

ŞEMİKAN FOSFATLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

HALDUN KURAMA

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak hazırlanmıştır.

Danışman:Doç.Dr.Rifat BOZKURT

Anadolu Üniversitesi
Maden Fakültesi

Şubat-1988

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	
ÇİZELGELER DİZİNİ	
GİRİŞ ve AMAÇ	
1. GENEL BİLGİLER	
1.1. Fosfatın tanımı	1
1.2. Fosfat yataklarının sınıflandırılması	1
1.2.1. Magmatik fosfat yatakları	1
1.2.2. Tortul fosfat yatakları	1
1.2.2.1. Primer tortul fosfat yatakları	2
1.2.2.2. Sekonder tortul fosfat yatakları	3
1.3. Fosfat yataklarında bulunan mineraller	4
1.3.1. Magmatik fosfat yataklarında bulunan mineraller	4
1.3.2. Tortul fosfat yataklarında bulunan mineraller.. ..	4
1.4. Dünya fosfat rezervleri ve üretimi	6
1.4.1. Dünya fosfat rezervleri	6
1.4.2. Dünya fosfat üretimi	8
1.5. Türkiye fosfat rezervleri ve üretimi	9
1.5.1. Türkiye fosfat rezervleri	9
1.5.1.1. Mardin Mazıdağı alt bölgesi.....	11
1.5.1.2. Bingöl-Bitlis alt bölgesi	12
1.5.1.3. Aşağı fırat bölgesi	12
1.5.2. Türkiye fosfat üretimi	13

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
1.6. Fosfatın değerlendirilmesi ve kullanım alanı	14
1.6.1. Fosfatın değerlendirilmesi	14
1.6.1.1. Elementer fosfor	14
1.6.1.2. Fosfatlı gübreler	14
1.6.1.3. Fosforik asit	15
1.6.1.4. Endüstride kullanılan fosfat tuzları ...	15
1.6.2. Kullanım alanları	15
1.7. Fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi	19
1.7.1. Magmatik kökenli fosfat cevherlerinin zenginleş- tirilmesi	19
1.7.2. Tortul kökenli fosfat cevherlerinin zenginleşti- rilmesi	20
1.7.2.1. Silikat ganglı cevherlerin zenginleşti- rilmesi	20
1.7.2.2. Karbonatça zengin gang içeren cevherlerin zenginleştirilmesi	21
1.7.2.3. Karışık gang içeren fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi	25
1.8. Fosfat konsantrisinde aranan özellikler	26
2. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN NUMUNENİN TANIMI	27
2.1. Numunenin petrografik etüdü	27
3. NUMUNENİN CEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ	32
3.1. Numunenin kimyasal analizi	32
3.2. Tane serbestleşme etüdü	32
3.3. Kırma eleme deneyleri	33

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4. Zenginleştirme çalışmaları	33
3.4.1. Kalsinasyon deneyleri	37
3.4.2. Öğütme deneyleri	39
3.4.3. Flotasyon deneyleri	39
3.4.3.1. Kalsinasyon sonrası silikat flotasyon deneyleri	39
3.4.3.2. Karbonat - silikat flotasyon deneyleri	54
3.5. Sonuçlar	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Önemli fosfat kayacı rezervlerinin dünya dağılımı	6
1.2. Dünya fosfatlı gübre üretimi	17
1.3. Karbonatlı gangın flotasyonu	22
1.4. Karbonatlı gangın yüzdürüldüğü flotasyon akım şeması	24
1.5. Karbonat flotasyonu akım şeması	24
3.1. Köhali kırıcı çıkışı ürününün kümülatif elek altı eğrisi..	35
3.2. Uygulama I	36
3.3. Uygulama II	36
3.4. Öğütme deneyine ait kümülatif elek altı eğrisi	45
3.5. Öğütme deneyine ait kümülatif elek altı eğrisi (-2mm).....	46
3.6. Öğütme deneyine ait kümülatif elek altı eğrisi (konili kırıcı ürünü -5mm)	47
3.7. Fosfat konsantresinde P_2O_5 tenör ve veriminin Koko Amin Asetat miktarına göre değişimi	48
3.8. Fosfat konsantresinde P_2O_5 tenör ve veriminin Pülpteki oranına göre değişimi	50
3.9. Fosfat konsantresinde PH değerine bağlı olarak değişimi....	52
3.10. Fosfat konsantresinde P_2O_5 tenör ve veriminin sodyum oleat miktarına göre değişimi	56
3.11. Fosfat konsantresinde P_2O_5 tenör ve veriminin pülpteki katı oranına göre değişimi	57
3.12. Fosfat konsantresinde P_2O_5 tenör ve veriminin PH değerine göre değişimi	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge

1.1. Ülke gruplarına göre rezerv dağılımı	7
1.2. Ülkelere göre rezerv dağılımı	7
1.3. Fosfat kayacının dünya üretimi	8
1.4. Türkiye fosfat yatakları ve rezervleri	10
1.5. 1986 yılı için önerilen üretim miktarı	13
1.6. Bölgelere göre fosfatlı gübre üretimi	16
1.7. Ürün başına fosfatlı gübre üretimi	16
1.8. Dünya gübre talebi, 10^6 ton besin	17
1.9. Fosfat üretim miktarlarına bağlı olarak fosforik asit üretimi	18
1.10. Cevher tiplerine göre zenginleştirme metodları	23
3.1. Tüvenan numunenin kimyasal analizi	32
3.2. Tüvenan cevherin serbestleşme derecesi	33
3.3. Konili kırıcı çıkışı ürünün elek analizi	34
3.4. Konili kırıcı ürünün elek analizi sonucu	34
3.5. Kalsinasyon sonucu % P_2O_5 , SiO_2 , CaO tenörleri ve dağı. .	35
3.6. 0.150 mm altında öğütülen cevherin tenör ve dağılımı (kalsinasyon sonrası)	41
3.7. 0.150 mm altında öğütülen cevherin tenör ve dağılımı (-2mm)	42
3.8. 0.150 mm altında öğütülen cevherin tenör ve dağılımı (-5mm)	42
3.9. 0.150 mm altında öğütülen cevherin elek analizi sonucu (kalsinasyon sonrası)	43
3.10. 0.150 mm altında öğütülen cevherin elek analizi sonucu (-2 mm)	43
3.11. 0.150 mm altında öğütülen cevherin elek analizi sonucu (-5 mm)	44
3.12. Kollektör miktarının etkisinin incelendiği deneyler	48
3.13. Pulpte katı oranının etkisinin incelendiği deneyler	49
3.14. PH değerinin etkisinin incelendiği deneyler	51
3.15. En iyi şartlar ve sonucun alındığı deney	53

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.16. Sodyum oleat miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deneyler	56
3.17. Pulpta katı oranının flotasyona etkisinin incelendiği deneyler	57
3.18. PH değerinin flotasyona etkisinin incelendiği deneyler.	58
3.19. Karbonat flotasyonu sonucu elde edilen en iyi sonuç....	59
3.20. Silikat flotasyon sonucu elde edilen en iyi sonuç	60
3.21. Karbonat flotasyonunda elde edilen en iyi değer	61
3.22. Silikat flotasyonunda elde edilen en iyi değer	62

ÖZET

Mazıdağı Şemikan fosfat cevherleri günümüzde ETİBANK'ın çalışmalarının odak noktasıdır. Karataş bölgesinden temsili olarak alınan örneğin petrografik incelenmesinde, numunenin kalsit ve kuvarstan oluşan çimento maddesi içinde kollofonit ve dahlit minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Numunenin ortalama tenörü %9.65 P_2O_5 dir.

Bu çalışmada düşük P_2O_5 tenörünün, endüstriyel kullanım için yeterli değere yükseltilebilmesi olanağı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, iri boyutta kalsinasyon ve kalsinasyon sonrası silikat flotasyonunun uygulanabilirliği denenmiştir. Denemeler sonucunda %22.79 P_2O_5 tenörlü fosfat konsantresi %8004 verimle elde edilmiştir. İnce boyutta ise öğütme işlemini takiben karbonat-silikat flotasyonu uygulanmış %20.63 P_2O_5 tenörlü konsantreler %90.00 verimle elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda % 30 P_2O_5 lik konsantre tenörüne ulaşılamamıştır. Ancak bu sonuçlar bir ön zenginleştirme için yeterli sayılabilir.

SUMMARY

Petrographic examination of representative sample, of Mazıdağı Semikan phosphate ores shows that it consists of colophanite and dahlite minerals which take place in cement material consisting of calcite and quartz. The average grade of the sample was determined to be P_2O_5 %9.65

In this study the possibility of enrichment of low grade phosphate ore was investigated for industrial usage.

Applicability of silicate flotation after calcination has been experimented for coarser size fraction. The results of the experiments show that phosphate concentrate containing P_2O_5 %22.79 were produced with the recovery of %80.04

The application of carbonate-silicate flotation to the finer sizes resulted in concentrates with grades as high as P_2O_5 %20.63 and recoveries as high as %90.00

Although in both applications a grade of P_2O_5 %30 could not be reached, the experimental results can be good enough for pre-concentration.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımın yönetimini kabul ederek, çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Doç.Dr. Rifat BOZKURT, deneysel çalışmalarım esnasında öneri ve fikirlerinden yararlandığım Sayın hocam Yrd.Doç.Dr.Hüseyin ÖZDAĞ'a teşekkür ederim.

Kimyasal analizlerin yapılmasında yardımcı olan Kimya Mühendisi, Vedat SEVERCAN ve Yüksek Kimya Mühendisi Selahattin ÖNÇEK'e teşekkür ederim.

GİRİŞ ve AMAÇ

Türkiye'de tüketilen fosfatın tamamına yakın bir bölümü gübre sanayiinde kullanılmaktadır. Türkiye gübre sanayinin 2000 yılı için hammadde talebinin 4 milyon ton/yıl olacağı tahmin edilmektedir. Artan bu ihtiyacı karşılamak için gündemde bulunan tek fosfat projesi % 15- %20 P O tenörlü batı kasrık fosfatlarıdır. 1986 yılı için üretim hedefi 1 milyon ton/yıldır (Yener, 1981). Böyle bir üretimin gerçekleşebilmesi için en önemli sorun yeterli finansmanın temin edilebilmesidir. Bylesine büyük ölçekli bir yatırıma gerekçe sağlanabilmesi için bölgede bulunan fosfat yatak rezervlerinin ve zenginleştirme araştırmalarının yapılması gereklidir.

Çalışmalarımızda gang olarak karbonat ve silikat minerallerini içeren fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi için kalsinasyon, kalsinasyon sonrası silikat flotasyonunun, karbonat-silikat flotasyonunun uygulanabilirliği araştırılmıştır.

I. GENEL BİLGİLER

I.1. Fosfatın Tanımı

Fosfat kayacı terimi, doğal olarak oluşan ve fosfat mineral konsantrasyonu değişik olan, genellikle frankolit ve apatit serileri içerisinde bulunan mineral topluluğunu tarif etmek için kullanılır. Bu tip fosfat yataklanmalarına dünyanın birçok bölgesinde rastlanır. Ancak bunlardan yalnızca bir kaçını yeterli üretim rezervine veya ekonomik rezerve sahiptir.

I.2. Fosfat Yataklarının Sınıflandırılması

Fosfat yatakları mağmatik orijinli yataklar ve tortul orijinli yataklar olmak üzere iki temel grupta toplanmaktadır. Dünya üreticilerinin büyük bir kısmı tortul rezervleri işletirler. Fakat önemli mağmatik apatit yatakları da mevcuttur. Bunlar halen %45 apatit ($\% 17 P_2O_5$) içeren Kola yarımadası (S.S.C.B), Palabora % 25 apatit (Güney Amerika), Breziya'da işletilmektedir.

I.2.1. Mağmatik fosfat yatakları

Ender olarak rastlanırlar ve büyük ekonomik önemleri azdır. Bu yatakların esas unsurunu peğmatitik dayklarda çok görülen apatit teşkil etmektedir. (Lindgren 1933). Bu tür yataklarda tane boyutu genellikle ufaktır ve zenginleştirilmeleri pek çok teknik problemler içerir.

I.2.2. Tortul fosfat yatakları

İşletilmekte olan en büyük yataklar bu türdedir. Fosfatın esasını genellikle kollofanit, dahlit, franklinit vb. mineraller ve organik kalıntılar teşkil etmektedir. Twenhofel teşekkül yeri ve şekline göre bu yatakları primer ve skonder olarak ikiye ayırmıştır. (Twenhofel, 1969).

- Primer Tortul Fosfat Yatakları;
- Tabaka yapılı deniz fosforitleri,
- Fosfatlı nodüller,

Guana yatakları.

- Sekonder Tortul Fosfat Yatakları;
Yıkama sonucu meydana gelen yataklar,
Fosfatlaşmış kayalar,
Dentritik fosfat yatakları.

I.2.2.1. Primer tortul fosfat yatakları

Tabaka Yapılı Deniz Fosforitleri: Bu tür yataklar genellikle Permien, Devonien, Kratase de meydana gelmiştir. Bu yataklarda fosfatın esası apatit grubu minerallerden oluşmaktadır. Bunlar amorf olup Oolitik konkresyonlar halinde veya nodüller halindedir. Bazen Oolitler içinde omurgalı ve omurgasız hayvan kalıntılarına rastlanmakta, bazı fosfatik kabuklarda ise Dahlit görülmektedir. Ayrıca Kalsit, Dolomit, Çört, Markazit, Pirit ve Kuvars deniz fosforitlerinde bulunan diğer meteryali meydana getirirler.

Fosfatlı Nodüller: Çapları bir kaç mm den 6 cm'ye kadar değişebilen, belirli bir şekli olmayan tanelerdir. Nodülün merkezinde fosfatlı bir çekirdek (kabuk, dış parçası, Kaplorit) etrafında ise diğer elemanlar (Kil, Kollofanit) bulunur. Nodüller birbirlerini bir çimento maddesi (Kalker) ile bağlanmış halde bulunurlar. Tenörleri düşüktür. MURRAY'a göre fosfatlı nodüller bilhassa sahil boylarında büyük ve hızlı ısı değişimleriyle deniz organizmalarının geniş çapta yok olması sonucu meydana gelmişlerdir (Twenhofel, 1961).

Guano Yatakları: Primer ve hakiki guano yatakları özellikle deniz kuşlarının, kurak iklim şartlarının hüküm sürdüğü bölgelerde toplanması sonucunda oluşmuşlardır. Bu şartlar en iyi şekilde Ticaret Rüzgarı adı verilen ruzgarların estiği kurak kuşaklarda yüksek olmayan adalarda görülmektedir. (Perunun batı yakasındaki adalar Mint Okyanusu'ndaki Crismas adası, Karaib denizindeki Narassa Adası).

Deniz kuşları çok büyük koloniler halinde bu adalarda toplandıktan, zamanla adanın yüzeyi kuşların dışkıları ile ve ölmüş kuşların kalıntıları ile bir tabaka halinde kaplanmakta ve bu tabakaların kalınlıkları 3-8 m. arasında değişmektedir. Bazen 100 m kalınlığa ulaşabilen yataklara da rastlamak mümkündür. Taze guano ince toz halinde çeşitli organik maddeleri içeren bir karışımdır. İçerisinde

Fosfatlar, Nitratlar, Kalsiyum Karbonat, Amonyak ve diğer maddeler bulunmaktadır. Yüksek ısı ve ani yağmurlar yardımıyla guanolarda dibe doğru yavaş bir bozulma meydana gelmekte ve bunun sonucu uçucu eriyebilir maddeler atılmaktadır. Bu arada amonyak kaybı guano yatağının sertleşmesini sağlamakta bu işlemler sırasında kütlelerin çatlaklarında Hidrofosfatlar, Nitratlar, Oksalatlar vb. guano yataklarının karakteristik minerallerini meydana getirmektedir.

1.2.2.2. Sekonder fosfat yatakları

Yıkama Sonucu Meydana Gelen Fosfat Yatakları: Nispeten kurak olmayan guano adalarında yağmur suları guanolardan süzülerek aşağıya doğru inerlerken bakterilerin Fermantasyonuna da etki etmektedirler. Bu arada; guanolar içerisindeki çeşitli maddeler değişik oranlarda çözünmekte, Nitratlar, Oksalatlar, Karbonatlar ve Amonyum Fosfatlar, Kalsiyum Fosfata nazaran daha çabuk çözünerek solisyon haline geçmektedirler. Zamanla diğer maddelerin çözünmesi sonucu kütlelerin Kalsiyum Fosfat içeriği artmakta ve orijinal guanolardan daha zengin sekonder fosfat yatağı meydana gelmektedir. Java denizindeki Nawrul adasındaki yataklar bu tipe örnek olarak verilebilir.

Fosfatlaşmış Kayaçlar: Çeşitli kayaçlar uygun şartlar altında çatlak ve gözeneklerden geçen fosforik asitli sular tarafından fosfatlaştırılmaktadır. Bu tür yataklar genellikle guano adalarında ve tropiklerde görülmektedir. Ayrıca marn ve tebeşir yataklarda dağınık halde fosfatlı meteryal içermektedir. Bünyelerinde genellikle rastlanan apatit grubu minerallerin dışında vivianit, alüminyum ve demir fosfatlarda bulunmaktadır. Örneğin; Florida Calorina (A.B.D).

Detritik Fosfat Yatakları: Fosfat yataklarında diğer bütün kayaçlar gibi dağılıp parçalandıktan sonra çeşitli yollarla başka yerlere taşınmaktadır. Bu yolla meydana gelen, fosfatik parçaları içeren ve nadir rastlanan yataklara Detritik Fosfat Yatakları adı verilmektedir. Florida (A.B.D) da bu tür yataklar görülmektedir.

I.3. Fosfat Yataklarında Bulunan Mineraller

I.3. Fosfat Yataklarında Bulunan Mineraller

Yapılarında fosfat içeren 200'e yakın mineral bulunduğu halde fosfat yatağı oluşturabilen minerallerin sayısı oldukça azdır. Fosfat yataklarında bulunan mineraller oluşum şartlarına göre iki şekilde sınıflandırılmaktadır.

I.3.1. Magmatik fosfat yataklarında bulunan mineraller

a) Fosfat mineralleri:

Magmatik kökenli apatit yataklarının temel minerali makrokristalli apatittir. Ve genellikle Flourapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) olarak bulunur.

b) Gang mineralleri:

Magmatik apatit yatakları genellikle gang olarak Kalsit, Dolomit, Flogopit, Vermikulit, Titan mineralleri, Barit, Piroklor, Biyotit minerallerini içerirler.

I.3.2. Tortul fosfat yataklarında bulunan mineraller

a) Fosfat mineralleri:

Ana mineralleri, mikrokristalli olarak Frankolit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)\text{H}_2\text{O}$), kriptokristal boyutunda ise Klorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), Hidroksilapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)

b) Gang mineralleri:

Tortul karbonatlı fosfat cevherlerinde ana gang olarak oluşum koşullarına göre değişen miktarlarda Kalker, Killikalker, Dolomit, Sileks, Jips, Ankerit, Pirit bulunur.

Apatit Mineralleri:

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, Hekzagonal sistemde kristalleşmiş m(1010) prizmaları kısa veya aksine C ekseni doğrultusunda çok uzamış, bazen asiküler kristaller halinde bulunurlar. Sertliği 5 olup midye kabuğu ve konkoidal görünümünde zayıf dilinimlidir. Yeşil, beyaz, sarı, mavi, kahverengi renklerde bulunur. Apatit grubu mineralleri genellikle magmatik orijinli yataklarda bazen de tortul ve metemarfik

Apatit grubu mineralleri genellikle magmatik orijinli yataklarda bazen de tortul ve metamorfik yataklarda görülmektedir (Deer, Howie-Russman, 1966).

