

Fosfat Kimyası, Kullanılış Alanları ve Süperfosfat

Erol BERKER*

Giriş

Hernekadar fosfat doğada geniş miktarda mevcut isede oksijene olan büyük ilgisinden dolayı asla serbest halde bulunmaz, bileşik halde bulunur.

Yeryüzünde yaşayan bütün canlıların hava, su ve besin maddelerini mutlak suretle ihtiyaçları vardır. Toprak üzerinde yaşayan bitkilerin, toprağa kök salarak tutunabilmesinden büyüyüp gelişmeğe ve ürün verebilmesine kadar, topraktaki besin maddelerinden faydalanmaları icab eder ki, bu besin maddelerinin en önemlisi fosfor ve fosforlu bileşiklerdir. Ancak şurası muhakkaktır ki : Topraktan bitkilerin tükettiği besin maddeleri tekrar toprağa verilmezse, seneler sonra bu topraklar fakirleşmeğe, çoraklaşmağa mahkum olur ve ne ticcede de üzerinde yaşayan bitkilerin beslenemez ve ürün veremez hale gelirler. İşte fosforlu gübreler, yani süperfosfat, bu mahsuru ortadan kaldırmak için kullanılır.

Fosfat kimyası

Kimyada fosfatlar, fosforik asitin tuzu veya esterleri olup ya madeni ve organik kökenlidirler veya sanayii ürünüdürler. Madeni fosfatlar, kaya fosfatlarından elde edilir. Bunun için kayalar önce karbondioksit yüklü sıcak sularla eritilirler, sonra fosfat çeşitli yollarla çökeltilir.....

Organik menşeli fosfatlar ise şöyle meydana gelirler : Bitkiler, ilk kayalardan oluşan topraklardaki fosforu tüketirler. Bu nebatları

yiyecek ve fosforu deniz suyundan temin eder. suda yaşayan hayvanlar, fosforu vücutlarında depo ederler. Bu canlıların ise biriktirmiş oldukları dışkı kadavralarının, organik maddelerin çürüyerek yok olması sonucu büyük fosfat yatakları teşekkül eder. İşte bu tip yataklar, organik menşeli fosfat yataklarıdır.

Tabii fosfatların değişikliğe uğramasından meydana gelen amonyum fosfat ile demirin deformasyonundan meydana gelen fosfatlar ise sinai fosfatlardır.

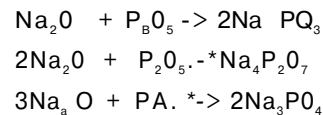
Bileşimlerinde fosfat kökü bulunan bileşiklere fosfat denildiği malumdur. 3 çeşit fosforik asit, 3 çeşit fosfat kökü meydana getirir. Bunlar sıra ile :

1. (P₀₃) = Meta fosfat
2. (PiA) = Piro fosfat
3. (P₀₄) = Orto fosfat.

Bunlardan meydana gelen tuzlar ise :

- a). NaPO₃ = Sodyum meta fosfat
- b). Na₄P₂O₇ = Sodyum piro fosfat
- c). Na₃P₀₄ = Sodyum orto fosfattır.

Fosfatlar, fosfor pentoksit ile (P₂O₅) metal oksitlerin ya da hidroksitlerin birleşmesiyle oluşabilirler. Metal, metal oksit veya hidroksitler, uygun asitlerle birleşirse yine fosfatlar meydana gelir.



* Jeolog, M.T.A. Enstitüsü - Ankara.

Fosfatlar içerisinde en önemlisi orto fosfatlardır. Bunlar H_3PO_4 formülüyle gösterilen fosforik asitin tuzlarıdır. Ancak orto fosforik asit 3 değerli bir asit olduğu için, 3 cins fosfat oluşabilir. Şöyleki :

1. $NaOH + H_3PO_4 \rightarrow H_2O + NaH_2PO_4$
Mono sodyum fosfat
2. $NaOH + NaH_2PO_4 \rightarrow H_2O + Na_2HPO_4$
S i sodyum fosfat
3. $NaOH + Na_2HPO_4 \rightarrow H_2O + Na_3PO_4$
Trisodyum fosfat

Doğada yalnız PO_4^{3-} iyonu taşıyan tersiyer fosfatlar veya bunların türevleri bulunur. Bunlar Mg, Ca gibi 2 değerli (Ca, Mg) metallerinin yapmış olduğu basit veya bileşik tuzlardır. Kuzey Afrika'da bulunan fosforit bir trikalsiyum fosfattır ve $Ca_5(PO_4)_3Cl$ veya $Ca_5(PO_4)_3F$ şeklinde gösterilebilir. Tabiatta bulunan bir başka fosfat. Guano adını alan kuş dışıklarının binlerce sene birikmiş ve bozunmuş yığınlarıdır. Buna bazı Büyük Okyanus adalarında rastlanır. Bileşimi fosforite yakındır.

