörü
122	ısıtma eşanjörü buhar girişi
123	ısıtm eşanjörü buhar çıkışı
124	proses suyu takip birimine
125	prillendirme
126	akışkan yataklı soğutucu çıkışı siklon ve fan
127	akışkan yataklı soğutucu fan emilen ince AN tozları
128	akışkan yataklı soğutucu ince AN partikül fanı
129	atmosfere atılan akışkan yataklı soğutucu ince AN partikülleri
130	toz ayırıcı siklon
131	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen I. Kademe konveyor
132	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen II. Kademe konveyor
133	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen III. Kademe konveyor
134	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen elevator sistemi
135	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen bant konveyor

No	Ekipman Adı
136	akışkan yataklı soğutucu çıkışı prillendirilmiş %97 AN elevatörü
137	AN yüzeyi için kaplama yağı karışımı
138	AN yüzeyi için kaplama yağı tankı
139	kaplama yağı hammadde
140	kaplama yağı hammadde
141	kaplama yağı hazırlama/karıştırma tankı
142	hazırlanan kaplama yağını prosese basan pompa
143	kaplama yağı tamburuna kaplama yağını basan pnömatik istem
144	kaplama yağının kaplama sistemine giriş noktası
145	kaplama yağı tamburu
146	proseste geri dönüştürülemeyen kayıp AN partikülleri
147	kaplanmak üzere kaplama yağı tamburuna beslenen % 97 AN
148	kaplama yağı le kaplanmış %97 AN
149	depolama oncesibant sistemi
150	depolama isstemine trasferi sağlayan motor sistemi
151	depo
152	II.kademe buharlaştırmaya ısıtma buharı sağlayan buhar merkezi
153	II.kademe buharlaştırma buhar saturatörü
154	Satüratorde bulunan çürük buhar
155	pril kulesi skrayper sistemi
156	prillendirilen AN'ı akışkan yataklı soğutucuya taşıyan bant sistemi
157	akışkan yatak öncesi bant elevatör
158	akışkan yatak öncesi bant elevatör girişi
159	akışkan yatklı soğutucu fan gücü etkisiyle emilen cok ince AN tozları
160	akışkan yatklı soğutucu fan gücü etkisiyle emilen cok ince AN tozları
161	akışkan yataklı soğutucu
162	akışkan yataklı soğutucu çıkışı
163	akışkan yataklı soğutucudan kaplama yağı tamuurna transferi sağlayan bant elevatör girişi
164	final AN ürünün sıcaklık açısından hazırlanmasını sağlayan evaporatöre buhar sağlayan buhar saturatörü
165	final AN ürünün sıcaklık açısından hazırlanmasını sağlayan evaporatöre buhar sağlayan buhar saturatörü kazan besi suyu girişi
166	buhar satüratörü buhar girişi
167	buhar satüratörü çürük buhar çıkışı
168	akışkan yataklı soğutucuda soğutucu etkiyi sağlayan fan sistemi
169	akışkan yataklı soğutucuda soğutucu etkiyi sağlayan fan kompresörü
170	akışkan yataklı soğutucuda soğutucu etkiyi sağlayan fan kompresör filtresi
171	silisik asit ilavesi
172	sodyum silikat

EK-B

SODYUM SİLİKAT (Na_2SiO_3), KALSİYUM KARBONAT ($CaCO_3$) VE SİLİSİK ASİT (H_4SiO_4)KATKILI AMONYUM NİTRAT ÜRETİMİ PROSES DİYAGRAMI

Amonyum nitrat üretimi için önerilen kalsiyum karbonat, sodyum silikat ve silisik asit katkılarının prosese dahil edildiği seyreltme kademesi aşağıdaki P& I (proses ve ekipman hatları) diyagramında gösterildiği gibidir.