Apatit Mineralleri

Florapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Klorapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hidroksilapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Karbonatapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)\text{H}_2\text{O}$

Fosfatik kayalarda bulunan kriptokristalin Apatitler;

Florapatit

Klorian;	; Klor-Fluorapatit	F	Cl	OH
Hidroksilapatit	; Hidroksil-Fluorapatit (Frankolit)			
Manganöan	; Mangan-Fluorapatit			
Strontian	; Stronsiyum Fluorapatit			

Hidroksilapatit

Fluorian	; Fluor-Hidroksilapatit
Klorian	; Klor-Hidroksilapatit
Manganöan	; Mangan-Hidroksilapatit
Karbonatian	; Karbonat-Hidroksilapatit (kollofanit)

Kollofanit

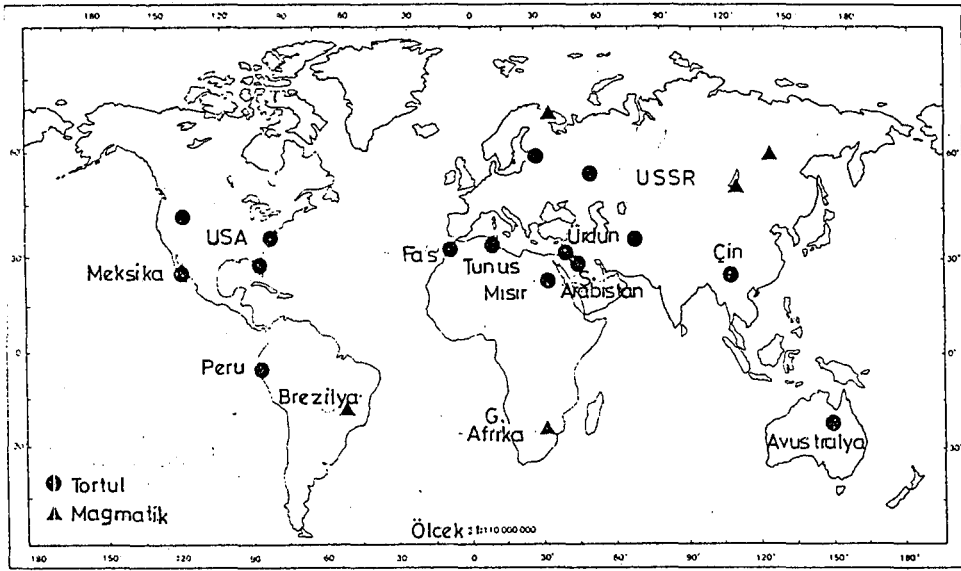
Hidroksilapatit grubundandır. Kimyasal bileşimi $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{F}, \text{O})(\text{H}_2\text{O})$ olup grimsi, beyaz, yeşilimsi veya kahverengi renklerde camsıdan reçineye kadar değişen parlaklıklar gösterir. Yoğunluğu 2.9 dur. K

Kollofanit Tortul Fosfat Yataklarının en önemli mineralidir. Genellikle diş yapısındaki Dahlit ($\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_4\text{CaCO}_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) ve Frankolit (karbonat-Fluorapatit) ile birlikte bulunur. Mc Conell'e göre mineral içindeki Flor miktarı % 1 den küçük olursa Dahlit %1 den büyük olursa Frankolit adını alır (Sağiroğlu Çoğulu, 1972).

I.4. Dünya Fosfat Rezervleri ve Üretimi

I.4.1. Dünya fosfat rezervleri

Fosfat kayacı dünyada hem coğrafik olarak hem de jeolojik çevreye bağlı olarak yaygın bir şekilde dağılmıştır. Ve bu geniş rezervler uzun yıllar için istenilen talebi karşılamaya yeterlidir (Şekil 1.1). (Notholt ve Highley, 1985).



Şekil 1.1. Önemli fosfat kayacı rezervlerinin dünyadaki dağılımı.

Değişik fiyat projeksiyonları, madencilik ve zenginleştirme teknolojilerindeki değişiklikler, sosyal ve çevresel faktörler gibi hesaplamalarda kullanılan spesifik parametrelerin değişkenliğine bağlı olarak dünya rezervlerinin tahmini oldukça değişkendir. Birçok ülke için kaynak tahminleri ve rezervler, rezervler ve kaynaklar arasındaki teknik farkı dikkate almamıştır. Ve bu durum pazarlanabilir tenörlü fosfat kayacı üretiminin ekonomik ve teknik fizibilitesi hakkında yetersiz data sağlamaktadır. Sonuç olarak, yayınlanan tahminlere bakıldığında tüm dünyadaki fosfat kayacının $200-300 \times 10^9$ tonluk geniş bir aralık değerinde değiştiği görülmektedir (Notholt ve Highley, 1985).

Ülke gruplarına göre dünya rezerv dağılımına bakıldığında rezervlerin %70'nin gelişmekte olan batı ülkelerinde bulunduğu görülmektedir. (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Ülke gruplarına göre rezerv dağılımı

Ülke grupları	Birim ton 10 ⁶	%
Sanayileşmiş batı ülkeleri	11800.0	16.6
Gelişmekte olan ülkeler	49620.0	70.0
Merkezi planlamalı ülkeler	9500	13.6
Dünya Toplamı	70920	100.0

Dünya rezervlerinin ülkelere göre dağılımı ise Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde rezervlerin %82.30'nun A.B.D. S.S.C.B ve Fas'ta toplandığı görülmektedir.

Çizelge 1.2. Ülkelere göre rezerv dağılımı

Ülkeler	10 ⁶ ton	Yüzde
ABD	8500.0	12.00
FAS	41984	59.20
AVUSTRALYA	1500.0	2.10
G.AFRIKA CUM.	1800.0	2.50
SSCB	8000.0	11.30
ÇİN HALK CUM.	800.0	1.10
BREZİLYA	930.0	1.30
TUNUS	980.0	1.40
ÜRDÜN	992.0	1.40
DİĞERLERİ	5524.0	7.70

I.4.2. Dünya fosfat üretimi

Dünyada fosfat kayacı (Alüminyum fosfat üreten senegal dahil) 34 ülkede üretilmektedir (Çizelge13). Ancak toplam dünya üretiminin % 76'sı A.B.D., USSR, Fas, Çin tarafından kargılanmaktadır. Bu dört ülkenin 1985 yılı için yıllık üretimleri toplamı 115000000 ton'dur. % 16 kısım ise çizelgede belirtilen diğer 6 ülke tarafından üretilmektedir. Bu ülkeler içerisinde Ürdün yıllık 6067 ton'luk üretimle en fazla üretime sahiptir.

Dünya fosfat kayacı üretiminde büyük bir kısmı denizel kökenli sedimander yataklardan (% 82) geri kalan kısım ise magmatik (% 15) ve rezidüel (% 3) tip yataklardan üretilmektedir (Nolthof, Highley, 1985).

Çizelge13. Fosfat kayacının dünya üretimi

Ülke	Üretim 10 ³ t	Ortalama P ₂ O ₅ içeriği,%
BREZİLYA	4214	35.5
ÇİN	12000	27.0
İSRAİL	4076	29.5
ÜRDÜN	6067	33.1
FAS	20737	31.9
GÜNEY AFRIKA	2420	36.3
TOGO	2452	36.3
TUNUS	4530	29.1
U.S.A.	49408	30.5
U.S.S.R.	33000	31.1
DİĞERLERİ	10460	21.8-38.5
TOPLAM	150964	31.1

U.S.A uzun yıllardan beri dünyanın en büyük fosfat kayacı üreten ülkelerinden biridir. 1985 yılında satılabilir nitelikli yıllık 49000000 ton'luk bir tonayla toplam dünya üretiminin %73'üne sahiptir. Ülkenin en önemli üretim bölgesi Sentral Floridadır. Ülke toplam üretiminin 4/5 lik bölümünden daha fazlası kuzey

Karolina ile birlikte bu bölgede üretilmektedir. Geri kalan miktar ise ülkenin batısındaki Idaho ve Montano, Tennessee'deki madenlerden karşılanmaktadır.

USSR'de Kola Peninsuladaki Khibiny alkina magmatik kompleksi yerli üretimin temelini oluşturur. Bu bölgenin yıllık üretimi 1985 yılı için 19000000 t olarak belirtilmiştir ki bu miktar toplam USSR üretiminin % 58 lik bölümüne karşılık gelir. Geri kalan miktar ise ülkenin avrupa kısmındaki yataklardan ve Güney Doğu Kazakistan'daki tortul yataklardan elde edilmektedir.

FAS, uzun yıllardan beri dünyanın en büyük fosfat cevheri ihraç eden ülkesidir. Madencilik başladığı 1921 yılından bu yana endüstrisi büyük bir gelişme göstermiştir. Günümüzde Fas ürettiği fosfatın hemen hemen tamamını ihraç etmektedir. Fas ihracatında en büyük pazar avrupa ülkeleridir. 1985 yılında Fas'ın avrupaya ihracı 9300000 t/yıl dır ki bu miktar toplam ihracatının % 63'ü dür. Fas son yıllarda Sahra'daki Bu Craa madenini de işletmeye açmıştır. Ancak uyguladığı ekonomik politika gereği 5500000 t/yıl kapasiteye sahip bu bölgede üretilen fosfat cevheri miktarı çok azdır.

ÇİN, son yıllarda fosfat kayacı üreten ülkeler içerisinde son 10-15 yıllık süre içerisinde her sene % 8'lik bir üretim artışıyla büyük bir gelişme göstererek dördüncü sıraya yükselmiştir. 1985 yılında bu üretim 12000000 ton'a ulaşmıştır.

I.5. Türkiye Fosfat Rezervleri ve Üretimi

I.5.1. Türkiye fosfat rezervleri

Türkiye fosfat potansiyeli Çizelge 4'te verilmektedir. Buna göre ülkemizde var olan fosfat yatakları dünyadaki benzerleriyle karşılaştırıldığında mineralojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından karmaşık, ekonomik olarak düşük tenör ve miktarları ülkemizde hepsi Güney Doğu Anadolu Bölgesinde toplanan başlıca üç bölgede fosfat yatakları bulunmaktadır (Yener, 1981).

Mardin mazıdağı alt bölgesi

Bingöl-Bitlis alt bölgesi

Aşağı Fırat alt bölgesi

Çizelge 14. Türkiye Fosfat Yatakları ve Rezervleri

Yatağın Yeri - Adı	İşl. Rezerv (10 ⁶)	Pot. Rezerv (10 ⁶)	Tenör (% P ₂ O ₅)	Tabaka (Damar) Kalın. (m)
A — MARDİN - MAZIDAĞI				
— Akras	—	2,0 - 10,0	8 - 14	0,70 - 2,50
— Kasrık (Doğu)	—	6,0 - 8,0	10 - 15	0,80 - 1,00
— Kasrık (Batı, Şemikan)	52,0	3,0 - 5,0	15 - 24	1,10 - 2,50
— Kasrık (Batı, Kasrık)	14,8	15,0 - 20,0	15 - 20	0,80 - 1,20
— Taşıt	—	200,0 - 300,0	8 - 15	0,75 - 1,60
B — BİNGÖL - BİTLİS				
— Bitlis - Ünalı	—	17,0 - 18,0	5 - 13	1,00 - 10,00
— Bingöl - Avnik	—	45,0 - 50,0	1 - 3	1,00 - 10,00
C — AŞAĞI - FIRAT				
— Hatay - Yayladağı	—	3,0 - 5,0	10 - 15	0,90 - 1,50
— Gaziantep - Kilis	—	3,0 - 5,0	9 - 13	1,00 - 1,45
— Adıyaman - Besni	—	2,0 - 3,0	8 - 10	0,85 - 1,00
Toplam	66,8	300,0 - 400,0	1 - 24	0,70 - 10,00

NOTLAR : 1) İşletilebilir rezerv rakamları görünür, muhtemel, mümkün için dünya standartlarına göre geçerli olan arama aralıkları esas alınarak saptanmış ve günümüz teknolojisine göre ekonomik olarak (cevher hazırlama açısından en düşük tenör %15 P₂O₅, maden işletme açısından en az tabaka kalınlığı 0,70 m.) işletilebilir yatakları kapsamaktadır.

2) Potansiyel kategorisi içine en düşük tenörü %8 P₂O₅ en az kalınlığı 0,70 m olan yataklar alınmış, ancak jeolojik verilerin yetersizliği nedeniyle miktar, tenör ve tabaka kalınlıkları için tek bir rakam yerine alt ve üst sınır değerlerinin verilmesi uygun görülmüştür.

(En düşük tenör için Bitlis - Bingöl yatakları istisnadır.)

I.5.1.1. Mardin mazıdağı alt bölgesi

1961 yılından beri M.T.A. ve diğer kuruluşlarca yapılan çalışmalarda yaklaşık 200 km² bir alanda üç fosfatlı seviye saptanmıştır.

Akras Fosfatı:

Mardin'in batısında 2,5 km² lik bir alanda yayılan bu yatak glokonitik olup P₂O₅ tenörü % 8-14 arasındadır. Saptanan potansiyel bir kaç milyon ton gibi oldukça düşük bir miktar göstermekte ise de cevher içindeki sitrik asitle eriyebilen P₂O₅ alanının yüksekliği (% 46.2) nedeniyle öğütülerek doğrudan gübre olarak kullanılabilir. tedir.

Taşıt Fosfatı:

Yapısında yer yer marn, tebeşir ve kalkerden oluşan steril kısımlar içeren bu yatağın kalınlığı 0.75-1.60 m. arasında değişmektedir. Yatak rezervi 250-300 milyon ton, tenör ise % 8-15 P₂O₅ arasında değişmektedir. Bölgede yapılan maden işletmeciliği araştırma etüdülerinde pilot işletme olarak seçilen Maglenik Köyü civarındaki bir alanda 45-50 milyon ton'luk bir potansiyeli 10 m örtü kalınlığının altında bulunduğu ve yapılan ön zenginleştirme çalışmalarında P₂O₅ tenörü ve randımanı açısından yeterli bir konsantrasyon elde edilebileceğini göstermektedir. Bölgede uygulanması düşünülen prosesler flatasyon veya kalsinasyon ve flatasyonun birlikte uygulanmasına dayanmaktadır.

Kasrık Fosfatları:

ETİBANK'ın günümüz çalışmalarının odak noktasıdır. Yaklaşık 45 km² lik bir alana yayılmış olup coğrafi olarak doğu kasrık ve batı kasrık adlı iki ayrı bölümde incelenmektedir. Kasrık fosfatı kolaylık bakımından Şemikan 1, 2, 3, 4, 5, Arısu 1, 2, Değan ve Ballı-baba adı verilen dokuz bloğa ayrılmıştır.

Doğu Kasrık Fosfat Yatağının kalınlığı 0-2,5m arasında değişmekte, ortalama tenörü % 8 P₂O₅ ve muhtemel rezervi 8 milyon ton'dur.

Batı Kasrık Fosfat Yatağında ise limit tenör %15 P₂O₅ ve limit kalınlık 0.70 m alınarak yapılmakta olan hesaplamalarda 66.8 milyon ton rezerv saptanmıştır (Akar, 1968).

I.5.1.2. Bingöl-Bitlis alt bölgesi

Bitlis masifine bağlı olarak oluşan apatitli manyetit yatakları, Hzıdağı'ndan sonra en büyük fosfat potansiyeline sahiptirler. Bitlis masifinin doğu bölümünde yer alan Bitlik-Ünaldı yataklarında cevherleşme amfibolit şistler içinde yan kayacın şistozitesine uygun olarak magmatik cevher enjeksiyonları şeklindedir. Yatak Sürüm, Meşe Sırtı ve naldı adlı üç bölümde incelenmiştir. Sürüm ve Meşe Sırtı bölümleri işletmeciliğe daha uygundur. Ortalama kalınlık Sürüm bölümünde 2,5 m. Meşe sırtı için ise 4.0 m dir. İki bölümde 17-18 milyon ton (% 5 - 13 P_2O_5 , % 25 - 30 Fe) tenörlü bir rezerv vardır. Bitlis fosfatları için yapılan ön zenginleştirme çalışmalarında % 67.8 Fe tenörlü konsantre % 86 Fe verimiyle kazanılmıştır. Artık flotasyonu sonucunda ticari değere sahip bir fosfat konsantresinin elde edilebilmesi mümkün olmaktadır.

Bingöl-Genç ilçesinin 25-30 km güneyinde yer alan Bitlis-Avnik yataklarında cevher, amfibolit şistler ile albit gınaslar içinde yer almaktadır. Yatak Gonaç, Mişkel, Haylandere ve Hamek adlı dört bölümde incelenmektedir. Toplam potansiyeli 45-50 milyon ton (% 40-50 Fe, % 1-3 P_2O_5) dur. Avnik yatağının P_2O_5 tenörü oldukça düşüktür, ancak bu sahada manyetite bağlı olmayan apatit zamanlarının bulunması ve bu damarlar üzerinde yapılan ön zenginleştirme çalışmalarının henüz tamamlanmamış olması kesin bir değerlendirmeyi zorlaştırmaktadır.

I.5.1.3. Aşağı fırat bölgesi

Ust kratese yaşlı, denizel tortul kökenli fosfat oluşumları Hatay-Yayladağı, Gaziantep-Kilis, Adıyaman-Besni'de ortaya çıkmaktadır. Buralarda toplam 8-10 milyon ton % 9-15 tenörlü glokoneli fosfat (Kilis, Yayladağı) ve 2-3 milyon ton % 8-10 P_2O_5 tenörlü kireçtaşı çimentolu fosfat (Adıyaman) vardır. Bunlar arasında nitelik ve nicelikçe en önemli olan Kilis bölümünde aralarında steril tabakalar bulunan 3 ayrı fosfatlı seviye görülmüştür.

Bu tür fosfatlar üzerinde M.T.A., O.D.T.U. Kimya Bölümü, A.Ü. Ziraat Fakültesi ve Toprak Gübre Araştırma Enstitüsü'nde zenginleştirme ve doğrudan toprağa verilme araştırmaları yapılmıştır. Çıkan

sonuçlara göre glokolili olan (Adıyaman fosfatları dışında) bu fosfatlar alışılabilir zenginleştirme yöntemlerine uygun değildir. Yıkama ve eleme yolu ile %8-14 P_2O_5 içeren konsantreler üretilebilmiştir. Toprağa verilme araştırmalarında yapılan tarla ve sera deneylerinde ise öğütülmüş doğal glokonili çeşitli tip topraklarda tarımsal verimi incelenmiş nötr ve bazik topraklarda değil, ancak asitli topraklarda süper fosfat gübresine göre % 45 gibi limit veren verim oranı elde edilmiştir.

I.5.2. Türkiye üretimi

Ülkemizde tüketilen fosfatın hemen hemen tamamı gübre sanayi girdi olarak kullanılmakta ve tarımsal üretimi arttıracak gübre üretimi için gerekli ham ve ara madde ihtiyacında giderek artan miktarla dışa hmla sağlanmaktadır. Bu açıdan bakıldığında Türkiye üretici ülke konumundan çok tüketici ülke durumundadır.

IV. kalkınma planının fosfat için 1983 yılı üretim hedefi 1.180 bin ton ise de, planın gündeminde bulunan tek fosfat projesi Batı Kasrık fosfatlarıdır. Yatırımların hızlandırılması kaydıyla 1986 yılı için 1000000 ton'luk bir üretim hedefi önerilmektedir; (Çizelge 1.5) (Yener, 1981).