Fosfat kayacı terimi (deyimi) çok genel bir terimdir. Daha çok ticarî fosfor cevherleri için kullanılır. Bunun katı bir kimyasal kompozisyonu yoktur, ancak genel olarak apatit gurubundaki fosfor minerallerini ihtiva eder. Fosfat kayalarının çoğundaki fosfor mineralleri, apatit gurubu içinde toplanır ve $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ formülü ile temsil edilirler. (F, Cl, OH) köklerinin hepsi Flor, Klor veya Hidroksil iyonundan ibaret olabilir. $(PO_4)^{3-}$ kökünün yerini kısmen küçük miktarlarda da olsa VO_4 , AsO_4 , SO_4 veya CO_3 alabilir. Yine kalsiyumun yerini ufak miktarlarda da olsa bir çok elementler alabilir. Magnezyum, manganez, stronsiyum, kurşun, sodyum, uranyum, seryum ve itriyum gibi. Saf olmayan bileşikler demir (limonit gibi), kil, alüminyum florür, silis (kuvars) ve kumtaş» ihtiva eder.

Fosfat kayaları nodüler fosfatlar, rezüdel fösfatik kalkerler, fosfat damarları, konsolide veya unkonsofide fösfatik sedimanlar halinde teşekkül ederler. En çok bilinen apatit mineralleri Flor=Apatitdir ki yeryüzünde geniş bii dağılıma sahiptirler. Nispeten küçük

minera! yatakları, diğer yabancı maddelerle karışmamış halde olanları ise, fosfat kayaları olarak sınıflandırılır. Bunlarda dünyanın her yerinde geniş çapta yayılmışlardır (Rusya'da olduğu gibi).

Fosfatın kullanılış alanları :

Dünya üzerinde birçok kullanma alanı mevcut olan ve gün geçtikçe ehemmiyeti biraz daha artan fosfatın başlıca kullanıldığı sahalar: Gübre sanayii (% 90) ve kimya sanayii (% 10) dur. Fosfatın gübre sanayiinde kullanılışının % 60 mı süperfosfat, % 10 unu fosforik asit ve % 10 unu ise komple/ gübrelerin kullanışı teşkil eder.

Fosforun elementer durumu ve kombine şekli, gerek zirai ve gerekse endüstri sahalarındaki kullanılışında oldukça farklıdır. Hernekadar gübre haricindeki kullanılışı da mühim ve talepler her gün daha da artmakta ise de, bugün için fosfatın endüstriyel değeri bunun gübrelerde kullanılma ihtiyacına bağlıdır. Gübre sanayiinde en büyük talep, Triple veya konsantre süperfosfat içindir. Bunun haricinde, amonyumlu fosfat, Amonyum sülfat fosfat, Mono ve! diamonyum fosfat, Amonyumlu süperfosfat, Magnezyum Amonyum fosfat, Kalsiyum Meta fosfat ve Kalsine fosfat kayacı gibi diğer fösfatik gübre materyallerine olan ihtiyaçta her gün biraz daha artmaktadır.

Fosforun kimya endüstrisinde en geniş kullanılma sahasını deterjanlar teşkil eder. Bunlarda bilhassa sodyum - tripolfosfat, tetrasodyumpirofosfat ve sodyummetafosfat'tır. Ayrıca monokalsik ve monosodik fosfatlar backing powder imalatında; Di ve trisodikfosfatlar suların tatlılaştırılmasında; Sodyum metafosfatlar sondaj çamurlarının inceltilmesinde kullanılır. Keza metal satırlarındaki erimez fosfat tuzlarının etrafında koruyucu bir tabaka meydana getirmede metal satırlarını cilalama ve parlatırında, fosforik asit banyolarında elektro cilalamada ve değişik satırlan bir Nikel - Fosfat alaşımı ile kimyasal kaplamada (Demir, çelik vs.) kullanılır.