Reaksiyon ve I. Kademe Buharlaştırma
II.Kademe Buharlaştırma ve Taneciklendirme

No	Ekipman Adı
46	Amonyak buharlaştırıcısı soğutma suyu çıkışı
47	%80 AN, I kademe separatörü
48	%80 AN , I. Kademe buharlaştırıcı girişi
49	%80 AN , I: kademe buharlaştırıcı kondense buhar çıkışı
50	%80 AN buharı yardımcı kondenseri buhar kondens çıkışı
51	%80 AN buharı yardımcı kondenseri soğutma suyu girişi
52	Proses atığı katı ince toz AN partikül basma hattı
53	proses atığı katı ağır toz AN partikül basma hattı
54	Katı AN partikül absorbsiyon kolonu
55	proses suyu absorbsiyon kolonu girişi, I. Basamak
56	proses suyu absorbsiyon kolonu girişi, II. Basamak
57	%80 AN çözelti tankı
58	%80 AN çözelti tank çıkışı
59	Proses buhar kondensat tank çıkışı
60	proses buhar kondensat tankı
61	II.kademe buhar kondense atığı
62	I. Kademe yardımcı eşanjörü absorbsiyon kolonu soğutma suyu çıkışı
63	Absorbsiyon kolonu partikül çözelti çıkışı
64	absorbsiyon kolonu partikül çözeltisi gaz çıkışı
65	proses kondensatı çıkış
66	absorpsiyon kolonu büyük parkül çözelti çıkışı
67	absorpsiyon kolonu soputma suyu çıkışı
68	proses kirlii kondensat tankı
69	I.kademe birincil kondenser AN buhar çıkışı
70	%94 AN çözeltisi tankı
71	prosesteki kaçak toz partikülün %94 AN çözeltisine ilavesi
72	I.kademe yardımcu buhar kondenserleri AN buhar kondensat çıkışı
73	%97 konsantrasyon elde etmek için II.kademe evaporatöre giden %94 AN çözeltisi
74	absorpsiyon kolonunan çıkan AN buhar kondensi
75	proses sonucu elde edilen kirli kondensat
76	kirli kondensat ısı eşanjörü
77	kirli kondensat ısı değiştirici soğutma suyu girişi
78	kirli kondensat ısı değiştirici soğutma suyu çıkışı
79	kirli kondensat ısı değiştirici girişi
80	kirli kondensat ısı değiştirici giriş valfi
81	I.kademede elde edilen kondensatın absorpsiyon kolonu girişi
82	yardımcı amonyak evaporatoru gaz amonyak çıkışı,
83	amonyak gazlaştırıcı, gaz amonyak çıkışı
84	amonyak gazlaştırıcı
85	amonyak gazlaştırıcı soğutma suyu girişi
86	amonyak gazlaştırıcı sıvı amonyak girişi
87	amonyak gazlaştırıcı sıvı amonyak çıkışı (yardımcı amonyak gazlaştırıcı sıvı amonyak girişi)
88	yardımcı amonyak evaporatoru, %80 AN buharı girişi
89	yardımcı amonyak evaporatoru, %80 AN buharı çıkışı
90	Amonyak gazlaştırıcı soğutma suyu çıkışı

No	Ekipman Adı
91	I.kademe kondensatı absordiyon kolonuna girişi
92	I.kademe yardımcı kondenser, kondensat çıkışı
93	I.kademe sonu %94 AN pompası
94	I. Kademe birincil kondensere ait kondensat çıkışı
95	I. Kademe birincil kondensere ait kondensat tankı
96	I.kademe birincil kondenser kondensat çıkışı
97	II.kademe buhar separatörü buhar çıkışı
98	II.kademe buhar separatörü
99	II.kademe buharlaştıcı buhar girişi
100	II. Kademe buhar kondens çıkışı
101	II.kademe buhar kondenseri
102	II.kdeme buhar separatörü %)97 AN çıkışı
103	II.kademe %97 AN çözelti bekletme tankı
104	%97 AN çözeltisi
105	%97 AN çözeltisi için kireç tozu basma hattı
106	I. kademe kireç tozu hattı
107	II.kademe kireç tozu basma hattı
108	III.kademe kireç tozu basma hattı
109	kireç tozu stok bunkeri
110	%94 AN çözeltisi
111	proses su izleme noktasına gidiş
112	proses su izleme noktasındn dönüş
113	prill kulesi baca gazı çıkış
114	pril kovası temizleme haznesi
115	AN karıştırma tankı havalandırma fanı
116	prillendiirilecek %97 AN çözeltisi
117	%97 AN ısıtma esanjörü %97 AN çıkışı
118	%97 AN soğuk çözelti çıkış hattı
119	ısıtma eşanjörü pompası
120	ısıtma eşanjörüne pompalama hattı
121	ısıtma eşanjörü
122	ısıtma eşanjörü buhar girişi
123	ısıtm eşanjörü buhar çıkışı
124	proses suyu takip birimine
125	prillendirme
126	akışkan yataklı soğutucu çıkışı siklon ve fan
127	akışkan yataklı soğutucu fan emilen ince AN tozları
128	akışkan yataklı soğutucu ince AN partikül fanı
129	atmosfere atılan akışkan yataklı soğutucu ince AN partikülleri
130	toz ayırıcı siklon
131	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen I. Kademe konveyor
132	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen II. Kademe konveyor
133	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen III. Kademe konveyor
134	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen elevator sistemi
135	toz ayırıcı sklondan ayrılan tozları % 94 AN tankına besleyen bant konveyor