Çizelge 1.5. 1986 yılı için önerilen üretim miktarı

Yatağın Adı	1986 Yılı	
	Fosfat Konsantresi Üretimi (t)	Üretici Kuruluş
Kasrık Fosfatları	750.000	Etibank
Taşit Fosfatları (Pilot İşl.)	100.000	Etibank
Kilis Fosfatları (Pilot İşl.)	25.000	Etibank
Bingöl Fosfatları	100.000	TDÇİ
Bitlis Fosfatları (Pilot İşl.)	25.000	Etibank
Toplam	1.000.000	Etibank - TDÇİ

I.6. Fosfatın Değerlendirilmesi ve Kullanım Alanları

I.6.1. Fosfatın değerlendirilmesi

Fosfat cevherlerinden üretilebilecek maddeler 4 grupta toplanabilir (Akar, 1968).

1. Elementer fosfor
2. Fosforik Asit
3. Fosfatlı Gübreler
4. Fosfat Tuzları ve Diğer Fosforlu Bileşikler

I.6.1.1. Elementer fosfor

Kalsiyum fosfat bileşimindeki fosfatlı cevherin SiO_2 ve C ilavesiyle ve yüksek sıcaklıklarda dekompoze edilmesiyle elementer fosfor



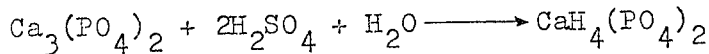
Elementer fosfor askeri amaçla (yangın bombalarında), haşarat öldürücü zehir, alaşım yapımında, kibrit imalinde, fosforik asit imalinde kullanılır.

I.6.1.2. Fosfatlı gübreler

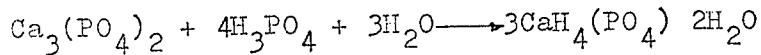
Fosfat kayacından imal edilen gübreleri suda çözünebilirler ve sitra çözeltilerinde çözülebilenler olarak başlıca iki grupta toplanabiliriz.

1. Suda çözülebilenler

- a) Normal süper fosfat

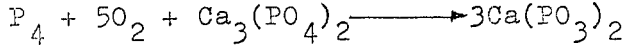


- b) Triple fosfat

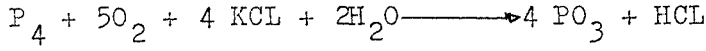


2. Sitra çözeltilerinde çözünebilirler

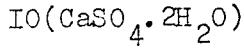
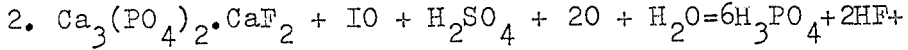
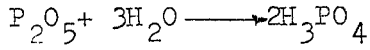
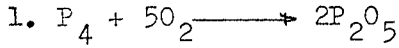
- a) Kalsiyum meta fosfat



b) Potasyum meta fosfat



I.6.1.3. Fosforik asit



I.6.1.4. Endüstride kullanılan fosfat tuzları

- İnorganik fosfatlar
- Kalsiyum fosfatlar
- Amonyum fosfatlar
- Sodyum fosfatlar
- Fosfor klorid, sülfid, penta oksitleri
- Fosforun organik bileşikleri

I.6.2. Kullanım alanları

Dünya bazında fosfat kayacı tüketimine bakıldığında zaman toplam tüketimin % 90'nın gübre yapımında kullanıldığı görülmektedir. Geri kalan % 10'luk kısım ise kimya sanayiinde kullanılmaktadır. Gübre yapımında kullanılan dünya fosfat tüketimi yaklaşık 33000000 t/y gübre dışı üretim 25000000 t/y ve buna ek olarak elementer forfor tüketimi 500000 t/y (W.Lavers, 1985) dir (Çizelge 1.5).

Son on yıl veya daha fazla bir süre içerisinde merkezi planlamalı ekonomik politikası izleyen ülkelerdeki üretim artışının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bununla birlikte batı dünyası için bu ürün başına üretim düşüşü değişimi gerçekte oldukça azdır (Çizelge 1,6).

Çizelge 1.6. Bölgelere göre fosfatlı gübre üretimi

	1972-73	1983-84	Değişim
Dünya toplamı	25.3	33.7	+ 8.4
Batı dünyası	17.7	21.0	+ 3.3
Merkezi planlamalı ekonomiler	7.6	12.7	+ 8.4
Batı avrupa	6.5	5.2	- 1.3
Afrika	0.9	1.7	+ 0.8
Kuzey Amerika	6.5	8.4	+ 1.9
Latin Amerika	0.7	1.4	+ 0.7
Asya	1.6	3.2	+ 1.6
Okyanusya	1.5	1.0	- 0.5
Doğu Avrupa	2.4	3.1	+ 0.7
U.S.S.R	3.8	6.8	+ 3.0
Diğer M.P.E(özellikle ÇİN)	1.4	2.8	+ 1.4

M.P.E; merkezi planlamalı ekonomiler.

Çizelge 1.7. Ürün başına fosfat gübresi üretimi.

	1979-80	1983-84	Değişim
Dünya toplamı	33.0	33.7	+ 0,7
SSP/DSP	6.8	7.1	+ 0,3
TSP	5.4.	5.3	- 0,1
BS	0.8	0.4	- 0,4
Kompleks DAP	5.8	6.7	+ 0,9

BS= Çelik inalatında elde edilen bir cins fosfatlı gübre.

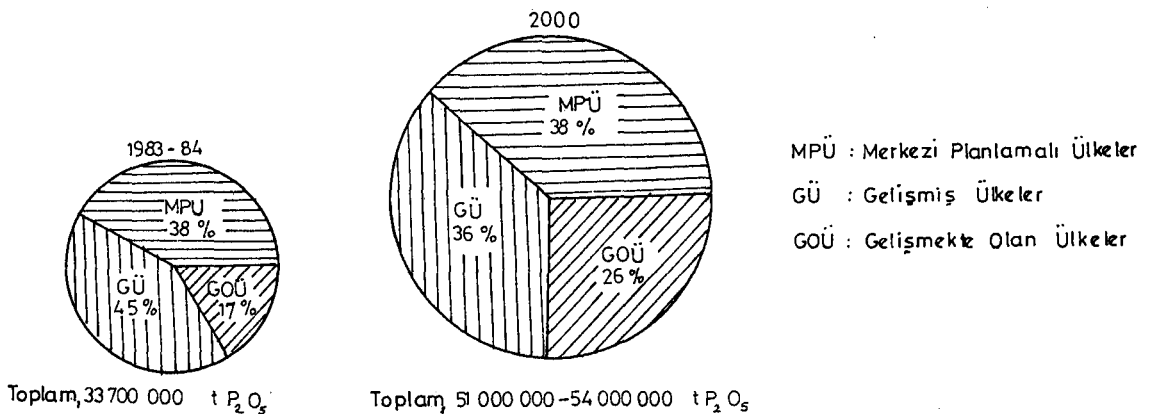
İngiltere sülfür birliği (B.S.C) tarafından belirlenen geleceğe yönelik gübre kimyası ve ham meteryal ihtiyacı üzerine yapılan çalışmalar Çizelge 1.8'de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Dünya gübre talebi, 10^6 ton

	1983-84	2000 - 01
Azot (N)	66.6	112 - 118
Fosfat (P_2O_5)	32.9	50 - 53
Potas (K_2O)	25.5	41 - 43
Toplam	125.0	203 - 214

Dünya fosfatlı gübre üretiminde 1983-2000 yılları arasında, 1968 yılı baz alındığında daha evvelki 17 yıllık dönem içerisindeki $1/3$ 'lük artışı oranla $2/3$ oranında bir artış olacağı sanılmaktadır. Üretimdeki Azota kıyasla bu azalış, azotlu gübre fiyatlarının daha istikrarlı olmasıyla açıklanmaktadır.

Gelişmekte olan ülkelerde fosfatın gübre sanayiindeki tüketimi % 95 - % 99'a kadar yükselmektedir. 1984-2000 yılları arasında dünya fosfatlı gübre tüketimi ve arzının kendi ve gelişmekte olan dünyanın ihtiyaçlarını sağlayan endüstrisi gelişmiş serbest piyasa ekonomili batı ülkelerinde tek tek veya gruplar halinde tüketimin odağı olan gelişmekte olan ülkelere kayacağı tahmin edilmektedir.



Gübre sanayiinde kullanılan fosfatın % 60'ı Süper Fosfat, % 20'si fosforik Asit, % 20'si Komplek Gübre yapımında yapılmaktadır. Dünya istatistikleri incelendiğinde 1970 yılların sonlarında başlayan kapasite kullanımındaki artışın 1980 yıllarına devam ettiği, 1980-81 yıllarında tüketilen fosfat ürünlerinde nispi bir azalış olduğu görülmektedir. Bu durum en bariz olarak fosforik asit üretiminde görülmektedir (Çizelge 1.9) ((Lawers, 1985).

Çizelge 1.9. Fosfat tüketim miktarına bağlı olarak fosforik Asit Üretimi.

	1980	1981	1982	1983	1984
Dünya fosforik asit üretimi, 10^6tP_{205}	21.63	20.47	19.59	21.34	23.87
Dünya fosfat tüketimi 10^6tP_{205}	31.09	31.68	30.84	30.82	33.34
Yüzdesi	69	64	63	69	72

I.7. Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Fosfat cevheri, P_2O_5 veya $Ca_3(PO_4)_2$ (Bone phosphate of lime kısaca; BPL) içeriklerine göre kullanım alanları bulur. P_2O_5 içeriklerine göre;

- a) % 30 ve daha fazla P_2O_5 içerenler, fosfarik asit ve süper fosfat imalinde,
- b) % 24 P_2O_5 içerenler, elementer fosfor üretiminde,
- c) % 20 P_2O_5 içerenler, öğütülüp, doğrudan gübre olarak kullanılmaktadır.

Bu nedenle düşük tenörlü fosfat cevherlerinin (% 5 - %10 P_2O_5), kullanılabilir hale gelmesi için zenginleştirilmeleri gerekmektedir. Bu tür cevherlerin tane boyutuna göre sınıflandırma, gravimetrik metodlarla zenginleştirme, elektrostatik ayırma ile zenginleştirme, kalsinasyon, flotasyon ve kimyasal yöntemlerle zenginleştirmeleri mümkündür.

Bu bölümde dünya üretiminin büyük bir kısmının zenginleştirilmesinde uygulanmakta olan flotasyon yöntemi üzerinde durduk.

Dünya fosfat üretiminin % 80'i tortul kökenli fosfat yataklarında % 20'si ise magmatik orijinli yataklardan elde edilmektedir. Şu halde zenginleştirme proseslerinin üretimin yapılacağı yatak türüne göre değişiklikler göstereceği açıktır. Dünyada halen devam etmekte olan prosesleri iki kısımda incelersek;

- A- Magmatik kökenli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi,
- B- Tortul kökenli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi.

I.7.1. Magmatik kökenli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi

Karbonat içerikleri çok az olan magmatik fosfatların konsantrasyonu kırma, öğütme ve apatit flotasyonu kademelerinde oluşur. Bunların en önemlisi S.S.C.B'deki Kola yarımadasında bulunan fosfat yatağıdır.

Yüksek karbonatlı magmatik fosfatların konsantrasyonunda Brezilya'daki apatit yataklarında büyük başarı sağlanmıştır (Cömert, 1983). Bu yataklar karbonatlar içerisinde oluşmuşlardır ve düşük tenörlüdürler.

İki kademeli şılamdan arındırma işleminden sonra iri boyutlu parçalar bir veya iki kademeli flotasyona tabi tutulmaktadır. Cevherde bulunan kalsit, dolomit ve manyetit PH 10 civarında kostikleşmiş amindon ile bastırılmakta ve apatit yağ asidi ve sabunla yüzdürülmektedir. Sonuç olarak % 36 P_2O_5 'lik apatit konsantresi % 79 verimle elde edilmektedir. Araxa da ise baritin varlığı zenginleştirme prosesinde zorluk çıkarmaktadır. Beslemedeki barit miktarı % 3'ün altında ise apatit flotasyonu doğrudan yapılmakta daha fazla olması halinde ise setil veya stearil sülfat kullanılarak önce barit yüzdürülmekte %36 P_2O_5 li nihai konsantre % 60 verimle ilerlemektedir.

Magmatik fosfatların zenginleştirilmesinde bir diğer örnek ise Fin apatitleridir. Cevher bileşimi % 10 apatit, % 22 Kalsit ve Dolomit, % 65 Filogopit ve % 3 Amfigol ve diğer Silikatlar şeklindedir. Apatitin yüzdürülmesi için N ikameli sarkozin kullanılır, PH 8 ve PH 11 arasındaki bazik ortamda flotasyon yapılmakta ve cevher % 38.5 oranında 74 mikronun altına öğütüldükten sonra beş defa temizlenerek iri apatit konsantresi elde edilmektedir. % 33.7'lik konsantra % 84 verimle elde edilmiştir (Cömert, 1983).

I.7.2. Tortul fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi

I.7.2.1. Silikat gangli cevherlerin zenginleştirilmesi

A.B.D'nin güneyindeki fosfatlı havzalar örnek tiplerden biridir. Ülke üretiminin % 80 gibi büyük bir çoğunluğu bu yataklardan karşılanmaktadır. Bu yataklar için geçerli yöntem flotasyondur. Geleceğe dönük yaklaşımlar ve devam etmekte olan araştırmalar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Kullanılan yağ asidi miktarının azaltılması veya yağ asidinin belirli bileşimi ve sabit toplayıcı özellikleri olan sentez reaktifleri ile yer değiştirmesi. Son yıllarda, Cyanamid firması tarafından alınmış ve uygulamaya aktarılmış başlıca patentler aşağıda özetlenmiştir.

Polikarboksilik asit esteri

Sülfosüksinik asit türevleri (Alkylamidoalkyl-monoester) ve yağ asiti bazlı sülfat türevleri

- Yağ asiti bazlı, Anionik perflüoroalkil bileşikleri
- Klasik çift flotasyonda, ürünleri nötralize etmek için kireç kullanılarak H_2SO_4 le yapılan yağ giderme işleminden sonraki yıkama fazının elimine edilmesi.
- Cevheri temizlemek için tek bir katyonik flotasyon yapılması. Bunun için 500 mikrona kadar fraksiyonlarda, mazot-amin emülsiyonun kullanımı
- Fosfatı bazik ortamda yüzdürürken, anionik davranış gösteren ve daha sonra, PH'ın düşürülmesiyle, basit dezorpsiyon safhasını yüzdüren amfoter karakterli aynı reaktifin çift flotasyonlu kullanılması ve dezorbe reaktifin tekrar kullanılması (Cömert, 1983).

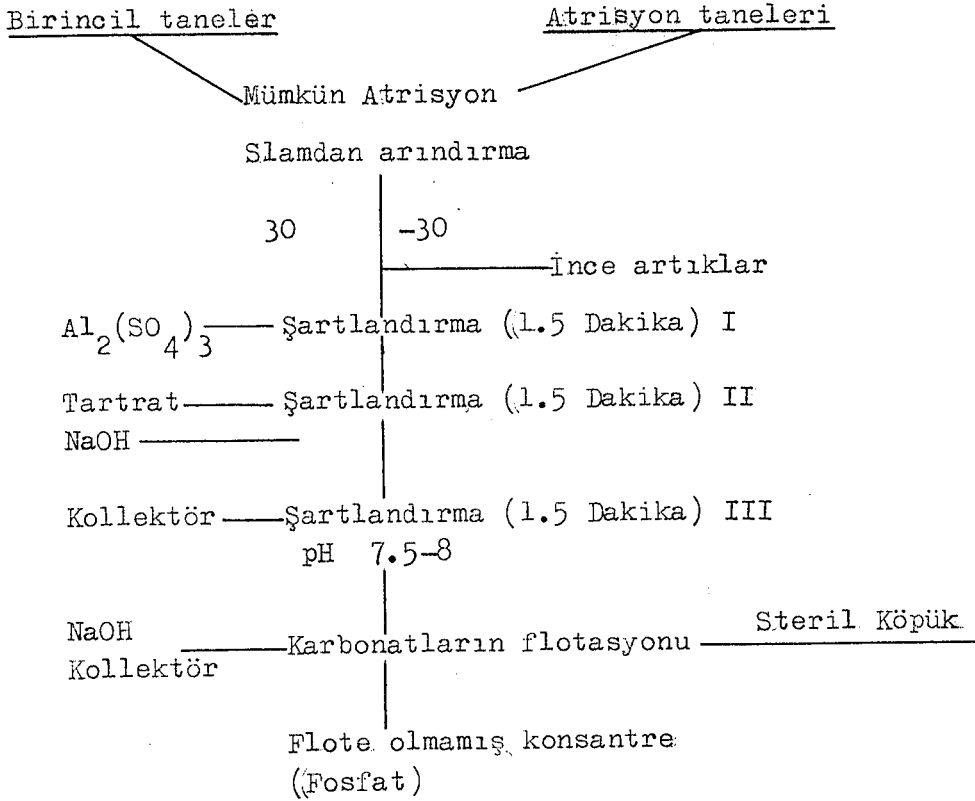
I.7.2.2. Karbonatça zengin gang içeren cevherlerin zenginleştirilmesi

Rezervlerin büyük bir çoğunluğunun dolomitik karbonatlar içermesi araştırmaların özellikle Apatit ve Kalsitin etkin olarak ayrımı üzerine yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalar flotasyon eğilimlidir ve kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Karbonatlı gankın çöktürülmesi, fosfatın direkt flotasyonu
- Fosforik asit, flosilisik asit, Alümin - tartrat kompleks sülfatıyla fosfatlı elemanların çöktürülerek karbonatlı gankın ters flotasyonu.

a) "Ensg Nancy-Ocp" Yöntemi:

Fosfat cevheri ve kalsitin selektif flotasyonu, çok massas PH kontrolü gerektirir. Bu nedenle ayrımı PH'dan bağımsız kılmak için, uygun bir toplamamodülasyonu geliştirilmiştir. Burada amaç, fosfatlı elemanların sahip olduğu, hidroliz ürünlerini ve çeşitli katronları fikse etme özelliğinden ve tartirik asidin güçlü düzenleyici rolünden istifade ederek, fosfatlı elemanlar üzerinde hidrofil bir film oluşturularak kullanılan reaktifin fosfat üzerindeki etkisini kaldırmaktır. Sonuç olarak fosfatlı elemanlar % 95 randımanla kazanılabilmektedir. İşlem akış şeması Şekil 1.3'da verilmiştir.