Fosfor hayvanların ve kümes hayvanlarının beslenmesinde de önemli çapta kullanılır. Çünkü hayvanların gıdasızlığı, doğrudan doğ-

rüya onların beslenmesi için gereken düşük fosfor muhtevası noksanlığından ileri gelir. Bu gayeler için kullanım, ortalama % 3 oranındadır. Diğer gayeler için kullanım yaklaşık olarak % 10 civarındadır. Bunlar arasında : İri fare zehirleri imali, hafif alkollü içkiler, kibritler, diş macunu, dişçilik maddeleri, plâstikler ve traş kremleri imalinde, barutların fırında pişirilmesinde, Bone porselen imalâtında, su yumuşatıcıları, tekstil boyaları, cam imalinde, haşerelerin imhasında, fotoğraf filimleri ve kimyevî maddeler imalâtında, petrol rafinerisinde, ipek fabrikalarında ve şeker sanayiinde de kullanılır. Keza, askeri maksatlar için ve tetra etil piro fosfat gibi (TEPP) sinir bozucu zehirli gazların imalinde de kullanılmaktadır.

Nebati gübre elementi olanak fosforun yerini tutan bir diğer madde yoktur. Mamafih çelik imalâtında istihsal edilen fosfatlı gübre, büyük fosfat kayacı yataklarına sahip olmayan ülkeler için önemli bir zirai fosfor kaynağıdır. Keza kemik tozları ve Guano'lar da fosfor muhteviyatları sebebiyle kullanılmaktadırlar.

Fosforlu bileşiklerin, en önemli kullanıma sahası gübre yapımıdır. Bunun haricinde yiyeceklerde, sentetik deterjanlarda-ve yangın söndürme aletleri bileşiminde de kullanılır. Bunların yerini 'oda külü, boraks, sabunlar ve diğer bileşikler alabilir. Bunlar basit gübre olmayan ürünler olarak, fosfatlı sentetik deterjanlar yerine kullanılabilir. Buna benzer olarak şap, pişirme fırınlarında toz haline getirmede bir maya olarak mono kalsiyum fosfat mono hidrat yerine kullanılır.

Fosforlu gübreler Ve elde edilişleri :

Primer - normal (Simple) süperfosfat :

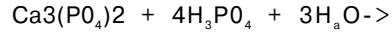
Bilindiği üzere süperfosfat; tabii fosfatların, Sü'firik asit (H_2SO_4) ile reaksiyonu sonucu elde edilen ve içinde % 14-20 oranında su ve sitratta çözünür fosfor pentoksit (P_2O_5) ihtiva eden kimyasal gübreye denilmektedir. Bunun ihtiva ettiği suda ve sitratta eriyen % P_2O_5 göre, türleri bulunmaktadır. Bünyesinde kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) olduğundan, primer kalsiyum fosfat oranı süperfosfatta pek yüksek değildir.

Triple süperfosfat :

Triple süperfosfat, tabii fosfatların fosforik asit ile (H_3PO_4) reaksiyonu sonucunda elde edilen ve içindeki suda ve sitrattaki çözünür fosfor pentoksit (PaOs) miktarı, % 43-50 oranında olan kimyasal gübreye denir. Triple süperfosfat toz ve taneli (granule) hallerinde bulunur ve fosfata fosforik asit etki ettirilmeyle meydana gelir.

Normal süperfosfatla, Triple süperfosfatın yapıları aynıdır. Aralarındaki başlıca fark: Triple süperfosfatın, Primer kalsiyum fosfatın tamamını ihtiva etmesi ve % P_2O_5 oranının, yaklaşık olarak primerden 3 misli daha fazla olmasıdır.

Tersiyer kalsiyum fosfat, $Ca_3(P_2O_7)_2$, suda ve sitratta erimediğinden bitkiler tarafından assimile edilemez. Bunların suda eriyebilen bir bileşik haline getirilmesi için, zengin fosforitler, fosforik asit ile (H_3PO_4) reaksiyona sokulurlar. Şöyleki :