No	Ekipman Adı
136	akışkan yataklı soğutucu çıkışı prillendirilmiş %97 AN elevatörü
137	AN yüzeyi için kaplama yağı karışımı
138	AN yüzeyi için kaplama yağı tankı
139	kaplama yağı hammadde
140	kaplama yağı hammadde
141	kaplama yağı hazırlama/karıştırma tankı
142	hazırlanan kaplama yağını prosese basan pompa
143	kaplama yağı tamburuna kaplama yağını basan pnömatik istem
144	kaplama yağının kaplama sistemine giriş noktası
145	kaplama yağı tamburu
146	proseste geri dönüştürülemeyen kayıp AN partikülleri
147	kaplanmak üzere kaplama yağı tamburuna beslenen % 97 AN
148	kaplama yağı le kaplanmış %97 AN
149	depolama oncesibant sistemi
150	depolama isstemine trasferi sağlayan motor sistemi
151	depo
152	II.kademe buharlaştırmaya ısıtma buharı sağlayan buhar merkezi
153	II.kademe buharlaştırma buhar saturatörü
154	Satüratorde bulunan çürük buhar
155	pril kulesi skrayper sistemi
156	prillendirilen AN'ı akışkan yataklı soğutucuya taşıyan bant sistemi
157	akışkan yatak öncesi bant elevatör
158	akışkan yatak öncesi bant elevatör girişi
159	akışkan yatklı soğutucu fan gücü etkisiyle emilen cok ince AN tozları
160	akışkan yatklı soğutucu fan gücü etkisiyle emilen cok ince AN tozları
161	akışkan yataklı soğutucu
162	akışkan yataklı soğutucu çıkışı
163	akışkan yataklı soğutucudan kaplama yağı tamuurna transferi sağlayan bant elevatör girişi
164	final AN ürünün sıcaklık açısından hazırlanmasını sağlayan evaporatöre buhar sağlayan buhar saturatörü
165	final AN ürünün sıcaklık açısından hazırlanmasını sağlayan evaporatöre buhar sağlayan buhar saturatörü kazan besi suyu girişi
166	buhar satüratörü buhar girişi
167	buhar satüratörü çürük buhar çıkışı
168	akışkan yataklı soğutucuda soğutucu etkiyi sağlayan fan sistemi
169	akışkan yataklı soğutucuda soğutucu etkiyi sağlayan fan kompresörü
170	akışkan yataklı soğutucuda soğutucu etkiyi sağlayan fan kompresör filtresi
171	silisik asit ilavesi
172	sodyum silikat

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Ahmet Ozan GEZERMAN
Doğum Tarihi ve Yeri	:03.07.1978 , Mersin
Yabancı Dili	:İngilizce
E-posta	:ahmet_ozan@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Ünivestitesi	2008
Lisans	Kimya Mühendisliği	Cumhuriyet Üniversitesi	2000
Lise	Fen Bilimleri	Salim Yılmaz Lisesi	1995

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2010	Toros Tarım A.Ş.	Kimya Mühendisi
2005	Kale Endüstri Holding	Kimya Mühendisi
2002	Erim Tekstil A.Ş.	Kimya Mühendisi

YAYINLARI

Makale

1. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2015).”Effects of Sodium Silicate, Calcium Carbonate, and Silicic Acid on Ammonium Nitrate Degradation and Analytical Investigations of the Degradation Process on An Industrial Scale”, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 21: 359-367.

2. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2014). “Effects of Calcium Lignosulfonate and Silicic Acid on Ammonium Nitrate Degradation”, Journal of Chemistry, 1: 1-6.

3. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2016). “Best Available Techniques in the Fertilizer Production Industry: A Review”, European Journal of Chemistry ,7: 243-247.

4. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2012). “Use of Uniform- Sized Balls to Improve the Manufacturing of $CaCO_3$ in Ball Mills”, International Journal of Modern Engineering Sciences, 1: 116-124.

5. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2011). “New Approach for Obtaining Uniform-Sized Granules by Prilling Process”, Chemical Engineering Journal, 40: 5225-5228.

6. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2012).”Effects of Nitrogenous Fertilizer Filling Material Particle Sizes on Fertilizer Particles”, International Journal of Modern Chemistry, 3: 108-113.

7. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2011). “A New Approach to Cooling and Prilling During Fertilizer Manufacture”, International Journal of Chemistry, 3: 158- 168.

8. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D., (2011).”Caking and Degradation Problem on Nitrogenous Fertilisers and Alternative Solution Processes”, International Journal of Chemistry, 3:123-133.

Kitap

1. Gezerman, A.O. ve Çorbacıoğlu, B.D (2014).”Effects of Fertilizer Compositions Containing Calcium Lignosulfonate and Silicic Acid as an Alternative to Organic Fertilizer to Caking and Degradation, Studium Press LLC, First Edition, Pennsylvania.