Şekil 1.3. Karbonatlı gangin flotasyonu

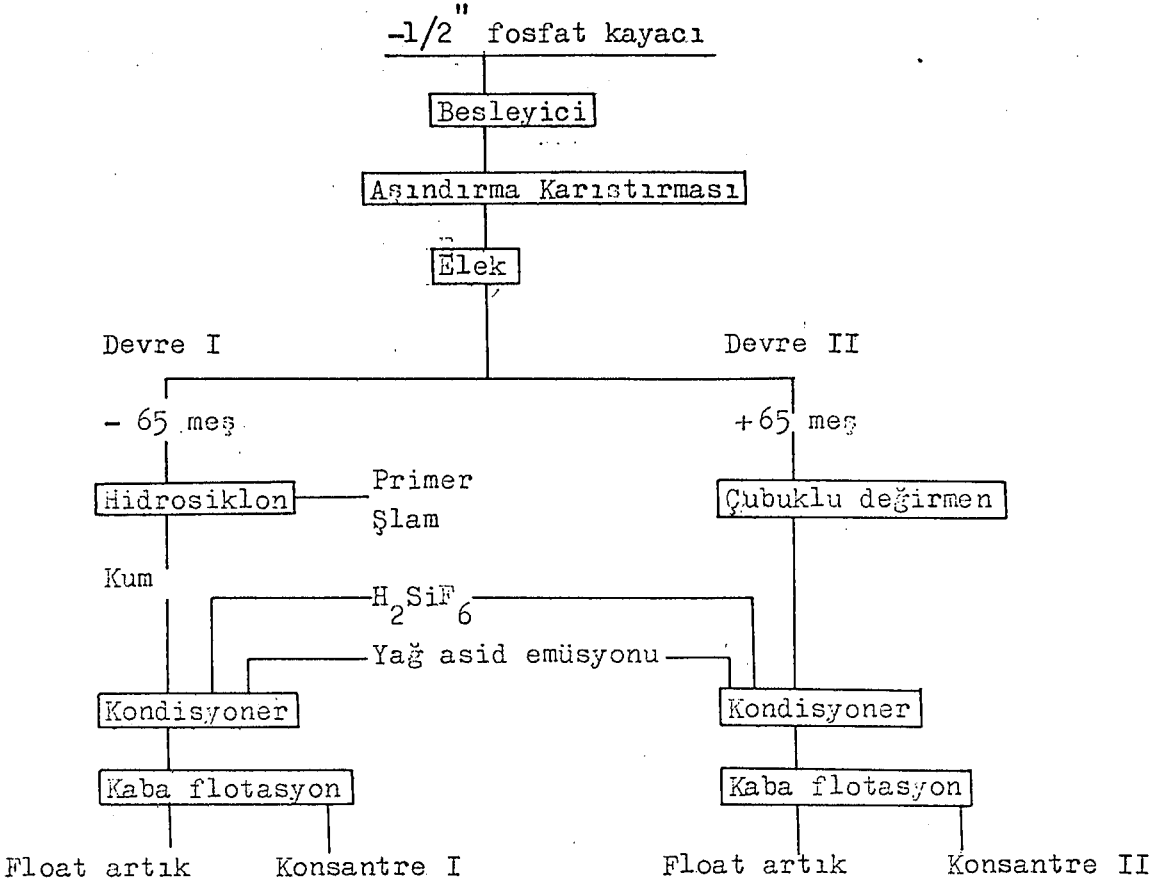
b) "Us Bureau of mines" Yöntemi

A.B.D.'nin batısındaki fosfat yatakları uzun bir zamandan beri işletilmektedir. Ancak üretimin arttırılabilmesi için kompleks yapıdaki düşük tenürlü yataklarında ekonomik bir randımanla üretilmesi gereklidir. Bu amaçla cevher karakterlerine göre uygulanabilecek zenginleştirme yöntemleri Çizelge 1.10'da verilmiştir. (Rule, Kirby, Dahlin, 1982).

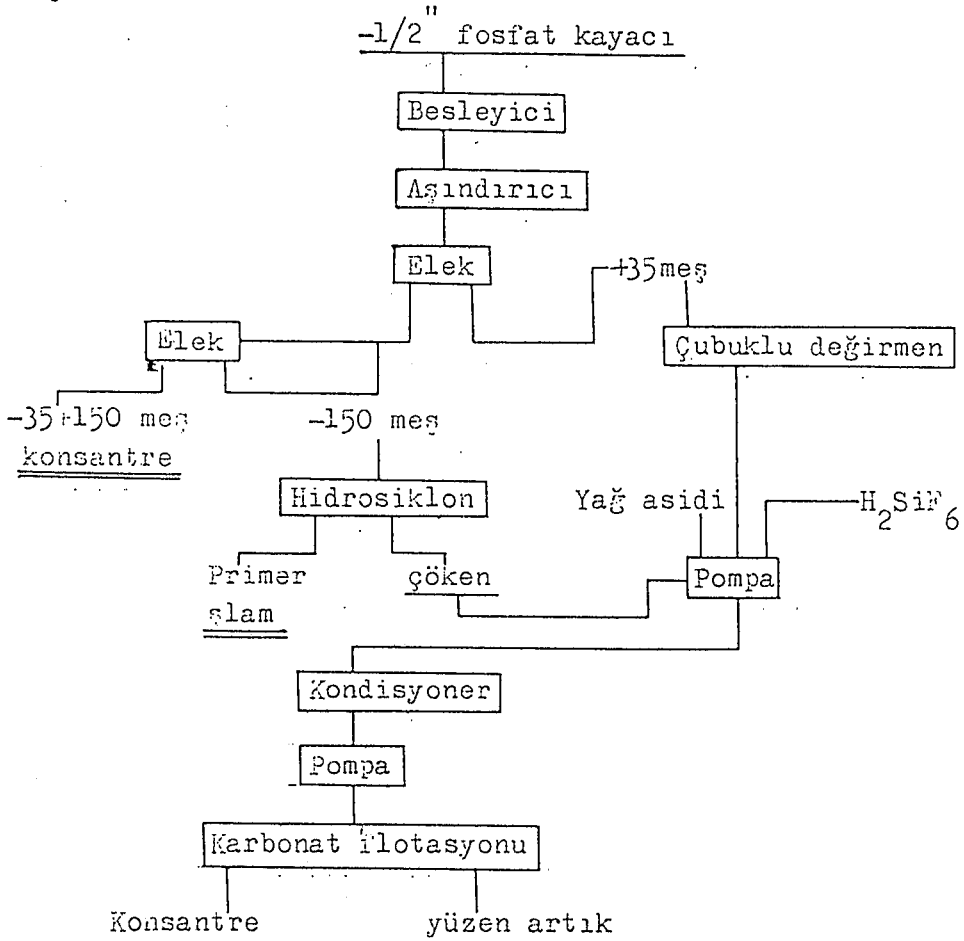
USBU (United States Bureau of mine) tarafından yapılan çalışmalarda, ana mineral içerikleri kalsit ve karbonat apatit olan altere olmamış fosfat formasyonlarında fosfat minerallerinin karbonat minerallerinden ayrılması için selektif flotasyon prosesinin uygulanabileceği gösterilmiştir. Idaho Konda cevher zenginleştirme tesisinde bu yöntem somutlaştırılma aşamasındadır. Araştırma için kullanılan cevher sert ve yumuşak kayacın karışımından oluşmuştur. Yumuşak kayac kısmen serbestleşmiş kollofon fosfat ve kil minerallerinden, sert kayac ise karbonat-kil mineral gangi içerisinde birbirine sıkı sıkıya bağlanmış kapalı fosfat topraklarından meydana gelmiştir. Numune bileşimi % 24 P_2O_5 , % 40.8 CaO, % 12.8 SiO_2 , %2.4 MgO, %1.32 Al_2O_3 , %3.2 F, % 7.7 CO_2 dir. Şekil 3 ve Şekil 4'de uygulanan akım şemaları verilmiştir.

Çizelge 1.10, Cevher tipine göre zenginleştirme metodları.

Cevher Tipi	Değerlendirme Metod.	Konsantre P ₂ O ₅	
		Tenör %	Randiman %
1. Altere almamış karbonatlar % 13 P ₂ O ₅	Kalsinasyon (700-800°C) Fosfat flotasyonu	28	79
2. Altere Karbonatlar %17 P ₂ O ₅	Atrasyon-sınıflandırma- Kalsinasyon(700-800°C)	29	83
3. Altere ve silisli %18 P ₂ O ₅	Atrasyon-boyutlandırma	33	56
4. Kısmen altere ve kalkerli %19 P ₂ O ₅	Karbonat ve silikat flotasyonu	30	57
5. Altere almamış kalkerli, karbonatlı %14 P ₂ O ₅	Karbonat ve silikat flotasyonu	22	51
6. Altere-Bantlı kireçtaşları %22 P ₂ O ₅	Atrasyon-sınıflandırma karbonat ve silikat flt.	30	72
7. Kısmen altere olmuş kalkerli, silisli desimine pirit %20 P ₂ O ₅	Pirit, karbonat ve silikat Flotasyonu	29	69
8. Kısmen altere olmuş sist %24 P ₂ O ₅	Karbonat ve silikat Flotasyonu	30	71



Şekil 1.4. Karbonatlı gangin yüzdürüldüğü akım şeması.



Şekil 1.5. Karbonat flotasyonunun akım şeması.

Sonuç olarak % 30 P_2O_5 tenörlü fosfat konsantresi % 72 verimle elde edilmiştir.

c) Kara Tau Yöntemi

Cevher fosfat, dolomit, kalsit, kalsedon ve kuvarstan oluşmuştur. Fosfatlı elemanların göktürülmesi PH 5 civarında ortofosforik asitle sağlandıktan sonra sentetik bir yağ asidi ile karbonat flotasyonu yapılmaktadır. Karbonatların yüzdürülmesinden sonra NaOH ile 7.6-8 PH düzeyine çıkarılan ortamda Kerozen içeren bir yağ asidi ve sodyum silikat kollektörleri vasıtasıyla fosfatın direk flotasyonu ile işlem sonuçlanmaktadır. %28 P_2O_5 içeren fosfat konsantresi % 75 verimle elde edilmektedir.

Karbonat ganglı fosfat cevherleri için bir diğer uygulamada karıştırılmış açık zincirli doymuş yağ asidi izomerleri ile fosfatın direkt flotasyonudur. A.B.D.'deki Central Florida da tenörleri %6-9 P_2O_5 arasında değişen üç düşük tenörlü fosfat cevheri üzerinde yapılan çalışmalarda PH 8.8 ile 10.5 arasında kollektör olarak doymuş yağ asitli ve fuel-oil kullanılarak % 90 verimle %26-30 P_2O_5 tenörlü konsantre elde edilmiştir (Hsieh ve Lehr, 1980).

1.7.2.3. Karışık gang içeren fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi

Bu bölümde karbonat ve silis müşterek gang içeren tortul fosfat cevherleri üzerinde yapılan zenginleştirme çalışmalarından örnekler verilmiştir. Bu konuda en belirgin örnek, Idaho (A.B.D) Konda zenginleştirme tesisidir. Flotasyon prosesi fosfat minerallerinin fluosilik asit ile bastırılmalarının ve karbonat minerallerinin anyonik flotasyonu takiben pülp koşullarında hiç bir değişiklik yapılmaksızın, kationik silikat flotasyonunu içermektedir. % 30 P_2O_5 'in üzerinde tenörlü flotasyon konsantreleri % 70 - % 80 P_2O_5 verimiyle elde edilmiştir (Rule, Larson, Daellenbach, 1982).

Karışık ganglı fosfat cevherleri için bir diğer örnekte Utah Northeastern (A.B.D) bölgesidir. Fosfat kayag numunesi çatlak dokuları arasında pirit ganki ve buna ek olarak karbonat ve silis mineralleri içerir (% 19.9 P_2O_5 , %33.7 CaO, %25.7 SiO_2 , %1.49 MgO, %2.04 Fe_2O_3 , %1.48 S).

Flotasyon devresinde beslenen ürün öncelikle pirit flotasyonu için kı-santat tipi bir kollektörle kıvamlanır. Kıvamlama işleminden sonra yapılan pirit flotasyonu ile piritli elemanlar ayrıldıktan sonra yüz-meyen fraksiyona karbonat-silikat flotasyon prosesi uygulanır. So-nuç olarak % 29 P_2O_5 tenörlü konsantre % 69 verimle elde edilmiştir (Rule, Kirby, Dahlin, 1978).

I.8. Fosfat Konsantresinde Aranılan Özellikler

P_2O_5 değeri

Süper fosfat ve fosforik asit üretimi için konsantre tenörünün %30 P_2O_5 , elementel fosfat üretimi için %24 P_2O_5 ve öğütülüp gübre olarak kullanılabilmesi için %20 P_2O_5 olması gereklidir.

R_2O_3 değeri

R_2O_3 terimi demiroksit ve alüminyum oksit içeriği toplamı ifade etmektedir. Bu iki bileşik fosforik asit üretiminde filtrasyonu zor-laştırır. Ayrıca fosforik asitte tortu meydana getireceklerinden asi-tin nakliyesinde zorluklara neden olurlar. Bunun değeri % 5'i geçme-melidir.

MgO değeri

Fosfat konsantresinin MgO içeriği %0,6 yı geçmemelidir. Bu de-ğeri % 1 civarında olması diamonyum fosfat üretiminde, enerji sarfi-yatını arttırır.

CaO/ P_2O_5 oranı

Bu oran konsantrenin karbonat içeriğine göre değişir. Bu ora-nın yüksekliği fosforik asit üretiminde H_2SO_4 sarfiyatını etkilediği gibi, üretim esnasında karbondioksit kabarcıklarının oluşumuna neden olacağından antifoan reaktifi kullanılmasını gerektirecektir. Bu oranın 1.4-1.6 civarında olması istenir.

CL değeri

Klor fosforik asit imalatında, HCL meydana getireceğinden bu ora-nın %0.04'dün altında olması istenir.

II. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN NUMUNENİN TANIMI

Zenginleştirme denemeleri yaptığımız fosfat numunesi ETİBANK tarafından Mardin Mazıdağı bölgesi Kasrık fosfat yatağından (Karataş) temsili olarak ayrılıp paketlenerek Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne gönderilmiştir. Numunenin öncelikle petrografik incelemesi yapılarak tanınan cevher ve gang minerallerinin boyut analizleri ve doku ilişkileri saptanmıştır. Kırma ve öğütme çalışmaları ile serbestleşme sağlanıp kalsinasyon ve flotasyon denemeleri yapılmıştır.

II.1. Numunenin Petrografik Etüdü

Makroskopik olarak çok açık kahverengi ve grimsi renkli görünümünde oldukça sert bir yapıdadır.

Mikroskopik incelemelerin yapılması için cevher numunesinin çeşitli bölümlerinden ince kesitler hazırlanmış ve olimpus marka polarizan mikroskopta incelenmiştir.

Yapılan incelemelerde numunenin aşağıda belirtilen minerallerden oluştuğu saptanmıştır.

Kollofanit

Dahlit

Kalsit

Kuars

Feldispat (çoğunlukla plajioloklas)

Apatit

Kollofanit:

Tabii ışıktaki kahverengi, polarize ışıktaki ise tam sönme veya çok koyu kahverengi görülmektedir. Tane büyüklüğü 0.06-1.6 mm arasında değişen yuvarlak elipoid bir oluşum göstermektedir. İri taneler çok azdır (Foto 1,2).

Dahlit:

Organik bünye (özellikle diş yapısı) gösteren formlar halinde görülmektedir. Tabii ışıktaki rengi çok açık kahverengidir. Tane

büyüklüğü 0.08-0.6 mm arasında değişmektedir (Foto 3,4).

Kollofanit ve dahlit taneleri birbirlerine mikro ve kriptokristalin kuvars, kriptokristalin kalker çimento maddesi ile bağlanmıştır. Bazı hallerde bağlayıcı bizzat fosforittir.

Kuvars:

İri fenokristaller veya mikrokristaller halinde bulunmaktadır. Genellikle açık gri renktedir.(Foto 1,2).

Kalsit:

Cevher arası gang dolgu maddesi şeklindedir. Genellikle 0.01mm den küçük kristaller şeklinde izlenir. Bazen fenokristaller halinde de görülebilmektedir (Foto 5,6).

Feldispat:

Renksiz yarı saydam görülen feldispatlar çokuzlu yapısıyla kolaylıkla ayırt edilir.(Foto 1,2).

Apatit:

Kırılma indislerinin yüksek olması nedeniyle diğer fosfat minerallerinden ayrılmaktadır. Koyu kahverengi olup tam sönme gösterirler (Foto 5,6).

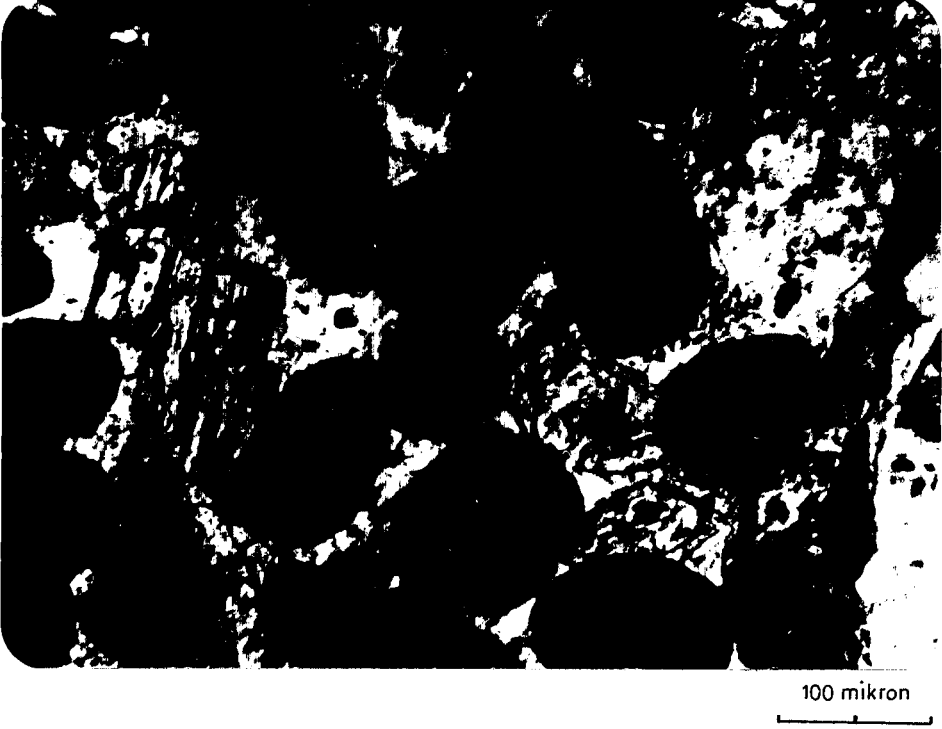


Foto 1. Tek nikelde, kollofanit, dahlit, feldispat, feno kristalin kuvars minerallerinin görünümü.