$3CaH_4(P_2O_7)_2 \cdot H_2O$ (Primer Kademe) Ancak tri kalsiyum fosfat tabiatla saf halde bulunmaz, kalsiyum fluorür $Ca_3(P_2O_7)_2 \cdot CaF_2$ veya kalsiyum klorür $Ca_3(P_2O_7)_2 \cdot CaCl_2$ halinde bulunur. Ayrıca içerisinde Alüminyum oksit, Silis, Karbonat, Sülfat, kriyolit (Cryolite) = Na_3AlF_6 , az miktarda Sodyum, Potasyum, Titan, Çinko, Bakır, Magnezyum, Krom, Vanadium ve Uranyum mevcut olduğundan, yukarıda yazılı esas fonksiyon yanında bu yüzden birçok yan reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Yan reaksiyonlardan teşekkül eden CO_2 , HCl, HF ve H_2S gibi korozif (Corrosive = Çürütücü, aşındırıcı, yıkıcı) gazların meydana gelişi asit sarfiyatına büyük ölçüde tesir eder. Ayrıca yukarıda teşekkül eden esas reaksiyon yanında çoğu zaman aşağıdaki reaksiyonda husule gelirken bu arzu edilmeyen bir reaksiyondur.

$Ca_3(P_2O_7)_2 + H_3PO_4 \rightarrow 3CaHPO_4$ (Sekonder kademesi). Bu reaksiyonda görüldüğü gibi 1 mol fosforik asit ile, 1 mol fosforitin reaksiyona girmesi neticesi sekonder kademesinde kalınmaktadır. Bu nedenle fosforitin toz haline getirilerek reaksiyon hızının art-

tirilmesi icap eder. Netice olarak denilebilir ki : Suni gübre yapımında reaksiyon hızına tesir eden bütün faktörlerin etüd edilmesi icap eder.

Görülüyorki süperfosfat imalâtında H_2SO_4 ve H_3PO_4 esas iki başlangıç maddeleridir. Halen dış ülkelerden alınan fosforik asitte, asit oranffın % 72-80 arasında olması ve ihtiva ettiği P_2O_5 oranının % 50 den aşağıya düşmemesi istenmektedir. Zira yüzdesi yüksek asitlerle yapılan ameliyeler, düşük yüzdeli asitlerle yapılan ameliyelerden çok daha fazla faydalar sağlamaktadır.

Fosfatta, P_2O_5 oranı yüksek olsa dahi (% 32-33) direkt olarak kullanmak imkânı yoktur. Çünkü P_2O_5 yüzdesi yüksek olmasına rağmen, bunun suda çözünürlüğü çok azdır. Suda çözünmeyen fosfat ise toprakta bitkiler tarafından assimile edilememektedir. Bu nedendirki fosfat, H_2SO_4 veya H_3PO_4 kullanılarak suda çözünür hale getirilmekte ve neticede de suda çözünür P_2O_5 oranı % 43-50 ye yükseltilmektedir.

Triple süperfosfat, basit süperfosfata oranla daha fazla suda çözünme kabiliyetine haiz olduğundan, daha çok tercih edilmektedir.

Sonuç :

Süperfosfatın bu denli ehemmiyet arz ettiği zirai bir ülke olan Türkiye'de, çok cüzi

sayılabilecek derecede süperfosfat fabrikaları mevcuttur. Bunlar : Kocaeli - Yarımca, Hatay - Iskenderun, Mersin, Bandırma, Elazığ ve Samsun'da bulunmaktadır. Bunların bir kısmı faaliyette »diğerleri ise faaliyete geçmek üzeredir. Ayrıca Karabük-Demir Çelik tesislerinde de H_2SO_4 ile süperfosfat imal edilmektedir. Ne varki, Türkiye'nin yıllık süperfosfat ihtiyacı, faaliyette bulunan fabrika? larımızın mevcut kapasiteleri ile mukayese edildiğinde, Türkiye'nin ihtiyacına cevap verebilecek imkanlara sahip olmadıklarını ortaya koymaktadır. Bu da her sene milyonlarca dolar döviz kaybına sebebiyet vermektedir.

Netice olarak diyebiliriz ki, Önce, Türkiye'de, mevcut ham fosfat yataklarının değerlendirilmesi yanında yeni fosfat yataklarının da bulunması cihetine gidilmelidir. Buna paralel olarak diğer önemli bir husus da, faaliyette bulunan fabrikalarımızın yeni tesislerle kapasitelerinin arttırılmasına, yeni fabrikalar kurulmasına ve kurulan fabrikaların en kısa zamanda faaliyete geçme imkânlarının araştırılmasına çalışılmalıdır. Bu hususlar gerçekleştirildiği takdirde, randımsız, bilinçsiz ve iptidai şekilde tarım yapılmasının önüne geçilmeli ve iyi bir gübreleme sistemi tatbik edilmelidir.