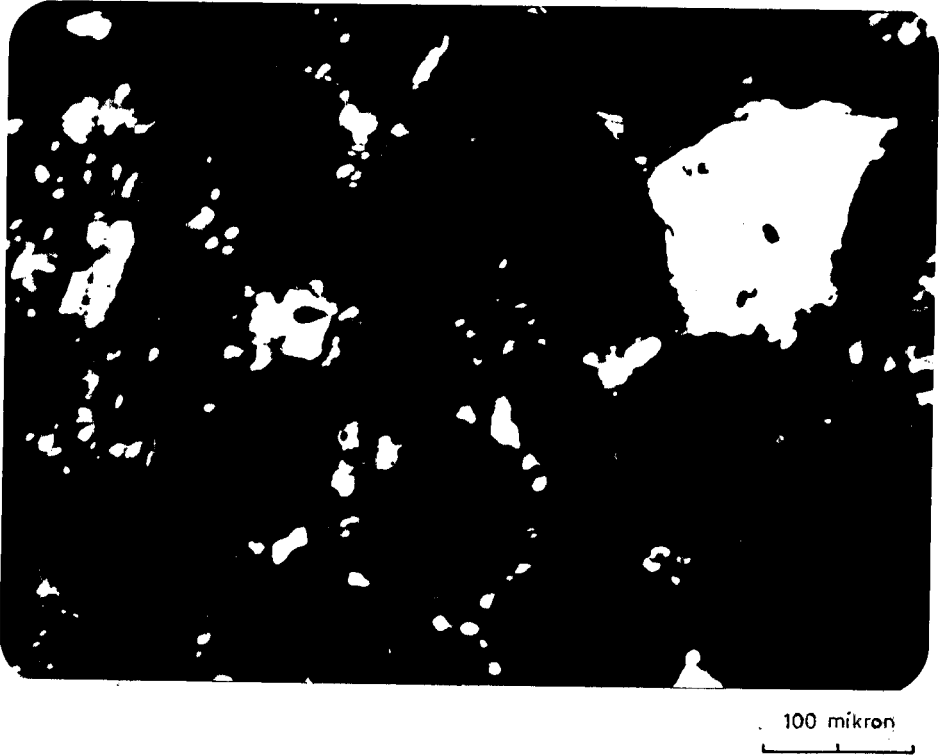
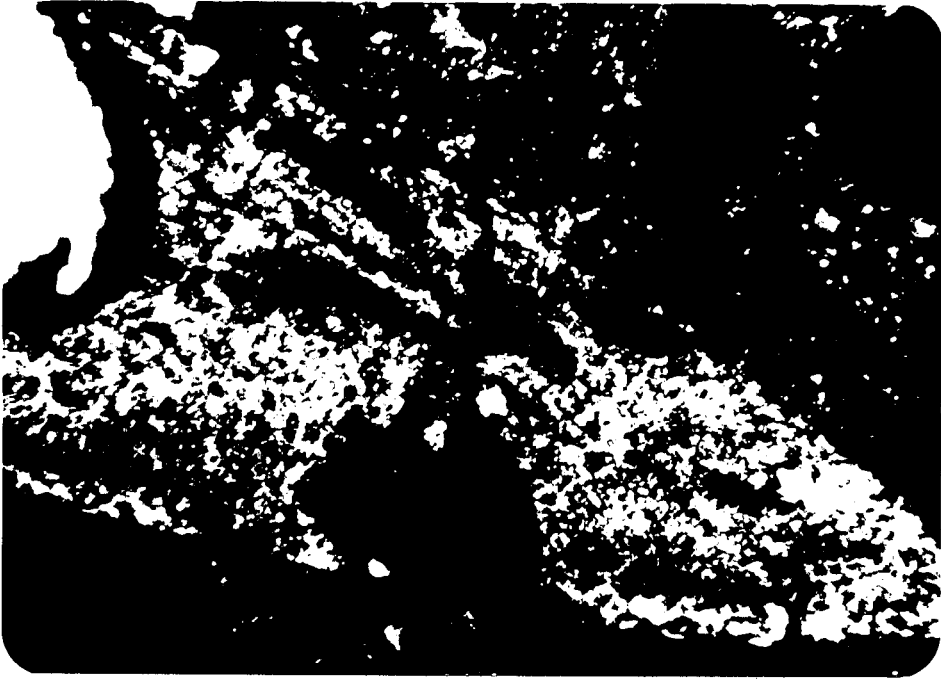
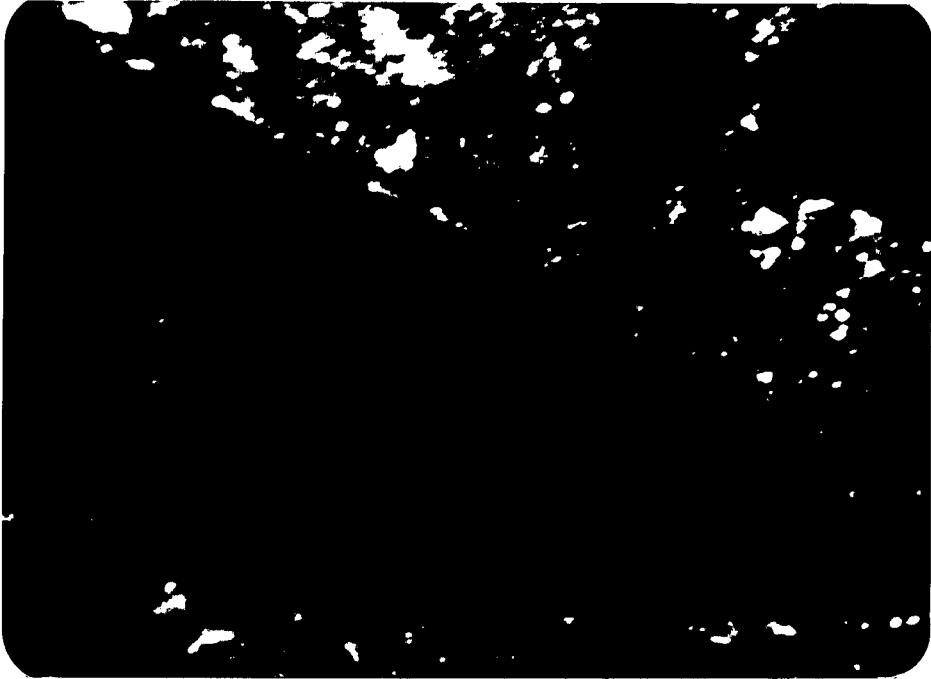


Foto 2. Çift nikelde, kollofanit, dahlit, feldispat, feno kristalin kuvars minerallerinin görünümü.



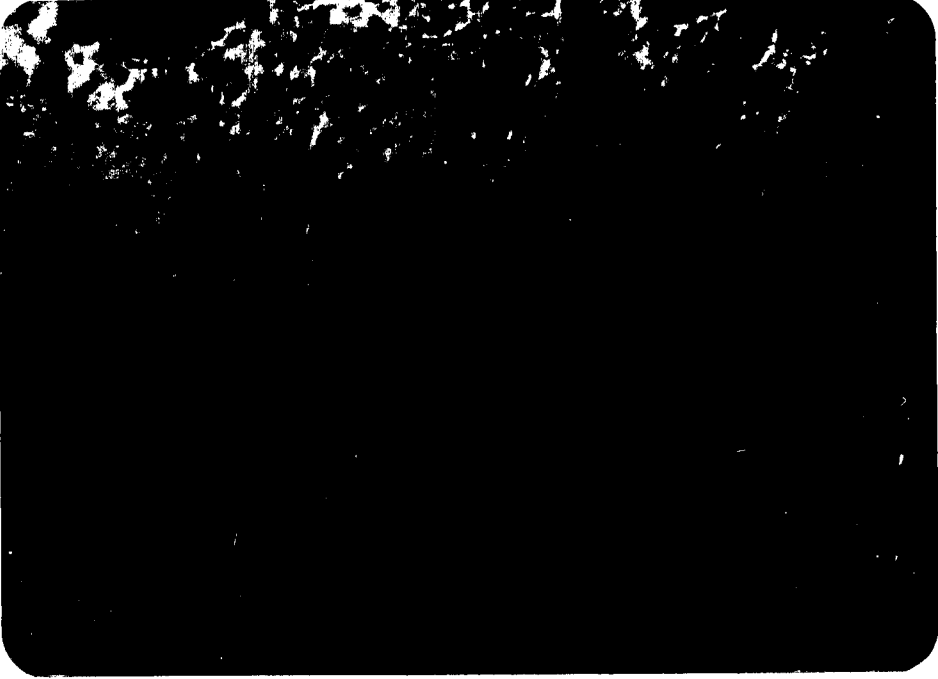
100 mikron

Foto 3. Tek nikelde, mikrokristalin Kuvars Çimentosu içinde bir balık dişinin görünümü.



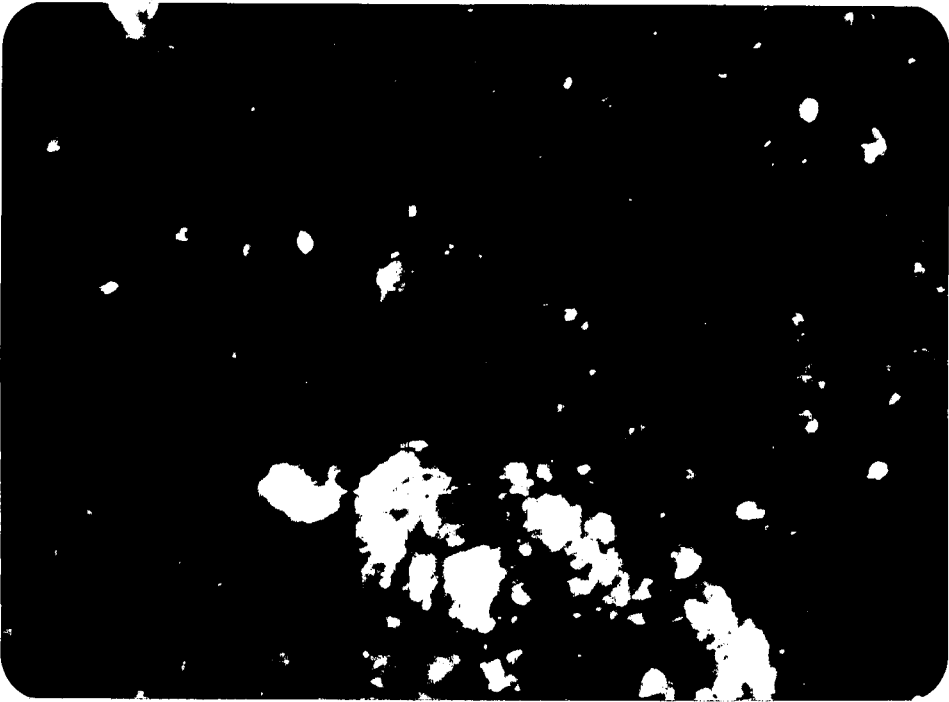
100 mikron

Foto 4. Çift nikelde mikrokristalin Kuvars Çimentosu içinde bir balık dişinin görünümü.



100 mikron

Foto 5. Tek nikelde, Kalsit Çimento maddesi içinde kollofanit ve apatit mineralleri



100 mikron

Foto 6 . Çift nikelde Kalsit Çimento maddesi içinde kollofanit ve apatit mineralleri.

III. NUMUNENİN CEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ

ETİBANK tarafından Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne gönderilen örneklerden kimyasal analiz için temsili numuneler ayrılarak geri kalanı boğaz açıklığı 2cm'ye ayarlı çeneli kırıcıdan geçirilmiştir.

III.1. Numunenin Kimyasal Analizi

Temsili olarak alınan 200 gr.lık numune havanda 100 meş (0.150mm) altına indirilmiş ve bu numune 3'e ayrılarak bölülümüz kimya laboratuvarında analizi yapılmıştır.

Yapılan analiz sonucunda elde edilen değerler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tüvenan numunenin kimyasal analizi

<u>Madde</u>	<u>%</u>
P_2O_5	9.65
CaO	36.58
SiO_2	22.20
Al_2O_3	1.03
Fe_2O_3	0.44
MgO	1.10

III.2. Tane Serbestleşmesi Etüdü

Serbestleşme boyutu, "Tane Sayımı Yöntemi" ile bulunmuştur. Kırılmış cevher numunesinin elek analizi yapıldıktan sonra, elek serisindeki her eleğin üstünde kalan ürünler en büyük elek boyutunun küçüğe doğru sıralanarak serpme ile ince kesitleri hazırlanmıştır. Her elek fraksiyonuna ait ince kesitler polarize mikroskopta incelenmiştir. Serbest ve bağlı fosfat taneleri sayılarak serbestleşme derecesi saptanmıştır.(Çizelge 3.2).

Çizelge 11 incelendiğinde en uygun serbestleşme boyutunun $-0.150 +0.106$ mm olduğu görülmektedir. Bu boyutta serbestleşme derecesi %75-80 sınırları arasında gerçekleşmektedir.

Çizelge 3.2. Tüvenan cevherin serbestleşme derecesi

BOYUTLAR	Sayılan tane miktarı	Serbest taneler	Bağlı tane (2li-3lü)	Serbestleşme derecesi
-0.300+0.212	703	326	210	56.4
-0.212+0.150	720	365	180	57
-0.149+0.106	730	495	100	77

III.3. Kırma-Elleme Deneyleri

Cevher, laboratuvar tipi çeneli kırıcıda boğaz açıklığı 2cm ye ayarlanarak -2cm altına kırılmıştır. Çeneli kırıcı ürünü boğaz açıklığı 5mm ye ayarlı laboratuvar tipi konili kırıcıya baslanarak -5mm altına indirilmiştir. -5 mm altı cevherin elek analizleri ve her elek reaksiyonundaki P_2O_5 , CaO, SiO_2 değerleri Çizelge 3.3'de ve Şekil 3.1'de verilmiştir.

III.4. Zenginleştirme Çalışmaları

Çalışmalarda iki ayrı yöntem denenmiştir.

Birinci yöntemde; konili kırıcı ürünü cevher, 2mm lik elekten kuru olarak elenmiş elek üstü +2mm fraksiyonu ürün kalsinasyon, kalsinasyon sonrası silikat flakasyonu devresine, elek altı ise öğütme sonrası karbonat-silikat flotasyonu devresine beslenmiştir (Şekil 3.2).

İkinci yöntemde ise; -5mm tane boyutundaki konili kırıcı ürünü öğütme sonrası karbonat-silikat devresine verilmiştir (Şekil 3.3).

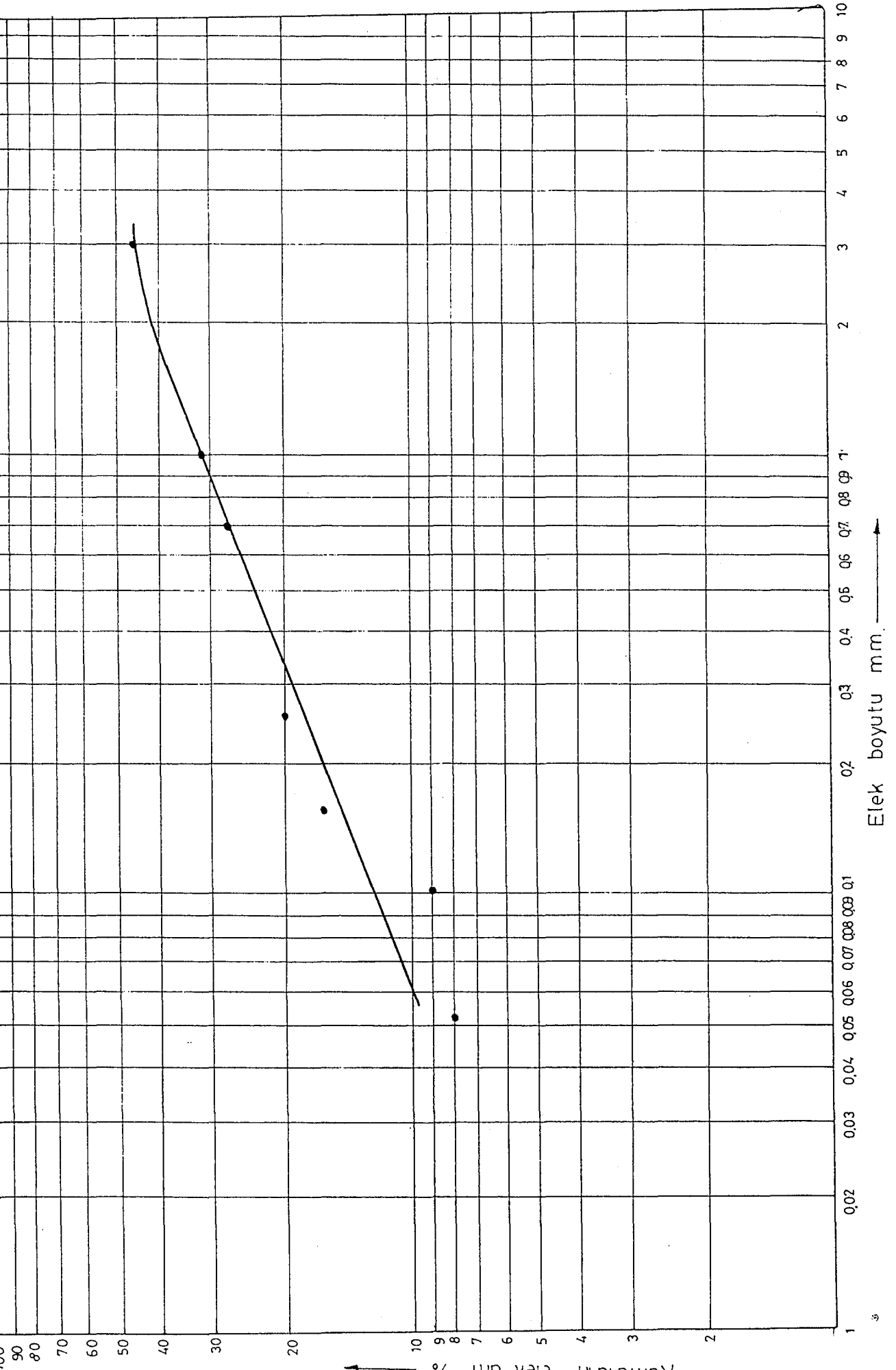
Çizelge 3.3. Konili kırıcı çıkışı ürünün elek analizi

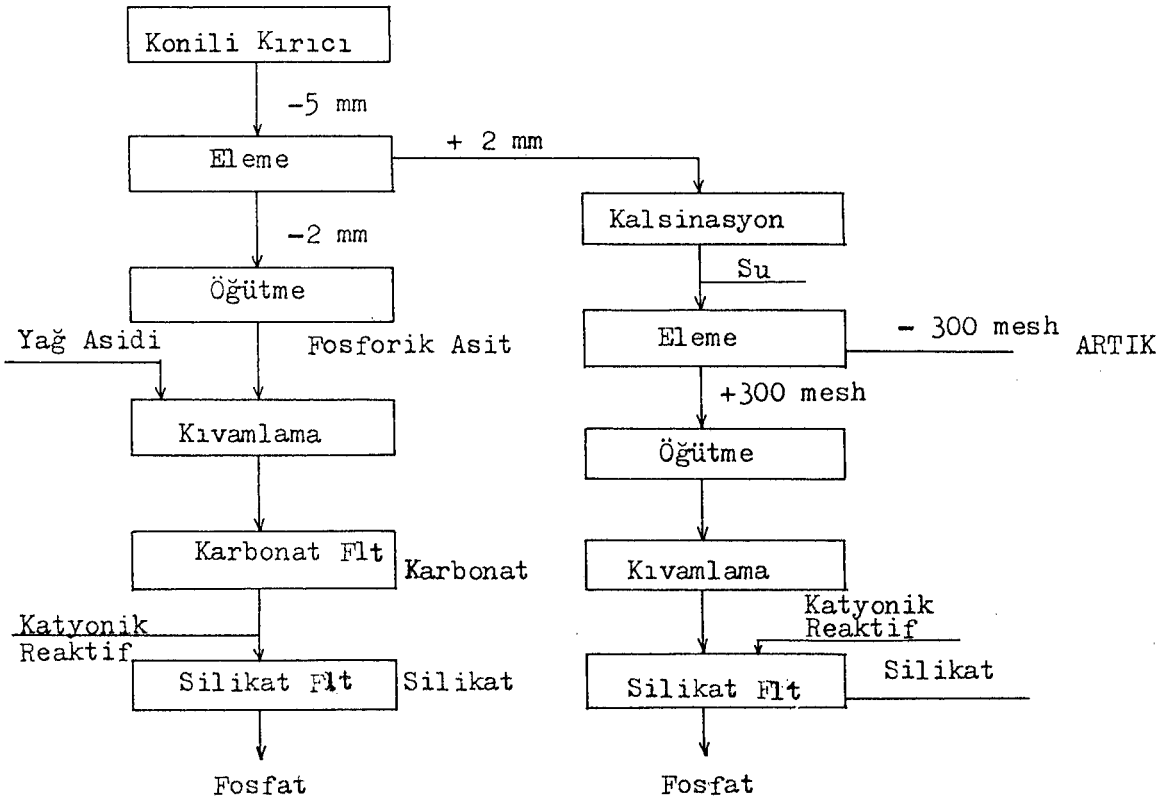
Elek Ebadı (mm)	Ağırlık (gr)	% N	TENÖR %			DAĞILIM %		
			P 0 2 5	SiO 2	CaO	P 0 2 5	SiO 2	CaO
+2	6240	53.19	8.4	26.7	34.62	46.3	63.9	47.6
-2 +1	1846	15.74	10.15	23.41	37	16.55	16.6	15.06
-1 +0.71	330	2.91	10.45	24.25	35	3.04	3.07	2.46
-0.71 +0.25	900	7.67	11.75	17.82	33.67	9.34	6.85	7.65
-0.25 +0.15	467.6	3.97	13.05	13.52	40.93	5.39	2.43	4.22
-0.15 +0.104	876.82	7.47	13.43	9.71	43.17	10.4	3.27	8.34
-0.104 +0.053	110.62	0.94	13.25	12	40.92	1.29	0.51	0.99
-0.053	960	8.19	9.05	9.1	38.8	7.68	3.36	8.21

Çizelge 3.4. Konili kırıcı ürününün elek analizi sonucu

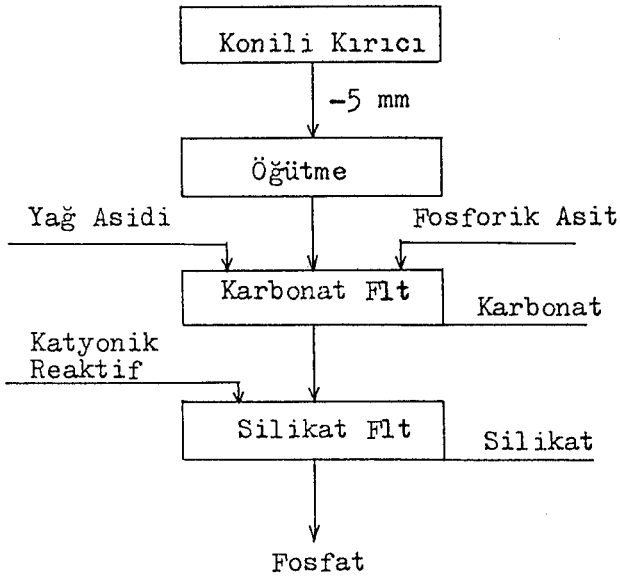
Elek Ebadı (mm)	% N	% P 0 2 5	% N * P 0 2 5	ELEK ÜSTÜ			% P 0 2 5 Randıml.	ELEK ALTI		
				% Küm.N * P 0 2 5	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5		% Küm.N * P 0 2 5	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5
+2	53.19	8.4	446.8	53.19	446.8	8.4	46.3	100	965	9.65
-2 +1	15.74	10.15	159.76	68.93	606.56	8.8	16.55	46.81	518.2	11.07
-1 +0.71	2.81	10.45	29.36	71.74	635.92	8.86	3.04	31.07	358.44	11.53
-0.71 +0.25	7.67	11.75	90.12	79.41	726.04	9.14	9.34	28.26	329.08	11.64
-0.25 +0.15	3.99	13.05	52.07	83.44	778.11	9.33	5.39	20.59	238.96	11.6
-0.15 +0.104	7.47	13.43	100.33	90.87	878.44	9.67	10.4	16.6	186.89	11.25
-0.104 +0.053	0.94	13.25	12.45	91.81	890.89	9.7	1.29	9.13	86.56	9.49
-0.053	8.19	9.05	74.11	100	965	9.657	7.68	8.19	74.11	9.05
	100	9.65	965							

Şekil 3.1. Konili kırıca ürünün kümülatif elek altı eğrisi





Şekil 3.2. Uygulama I.

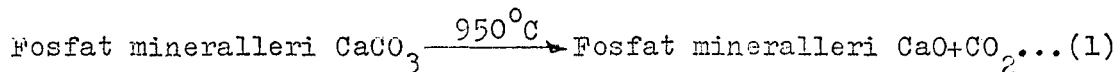


Şekil 3.3. Uygulama II

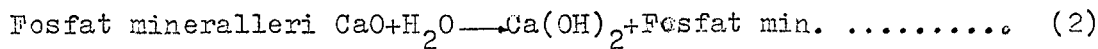
III.4.1. Kalsinasyon deneyleri

Şemikan türü cevherde fosfatik Oolitlerin matriksten kolayca dağılması nedeniyle boyut küçültme işlemlerinden sonra Kalsit ve Silisin iri boyutlarda toplandığı, fosfatın ise ince boyuta geçtiği gözlenmektedir. Çizelge 12'de görüldüğü gibi +2mm boyutunda P_2O_5 tenörünün %8.40'a kadar düşmekte, buna karşın CaO %34.62 ve SiO_2 %26.67 ye yükselmektedir.

Fosfat tenörünün düşük buna karşın CaO ve SiO_2 tenörlerinin yüksek olduğu +2mm boyutlu cevherden, kalsitin ayrılması için kalsinasyon yöntemi denenmiştir. Kalsinasyon işlemi için 100 gr lık temsili numuneler laboratuvar tipi fırında $950^{\circ}C$ sıcaklıkta 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonunda kireçtaşı CO_2 ve CaO ya ayrışmakta CO_2 baca gazları ile birlikte uçarak ortamdaki uzaklaşmaktadır.



Kalsine edilen ürün 300 meşlik elekten sulu olarak elenerek elek üstü bir sonraki işlem için kurutucuya verilmiştir. Eleme esnasında su ile temas eden kalsiyumoksit, hidrosil konumuna dönüşmekte ve elek altına geçmektedir. Yapılan kimyasal analiz sonucu bu ürünün P_2O_5 içeriğinin çok düşük olduğu görüldüğünden artık olarak ayrılmıştır (Çizelge 3.4).



Çizelge 3.5. Kalsinasyon sonucu P_2O_5 , $\%SiO_2$, $\%CaO$ değerleri ve dağılımı.

BOYUTLAR mm	AĞIRLIK N (Gr)	% N	Tenör %			Dağılım %		
			P_2O_5	SiO_2	CaO	P_2O_5	SiO_2	CaO
+ 0.053	25	50.00	13.77	48.76	19.21	81.97	91.41	27.74
- 0.053	25	50.00	3.03	4.58	50.03	18.03	5.59	72.26
Besleme	50	100.00	8.40	26.67	34.62	100.00	100.00	100.00

III.4.2. Öğütme deneyleri

Kalker çimento maddesinin çok gevrek olması, öğütmede bol şlam teşekkülüne yol açması ve kollofanit ve dahlit tanelerinin oldukça sert mikrokristalin kuvarsa oranla daha kolay ufalanarak ince boyutlara geçmesi nedeniyle gerek fosfat tanelerin istenilmeyen ufalanmasını önlemek gerekse flotasyon çalışmalarında güçlüklerle sebep olan şlam teşekkülünü önlemek için kademeli öğütme yapılmıştır.

Deneyler 20.5cm çaplı laboratuvar tipi çelik bilyalı değirmende kuru olarak yapılmış, değirmen hızı 56 d/d, bilya yükü 4,5kg olarak sabit tutulmuştur.

Öğütme deneyi sonuçları Çizelge 3.6, 3.7, 3.8 ve Şekil 3.4, 3.5, 3.6'da verilmiştir.

Tablolar incelendiğinde +0,150mm üründe P_2O_5 yüzdesinin çok düşük olduğu, 0.150mm altına inildikçe P_2O_5 yüzdesinde ani bir artış olduğu gözlenmiştir. 0.045 mm altında ise hem miktar hem de P_2O_5 içeriği olarak yüksek bir değer göze çarpmaktadır.

0.150 mm altına öğütme

Kalsinasyon sonrası; + 300 meşh ürünü

Öğütme süresi ; (0,5+0,5+1+1+2+2+2+3+5) 17 dakika

Sonuçlar ; Çizelge 3.6 Şekil 3.4 Çizelge 3.9.

Konili kırıcı sonrası -2mm ürünü

Öğütme sonrası; (0,5+0,5+1+1+2+2+3+5) 15 dakika

Sonuçlar ; Çizelge 3.7, Şekil 3.5 Çizelge 3.10.

Konili kırıcıda +5mm altına öğütülen cevher için

Öğütme süresi ; (0,5+0,5+1+1+2+2+3+5) 15 dakika

Sonuçlar ; Çizelge 3.8, Şekil 3.6 Çizelge 3.11.

III.4.3. Flotasyon deneyleri

III.4.3.1. Kalsinasyon sonrası silikat flotasyon deneyleri

Silis ve fosfatın ufalanma farklarından yararlanılarak istenilen zenginleşmenin temin edilemediği, kırma ve öğütme deneyleri sonuçlarından anlaşılmaktadır (Çizelge 3.3, 3.6, 3.7, 3.8).

Fosfat ile Silisin özgül ağırlık farklarının azlığı ve tane serbestleşmesinin çok küçük boyutta olması gravite ayırmasını başarısız kılmaktadır. Fosfat taneleri öğütme sonucu çok fazla incelmeleri nedeniyle bir elektro-statik ayırma işlemini olanaksız hale getirmektedir.

Bu durumda, fosfat-silisin ayrılabilmesi için uygulanabilir metodların kalsinasyon ve flotasyon olacağı açıktır. Çizelge 13 incelendiğinde kalsinasyon sonucu P_2O_5 tenörünün 13.27'ye yükseldiği görülmektedir. Bu sonuçlar kalsinasyonun ancak bir ön zenginleştirme için yararlı olabileceği ve zenginleştirme için en uygun yöntemin flotasyon olacağını göstermektedir.

Flotasyon özellikleri bakımından; fosfatlar, polar tuz tipi mineraller grubuna, silis ise oksidler ve silikatlar grubuna dahildirler. Farklı özelliklerinden dolayı flotasyonla ayrılabilmeleri mümkündür. Fosfat mineralleri anionik kollektörlerle, silikatlar ise kationik kollektörlerle ile yüzdürülmektedir.

Yapılan on incelemelerde kationik bir kollektörle, silikatların yüzdürülmesi daha uygun olacağı tespit edilmiştir. Kollektör olarak Koko Amin Asetat (Armac C) kullanılmış ve diğer faktörlerin flotasyon etkileri incelenmiştir. Deneylerde;

- Kollektör miktarının tesbiti,
- PH değerinin flotasyona etkisi,
- Pulpte katı oranının etkisi incelenmiştir.

Kollektör Miktarının Flotasyona Etkisinin İncelendiği Deneyler:

Değişik miktarlarda Koko Amin Asetat kullanılarak yapılan deneylerde aşağıdaki değerler sabit tutulmuştur.

PH	; 6
Fosforik asit miktarı	; 123.6 kg/ton
Kıvam zamanı	; (5+5) 10 dk.
Flotasyon zamanı	; (5+5) 10 dk.
Pulpte katı oranı	; % 17
Öğütme boyutu	; 0.150 mm altı

Çizelge 3.6. 0.150mm altına öğütülen cevherin tenör ve dağılımı (kalsinasyon sonrası)

BOYUT (mm)	AĞIRLIK N(Gr)	% N	Tenör %		Dağılım %	
			P ₂ O ₅	SiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂
+ 0.300	25	6.04	1.00	99.81	0.44	11.75
- 0.300+0.212	10	2.41	2.00	92.23	0.35	4.56
- 0.212+0.150	25	6.04	5.51	79.17	2.42	9.81
- 0.150+0.106	155	37.35	16.32	40.15	44.26	30.76
- 0.106+0.075	85	20.48	15.87	41.35	23.60	17.37
- 0.075+0.053	55	13.25	15.84	44.73	15.24	12.15
- 0.053+0.045	40	9.63	15.04	45.78	10.52	9.04
-0.045	20	4.80	9.10	46.25	3.17	4.56
		100.00			100.00	

Çizelge 3.7. 0.150 mm altında öğütülen cevherin tenör ve dağılımı (-2mm)

Elek Ebadı (mm)	Ağırlık (gr)	% N	TENÖR %			DAĞILIM %		
			P O 2 5	SiO 2	CaO	P O 2 5	SiO 2	CaO
+0.3	30	5.24	1	90.25	3.76	0.47	27.62	0.5
- 0.3 + 0.212	15	2.61	1.8	73.43	13.23	0.42	11.19	0.91
- 0.212 + 0.15	25	4.36	4.65	41.17	30.54	1.83	10.49	3.42
- 0.15 + 0.106	220	38.4	13.92	8.86	42.35	48.29	19.97	41.76
- 0.106 + 0.075	103	17.98	12.83	11.57	41.85	20.85	12.15	19.32
- 0.075 + 0.053	70	12.12	10.37	11.16	41.92	11.45	7.97	13.16
- 0.053 + 0.045	60	11.47	10.27	9.58	42.16	7.7	5.83	11.53
- 0.045	50	8.72	8.86	9.52	42.91	6.99	4.85	6.9

Elek Ebadı (mm)	Ağırlık (gr)	% N	TENÖR %			DAĞILIM %		
			P O 2 5	SiO 2	CaO	P O 2 5	SiO 2	CaO
+0.3	55	12.71	1	80.62	11.92	1.31	46.45	4.14
- 0.3 + 0.212	14	3.2	2.3	67.5	13.36	0.76	9.79	1.17
- 0.212 + 0.15	16.5	3.81	10.23	32.6	27.57	3.69	5.63	3.29
- 0.15 + 0.106	127.5	29.47	13.77	10.29	41.34	42.05	13.85	33.31
- 0.106 + 0.075	82	18.95	11.4	12.08	40.55	22.38	10.38	21
- 0.075 + 0.053	47.5	10.98	10.77	10.78	39.36	12.25	5.37	11.82
- 0.053 + 0.045	55	12.72	9.07	9.46	42.31	11.95	5.45	14.71
- 0.045	36	8.32	6.48	8.16	46.44	5.58	3.08	10.56

Çizelge 3.8. 0.150 mm altında öğütülen tenör ve dağılımı (konili kırıcı ürünü -5mm).

Şekil 3.9.0.150mm altına öğütülen cevherin elek analizi sonucu
(kalsinasyon sonrası)

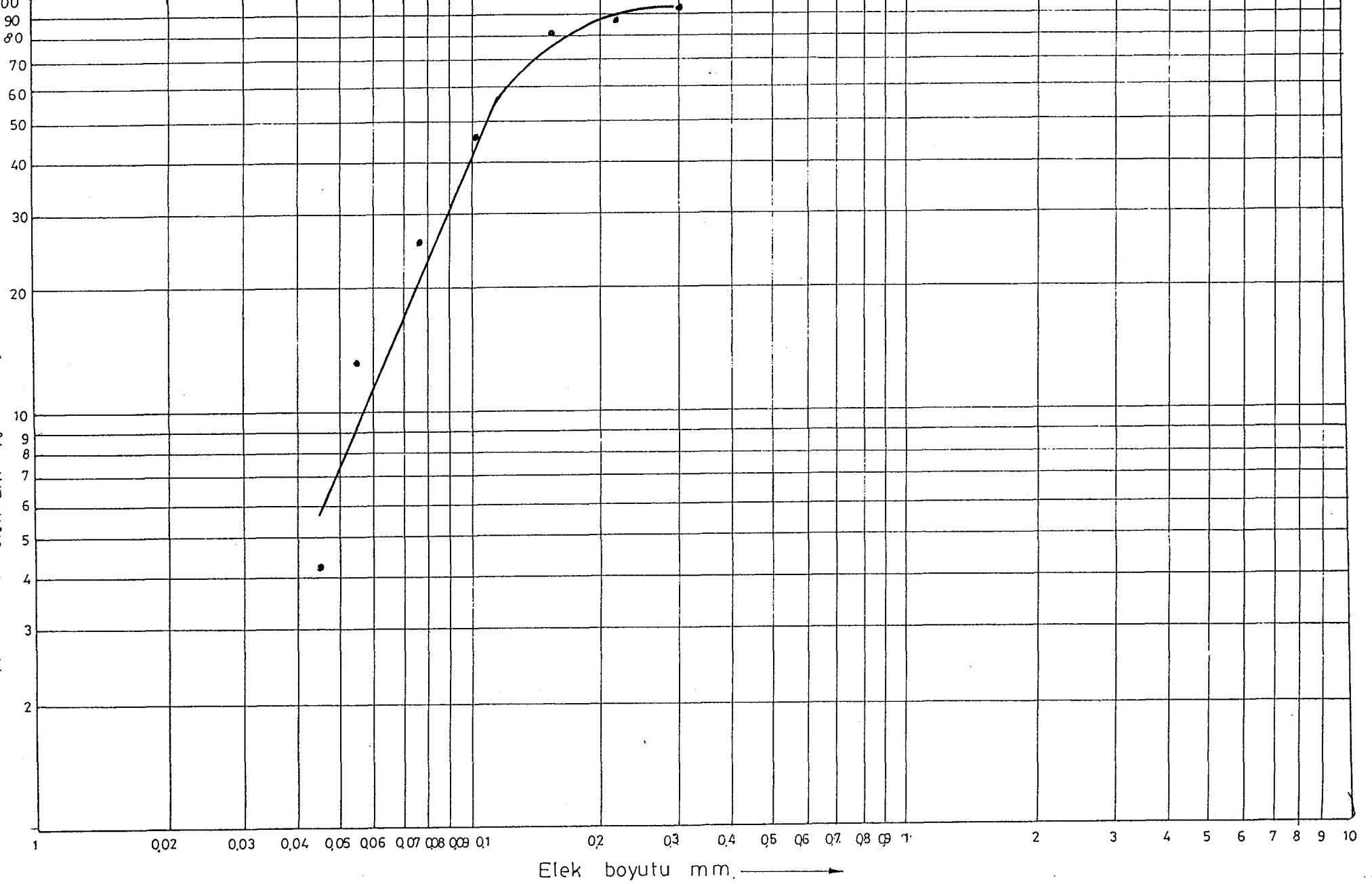
Elek Ebadı (mm)	% N	% P 0 2 5	% N * P 0 2 5	ELEK ÜSTÜ			% P 0 2 5 Randim.	ELEK ALTI		
				% Küm.N	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5		% Küm.N	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5
				+0.3	6.04	1		6.04	6.04	6.04
-0.3 +0/212	2.41	2	4.82	8.45	10.86	1.28	0.35	93.96	1371.06	14.59
-0.212 +0.15	6.04	5.51	33.29	14.49	44.15	3.04	2.42	91.55	1366.24	14.92
-0.15 +0.106	37.35	16.32	609.55	51.84	653.7	12.6	44.26	85.51	1332.95	15.58
-0.106 +0.075	20.48	15.87	325.01	72.32	978.71	13.53	23.6	48.16	723.4	15.02
-0.075 +0.053	13.25	15.84	209.88	85.57	1188.59	13.89	15.24	27.68	398.39	14.39
-0.053 +0.045	9.63	15.04	144.83	95.2	1333.42	14	10.52	14.43	188.51	13.06
-0.045	4.8	9.1	43.68	100	1377.1	13.77	3.17	4.8	43.68	9.1

Elek Ebadı (mm)	% N	% P 0 2 5	% N * P 0 2 5	ELEK ÜSTÜ			% P 0 2 5 Randim.	ELEK ALTI		
				% Küm.N	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5		% Küm.N	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5
				+0.3	5.24	1		5.24	5.24	5.24
-0.3 +0/212	2.61	1.8	4.7	7.85	9.94	1.26	0.42	94.76	1101.76	11.62
-0.212 +0.15	4.36	4.65	20.27	12.21	30.21	2.47	1.83	92.15	1097.06	11.9
-0.15 +0.106	38.4	13.82	534.53	50.61	564.74	11.22	48.28	87.79	1076.79	12.26
-0.106 +0.075	17.98	10.48	230.77	68.59	795.51	11.59	20.85	49.39	542.26	10.97
-0.075 +0.053	12.28	7.17	126.72	20.51	222.21	11.41	11.45	31.41	11.499	9.92
-0.053 +0.045	10.47	9.27	107.52	91.28	1029.75	11.28	9.7	19.19	184.77	9.63
-0.045	8.72	8.86	77.25	100	1107	11.07	6.98	8.72	77.25	8.86
	100	11.07	1107							

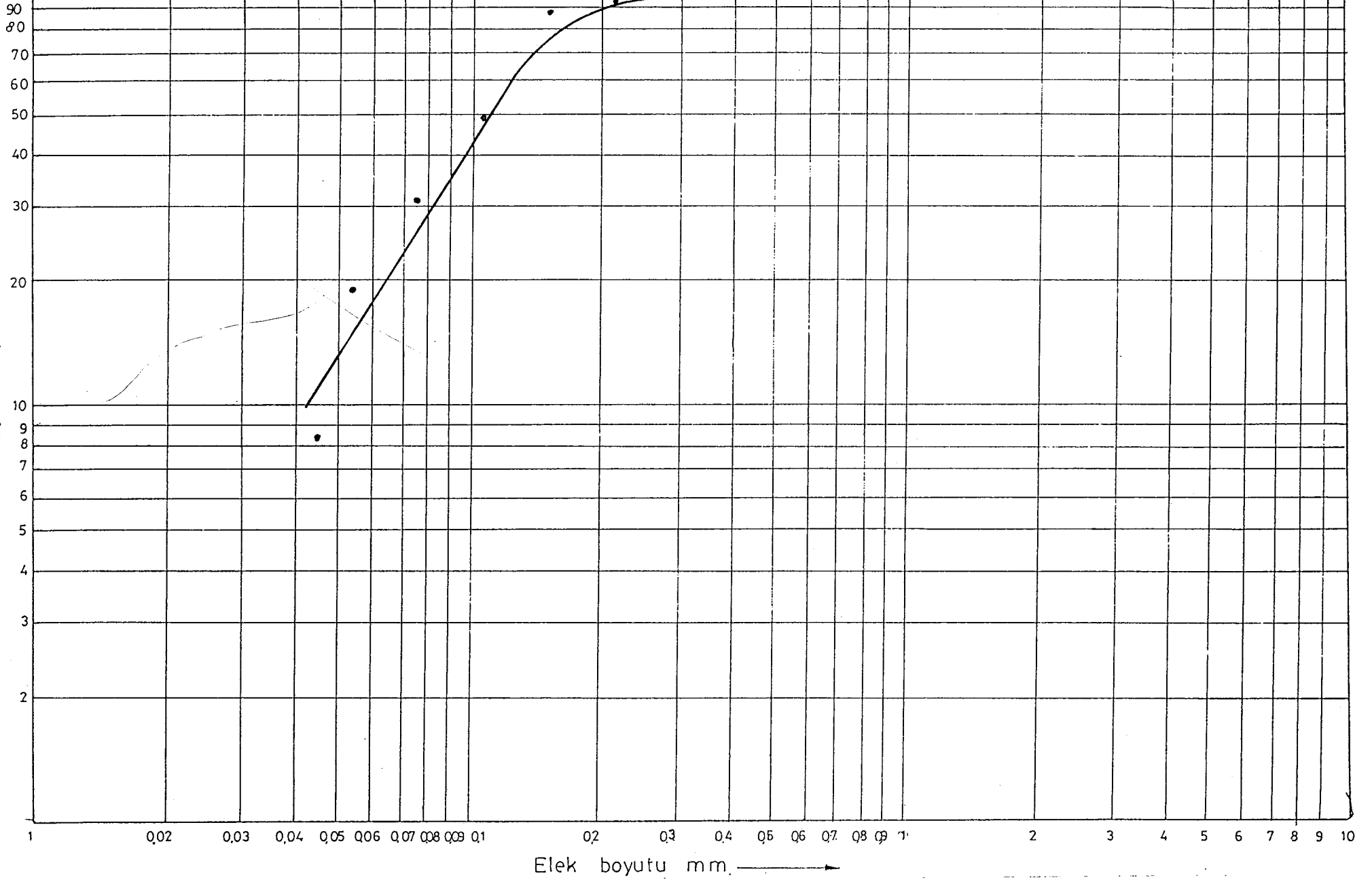
Çizelge 3.10. 0.150 mm altına öğütülen cevherin elek analizi sonucu (-2mm).

Çizelge 3.11. 0.150 mm altına öğütülen cevherin elek analizi sonucu (konili karıcı ürünü -5 mm).

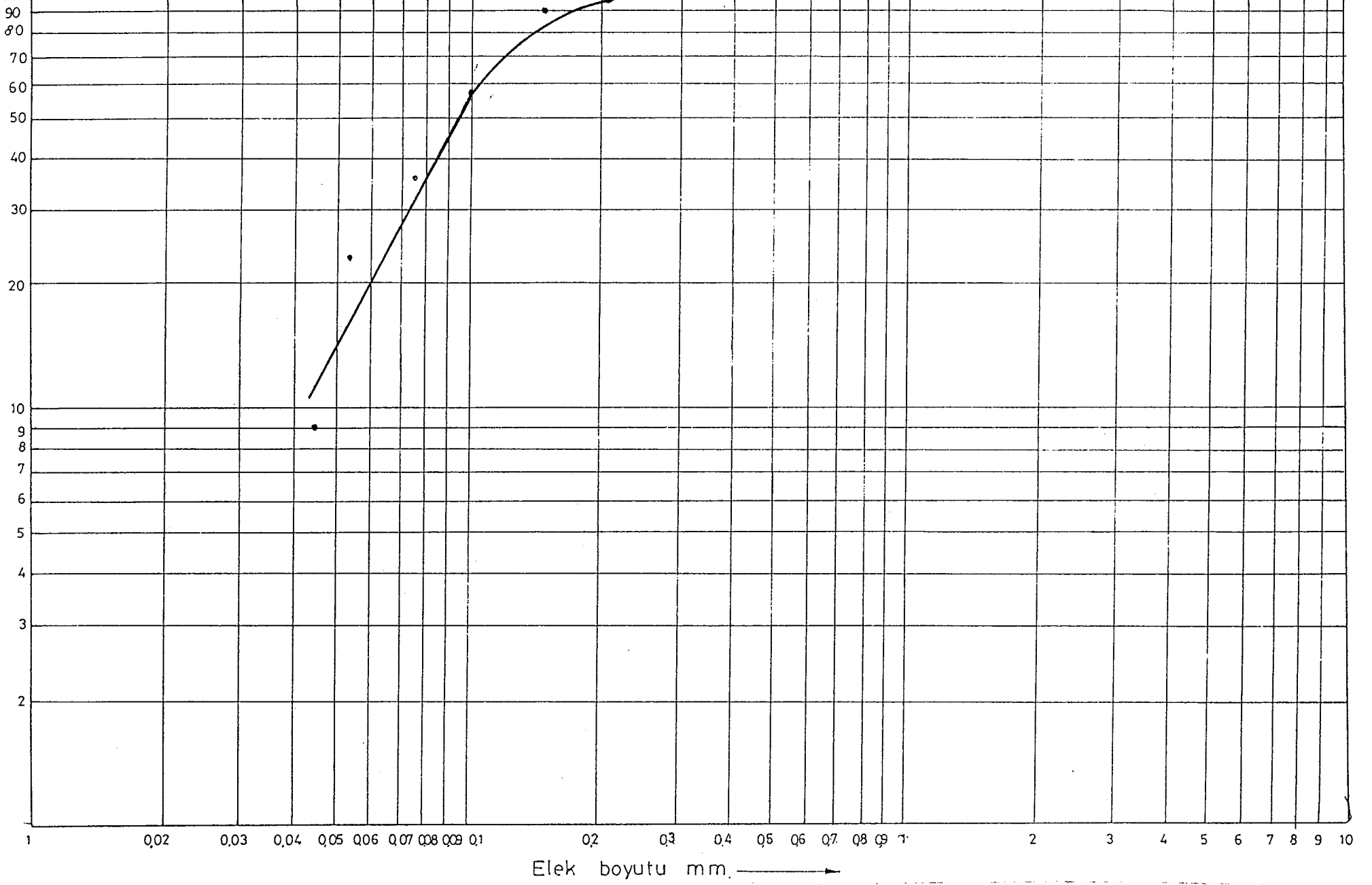
Elek Ebadı (mm)	% N	% P 0 2 5	% N * P 0 2 5	ELEK ÜSTÜ			% P 0 2 5 Randım.	ELEK ALTI		
				% Küm.N * P 0 2 5	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5		% Küm.N * P 0 2 5	% Küm.N * P 0 2 5	% P 0 2 5
+0.3	12.71	1	12.71	12.71	12.71	1	1.31	100	965	9.65
-0.3 +0.212	3.21	2.3	7.36	15.91	20.07	1.26	0.76	87.29	952.29	10.9
-0.212 +0.15	3.65	10.23	35.66	19.72	55.73	2.82	3.69	84.09	944.43	11.23
-0.15 +0.106	29.47	13.77	405.8	49.19	461.53	9.38	42.05	80.44	909.27	11.3
-0.106 +0.075	18.95	11.4	216.03	68.14	677.56	9.94	22.38	50.97	503.47	9.97
-0.075 +0.053	10.98	10.77	118.25	79.12	795.82	10.05	12.25	32.02	287.44	8.98
-0.053 +0.045	12.72	9.07	115.27	91.84	911.08	9.92	11.95	21.04	169.19	8.04
-0.045	8.32	6.48	53.91	100	965	9.657	5.58	8.32	53.91	6.48
	100	9.65	965							



Şekil 3.4. Öğütme devresine ait kümülatif elek altı eğrisi (kalsinasyon sonrası)



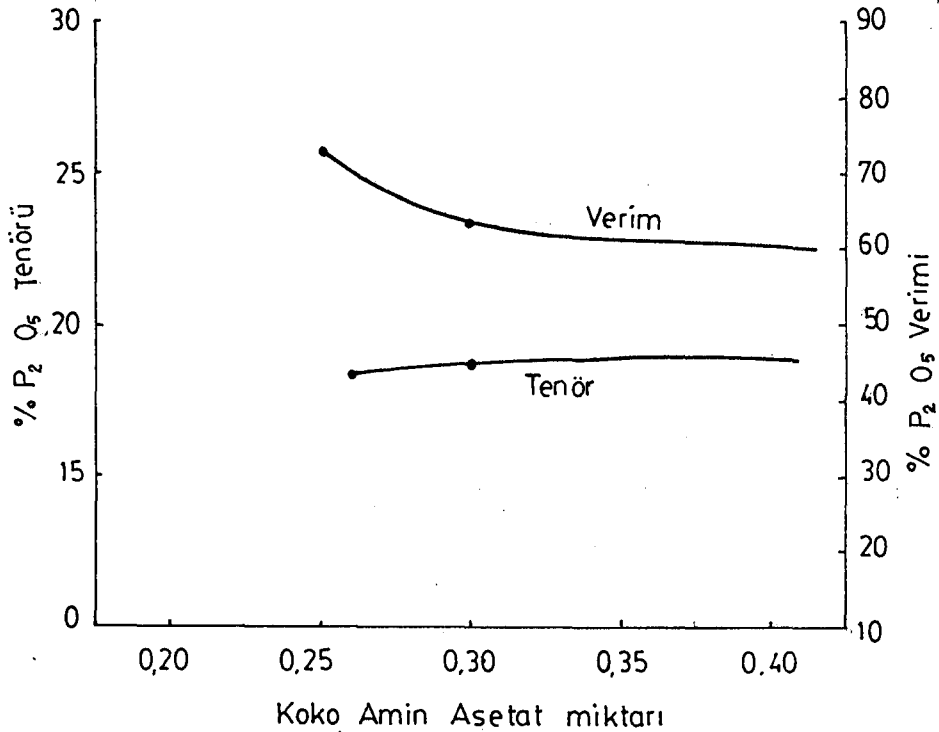
Şekil 3.5. Öğütme devresine ait kümülatik elek altı eğrisi (-2mm).



Şekil 3.6. Öğütme devresine ait kümülatif elek altı eğrisi (-5mm).

Çizelge 3.72. Kollektör miktarının etkisinin incelendiği deneyler

Kokó Amin Asetat mik kg/t	Ürünler	Miktar % N	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ Randımanı %
0.40	yüzen (silis)	48.70	12.77	39.37
	Batan	51.30	18.67	60.63
	Besleme	100.00	15.80	100.00
0.30	yüzen (silis)	46.25	12.61	39.93
	Batan	53.75	18.54	63.07
	Besleme	100.00	15.80	100.00
0.26	yüzen (silis)	39.75	11.78	36
	Batan	60.25	18.45	70.36
	Besleme	100.00	15.80	100.00



Şekil 3.7. Fosfat konsantresinde P₂O₅ tenör ve verimin Kokó Amin Asetat miktarına göre değişimi.

Çizelge 3.12 incelendiğinde P_2O_5 tenörünün Koko Amin Asetat miktarındaki artışla orantılı olarak arttığı P_2O_5 veriminin ise artışla ters orantılı olarak düştüğü görülmektedir. P_2O_5 tenör ve verimi bakımından en iyi sonucun 0.30 kg/ton Koko Amin Asetat kullanımı ile gerçekleştiği görülmektedir.

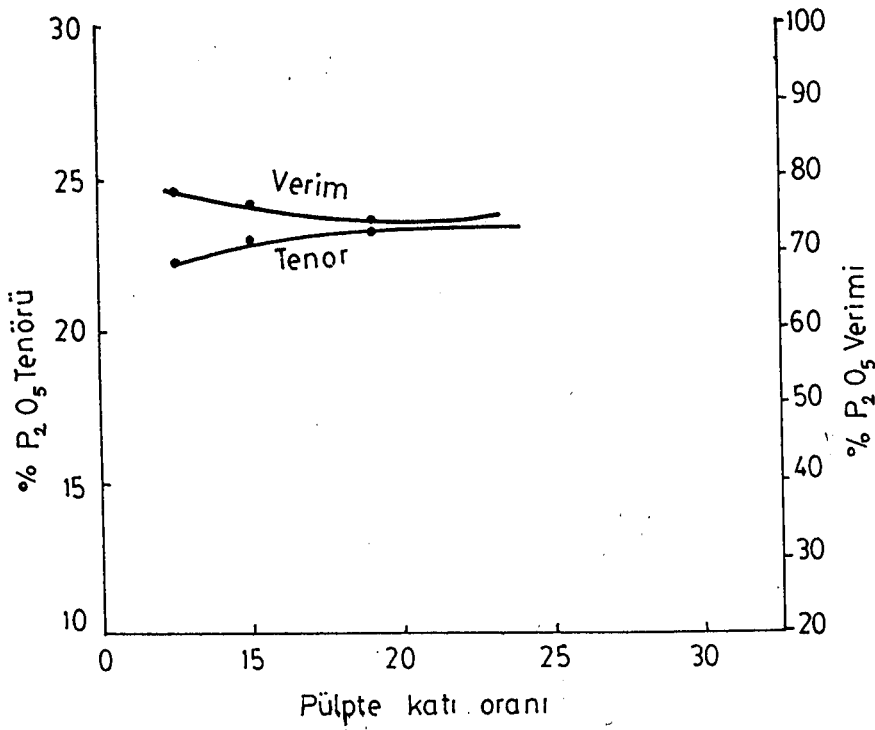
Pulpte Katı Oranının Flotasyona Etkisinin İncelendiği Deneyler:

Aşağıda belirtilen şartlar sabit tutularak çeşitli pulp oranında deneyler yapılmıştır.

PH	; 5.5
Posforik asit miktarı	; 144 kg/ton
Koko Amin Asetat miktarı;	0.47 kg/ton
Kıvam zamanı	; (5+5) 10 dk.
Flotasyon zamanı	; (5+5) 10 dk.
Öğütme boyutu	; 0,150 mm altı

Çizelge 3.13. Pulpte katı oranının etkisinin incelendiği deneyler

Pulp yoğunluğu	Ürünler	% N	% P_2O_5	% P_2O_5 verimi
% 19	Yüzen	49.21	8.17	25.45
	Batan	50.79	23.19	74.55
	Besleme	100.00	15.80	100.00
% 15	Yüzen	47.05	7.54	22.45
	Batan	52.95	23.13	77.55
	Besleme	100.00	15.80	100.00
% 12,5	Yüzen	44.78	7.51	21.29
	Batan	55.22	22.52	78.71
	Besleme	100.00	15.80	100.00



Şekil 3.8. Fosfat konsantresinde; P₂O₅ tenör ve veriminin pülpte teki katı oranına göre değişimi.

Deney sonuçları incelendiğinde pülpte katı oranı arttıkça P₂O₅ teneerünün yükseldiği, verimin ise düştüğü görülmektedir. Tenör ve verim açısından pülpte %12,5 katı oranı seçilmiştir.

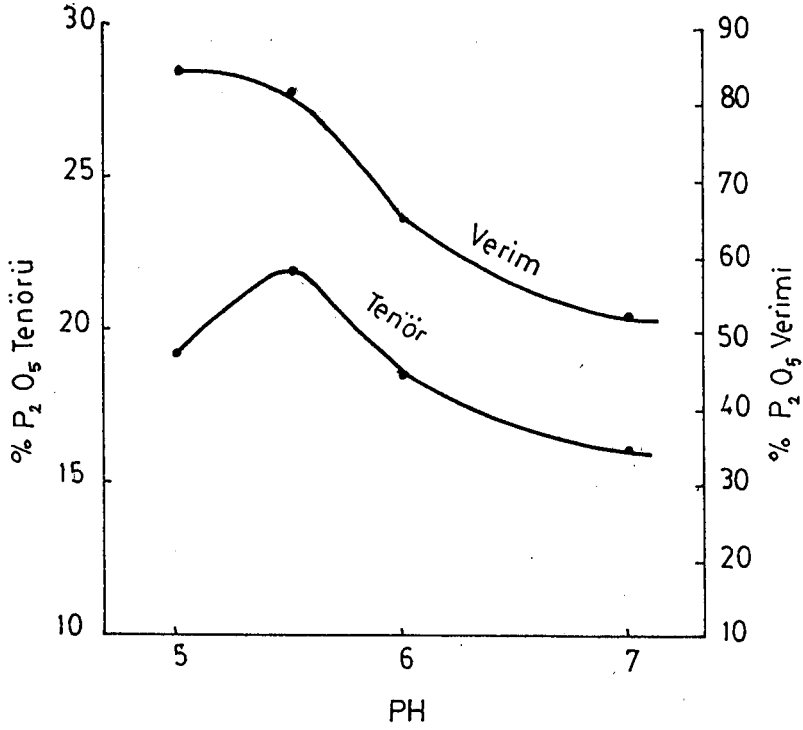
PH Değerinin Flotasyon Etkisini İncelemek İçin Yapılan Deneyler:

Deneylerde PH değeri dışında aşağıda belirtilen diğer koşullar sabit tutulmuştur.

Koko Amin Asetat miktarı ; 0.30 kg/Ton
 Kıvam zamanı ; (6+7) 13 dakika
 Flotasyon zamanı ; (5+5) 10 dakika
 Pülpte Katı Oranı ; % 12,5
 Öğütme boyutu ; 0.150mm altı

Çizelge 3.14. PH değerleri, ayarlayıcı reaktif miktarının incelendiği deneyler

PH değeri	PH ayarlayıcı reaktif	Ürünler	% N	% P ₂ O ₅	%P ₂ O ₅ verimi
7	Fosforik Asit 82.42kg/t	Yüzen	49.00	12.25	47.43
		Batan	51.00	16.32	52.70
		Besleme	100.00	15.80	100.00
6	Fosforik Asit 123.6 kg/t	Yüzen	44.71	12.35	35.00
		Batan	55.29	18.58	65.00
		Besleme	100.00	15.80	100.00
5.5	Fosforik Asit 144.2 kg/t	Yüzen	44.23	6.99	19.60
		Batan	55.77	22.79	80.40
		Besleme	100.00	15.80	100.00
5	Fosforik Asit 164.8 kg/t	Yüzen	30.51	8.23	15.91
		Batan	69.49	19.12	84.09
		Besleme	100.00	15.80	100.00



Şekil 3.9. Fosfat konsantrisinde; P₂O₅ tenör ve verimin PH değerine bağlı olarak değişimi.

PH 5.5'da yapılan deney, selektivite bakımından en iyi sonucu vermiştir.

En İyi Sonucun Alındığı Flotasyon Şartları ve Sonuç:

PH	; 5.5
Fosforik asit miktarı	; 144.2 kg/ton
Koko Amin Asetat miktarı	; 0.3 kg/ton
Kıvam zamanı	; 15 dak.
Flotasyon zamanı	; 10 dak.
Pülpte katı oranı	; % 12,5
Öğütme boyutu	; 0.150 mm altı

Çizelge 3.15. En iyi şartlar ve sonucun alındığı flotasyon deneyi.

Ürünler	% N	% P ₂ O ₅	% SiO ₂	% P ₂ O ₅ verimi
Yüzen	44.23	6.99	83.08	19.16
Batan	55.77	22.79	9.20	80.04
Besleme	100.00	15.80	41.88	100.00

III.4.3.2. Karbonat silikat flotasyon deneyleri

Konili kirici ürününün 2mm lik elekten kuru olarak elenmesi sonucu elek altına geçen üründe P_2O_5 , SiO_2 , CaO miktarlarının %11.07 %17,12, %38,80 olduğu görülmektedir (Çizelge 3.3). Bu sonuçlar bir ön eleme ile daha sert olan silisin fosfat ve kalkere oranla daha fazla miktarda elek üstünde toplandığını elek altına geçen üründe fosfat ve kalsit değerlerinde bir artış olduğunu göstermektedir. Elek altına geçen ürünün öğütme deneyi sonuçları (Çizelge 3.6) da verilmiştir. Öğütme işlemi sonucu 0.150 mm üzeri üründe P_2O_5 tenörünün yaklaşık % 1.4'e düştüğü, 0.045 mm altında ise %8.86 olduğu görülmektedir. -0.150 + 0.045 mm fraksiyonu %11.80 P_2O_5 , %9.92 SiO_2 , %42.14 CaO içermektedir.

Benzer durum konili kırıcıda 5mm altında kırılan cevherin direk öğütme devresine verilmesi sonucunda da görülmektedir. Öğütme deneyi sonuçları incelendiğinde 0.150 mm üzerinde P_2O_5 miktarının %1.26 ya düştüğü, 0.045 mm altında ise %8.18 olduğu görülmektedir. -0.150 mm +0.045mm fraksiyonun P_2O_5 , SiO_2 ve CaO içeriği %11.86, %12.44, %40.99 dur (Çizelge 3.7).

Tüm bu sonuçlar yapılan öğütme deneylerinin fosfat, silis ve kalkerin ufalanma özelliklerinden dolayı yapılabilecek bir zenginleştirmenin yetersiz olduğunu göstermektedir. Keza özgül ağırlık farklılıklarından yararlanılarak yapılabilecek bir gramemetrik ayırmada özgül ağırlık farklılıklarının azlığında ve serbestleşmenin çok küçük boyutlarda gerçekleşmesinden dolayı başarısız olmaktadır. Bu çalışmada kalker, silis gangli cevherin zenginleştirilmesi için iki aşamalı karbonat-silikat flotasyonu denenmiştir. Karbonat flotasyonunda kalker gang bir yağ asiti ile yüzdürülürken gerek fosfatlı tanelerin bastırılması gerekse PH ayarlayıcısı olarak fosforik asit kullanılmıştır. Karbonat flotasyonunu takiben katyonik bir kollektörle silikat flotasyonu yapılmıştır.

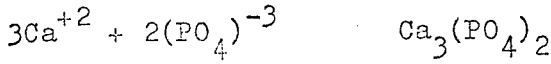
KARBONAT FLOTASYONU

Kalker ve fosfatlar polar tuz tipi mineraller grubuna girdiklerinden flotasyon karakterleri aynıdır. Bu mineraller anyonik kollektörlere karşı hassastırlar. Yüzeylerindeki kimyasal aktivite yüksek olduğundan kollektörün yüzeye illeşmesi kimyasal adsorpsiyon

ile gerçekleşmektedir.

Kalker ile fosfatın ayrılması, fosfatlı tanelerin yüzdürülerek kalsitin bastırılması veya kalkerli gankın yüzdürülerek fosfatın bastırılması şeklinde sağlanmakta birinci flotasyon alkali ortamda ikincisi ise asit ortamda yapılmaktadır.

Asit ortam flotasyon deneylerinde PH kontrol reaktifi ve fosfatı bastırıcı özelliği gözönüne alınarak fosforik asit kullanılmıştır. Bu asit pulpe ilave edildiğinde, fosfat tanelerinin yüzeylerindeki Ca^{+2} iyonları, dissosiyeye olan fosforik asidin $(PO_4)^{-3}$ iyonu ile birleşerek kalsiyum fosfatı meydana getirirler.



Böylece tane yüzeylerinde negatif iyon miktarı, $(PO_4)^{-3}$ fazlası yüzünden artmakta ve fosfat tanelerinin yüzeyleri negatif yüklü olmaktadır (Aplan ve Fuerstenau, 1962).

Asit ortam flotasyon denemelerinde kollektör olarak sodyum oleat kullanılmış ve aşağı belirtilen faktörlerin flotasyon tesiri incelenmiştir.

Sodyum oleat miktarının flotasyona etkisi
Pülp te katı oranının flotasyona etkisi
PH değerinin flotasyona etkisi

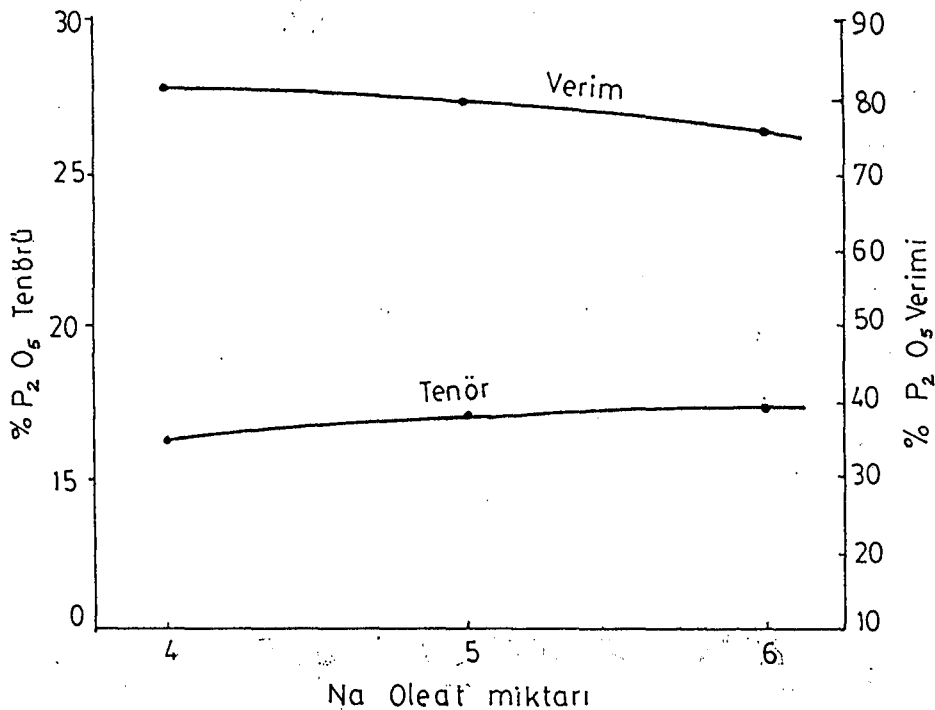
Sodyum Oleat Miktarının Flotasyona Etkisinin İncelendiği Deneyler

PH	; 4.8
Kıvam zamanı	; (5+5+5) 15 dk.
Flotasyon zamanı	; (4+4) 8 dk.
Fosforik asit miktarı	; 133.9 kg/ton.
Pulpte katı oranı	; 12,5
Öğütme boyutu	; 0.150 mm altı

Çizelge 3.16. Sodyum oleat miktarının flotasyona etkisinin incelendiği deneyler

Na Oleat miktarı kg/ton	Ürünler	% N	% P ₂ O ₅	% P ₂ O ₅ verimi
4	Yüzen	41	5.31	218.45
	Batan	59	16.31	81.55
	Besleme	100	11.80	100.00
5	Yüzen	45	5.26	20.10
	Batan	55	17.15	79.90
	Besleme	100	11.80	100.00
6	Yüzen	48	5.78	24.00
	Batan	52	17.35	76.00
	Besleme	100	11.80	100.00

P₂O₅ tenörünün, sodyum oleat miktarındaki artışla lineer olarak arttığı verimin ise ters orantılı olarak düştüğü görülmüştür. Tenör ve randıman açısından en uygun sonuç 5 kg/ton sodyum oleat kullanımı ile gerçekleşmektedir.



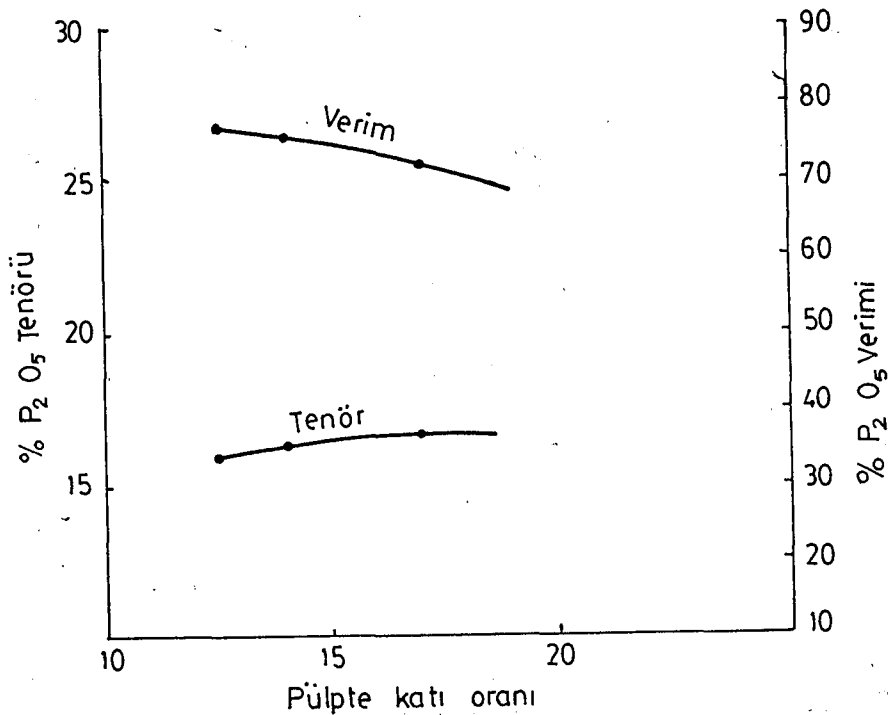
Şekil 3.10. Fosfat konsantrisinde: P₂O₅ tenör ve veriminin Sodyum

Pulpte Katı Oranının Flotasyona Etkisinin İncelendiği Deneyler

PH ; 5
 Fosforik asit miktarı ; 123,6 kg/ton
 Kıvam zamanı ; (5+7+7) 19 dk.
 Sodyum oleat miktarı ; 0.30 kg/ton
 Flotasyon zamanı ; (5+5) 10 dk.
 Öğütme boyutu ; 0.150 mm altı

Çizelge 3.17. Pulpte katı oranının flotasyona etkisinin incelendiği deneyler.

Pulp Yoğunluğu	Ürünler	% N	% P ₂ O ₅	% P ₂ O ₅ verimi
12,5	Yüzen	43	16.18	23
	Batan	57	16.04	77
	Besleme	100	11.80	100
14	Yüzen	45	6.23	24
	Batan	55	16.35	76
	Besleme	100	11.80	100
17	Yüzen	49	6.54	27
	Batan	51	16.85	73
	Besleme	100	11.80	100



Şekil 3.11. Fosfat konsantresinde: P₂O₅ tenör ve veriminin katı oranına bağlı olarak değişimi.

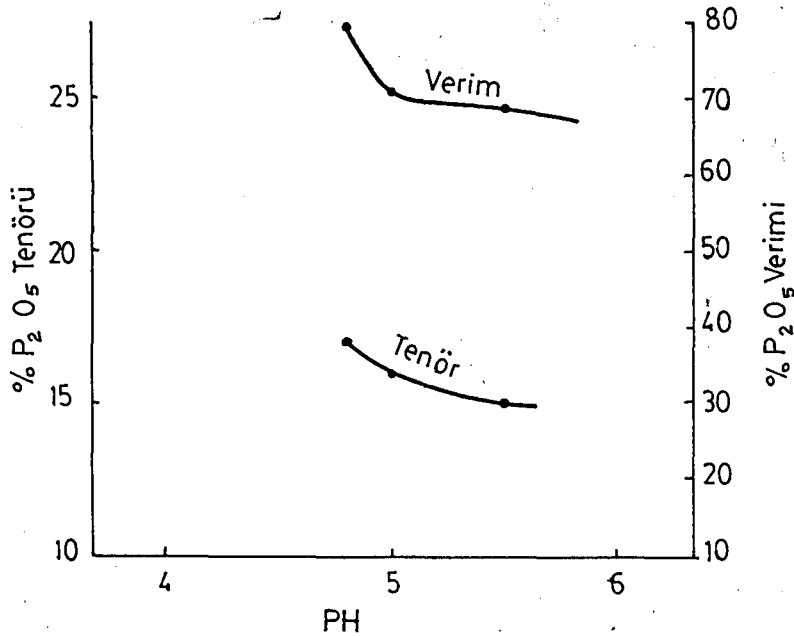
Pulpte katı oranı arttıkça P_2O_5 tenörünün yükseldiği randımanın ise düştüğü görülmektedir. Pulpte % 12.5 katı oranı en uygun sonuç olarak seçilmiştir.

PH Değerinin Flotasyona Tesirini İnceleme İçin Yapılan Deneyler

Sodyum oleat miktarı ; 5 kg/ton
 Kıvam zamanı ; (5+5+5) 15 dk.
 Flotasyon zamanı ; (4+4) 8 dk.
 Pulpte katı oranı ; 12,5
 Öğütme boyu ; 0,150 mm altı

Çizelge 3.18. PH değerinin flotasyona etkisi.

PH değeri	Ürünler	% N	% P_2O_5	% P_2O_5 verimi
4.8	Yüzen	45.00	5.26	20.01
	Batan	55.00	17.15	79.99
	Besleme	100.00	11.80	100.00
5	Yüzen	46.25	7.26	29.00
	Batan	53.75	16.00	71.00
	Besleme	100.00	11.80	100.00
5.5	Yüzen	48.00	8.17	31.00
	Batan	52.00	15.15	69.00
	Besleme	100.00	11.80	100.00



Şekil 3.12. Fosfat konsantresinde: P_2O_5 tenör ve dağılımı PH değerine göre değişimi.

Karbonat Flotasyon Deneylerinde Elde Edilen En İyi Sonuç ve Şartlar

PH	; 4.8
Fosforik asit miktarı	; 133,9 kg/ton
Sodyum oleat miktarı	; 5kg/ton
Kıvam zamanı	; (5+5) 10 dk.
Flotasyon zamanı	; (5+5) 10 dk.
Pulpte katı oranı	; 12,5
Öğütme boyu	; 0.150 mm altı

Çizelge 3.19. Karbonat flotasyon deneylerinde elde edilen en iyi sonuç ve şartlar.

Ürünler	% N	%P ₂ O ₅	%SiO ₂	%CaO	%P ₂ O ₅ verimi
Yüzen	45.00	5.26	3.72	45.87	20.10
Batan	55.00	17.15	14.99	39.12	79.90
Beslenen	100.00	11.80	9.92	42.14	100.00

SİLİKAT FLÖTASYONU

Karbonat flotasyonunda fosfat mineralleri ile birlikte batan kısımda toplanan silikat minerallerinin fosfattan ayrılması için karbonat flotasyonuna takiben silikat flotasyonu yapılmıştır.

Kalsinasyon sonrası silikat flotasyonunda belirlenen şartlardan yararlanarak yapılan deney sonuçları çizelge 23'de verilmiştir.

Deney Şartları;

PH ; 5.5
 Koko Amit Asetat miktarı ; 0.30 kg/ton.
 Pulpte katı oranı ; 12,5
 Fosforik asit miktarı ; 82.42 kg/ton
 Kıvam zamanı ; (7+8) 15 dk.
 Flotasyon zamanı ; (5+5) 10 dk.
 Öğütme boyutu ; 0.150 mm altı

Çizelge 3.20. En iyi şartlar ve sonucun alındığı silikat flotasyonu.

Ürünler	% N	%P ₂ O ₅	%SiO ₂	%CaO	%P ₂ O ₅ verimi
Yüzen	24.00	6.7	37.75	27.76	10
Batan	76.00	20.45	7.8	43.27	90
Besleme	100.00	17.15	14.99	39.12	100

UYGULAMA 11 İÇİN KARBONAT-SİLİKAT FLÖTASYONU

Konili kırıcı ürünü -5mm boyutlu cevher bilyalı değirmende öğütüldükten sonra 0,150 + 0.045 mm fraksiyonu ürün, zenginleştirme çalışmalarını için flotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deney şartları ve sonuçlar Çizelge 3.21, 3.22'de verilmiştir.

Karbonat Flotasyonu:

PH	; 4.8
Sodyum oleat miktarı	; 5 kg/ton
Fosforik asit miktarı	; 82,42 kg/ton
Kıvam zamanı	; (5+5) 10 dk.
Flotasyon zamanı	; (5+5) 10 dk.
Pulpte katı oranı	; 12,5
Öğütme boyutu	; 0.150 mm altı

Çizelge 3.21. Karbonat flotasyonu sonucu elde edilen en iyi değerler.

Ürünler	%N	% P ₂ O ₅	%SiO ₂	%CaO	%P ₂ O ₅ verim
Yüzen	40.9	5.53	3.76	47.10	19.20
Batan	59.1	16.23	18.45	36.76	80.80
Besleme	100.00	11.86	12.44	40.99	100.00

Silikat Flotasyonu:

PH ; 5.5
 Koko Amin Asetat miktarı; 0.30 kg/ton
 Fosforik asit miktarı ; 82.42 kg/ton
 Kıvam zamanı ; (7+8) 15 dk.
 Flotasyon zamanı ; (5+5) 10 dk.
 Pulp te katı oranı ; 12,5
 Öğütme boyutu ; 0.150 mm altı

Çizelge 3.22. Silikat flotasyonunda elde edilen en iyi değer.

Ürünler	% N	% P ₂ O ₅	% SiO ₂	%CaO	% P ₂ O ₅ verimi
Yüzen	31.78	6.79	39.78	29.14	13.29
Batan	68.22	20.63	8.65	40.30	86.71
Besleme	100.00	16.23	18.45	36.76	100.00

SONUÇLAR

1. % 9.65 P_2O_5 içeren düşük tenörlü Mazıdağı-Semikan cevheri fosfat minerali hidroksilapatit olup kalsit ve kuvars gang minerallerinden oluşmuştur.
2. Fosfatın sertliği 4,5-5 kalsitin sertliği 3 ve kuvarsin sertliği 7 olduğundan, semikan cevheri selektif kırma ve öğütülme özelliği göstermektedir. İri ve çok ince boyutlarda P_2O_5 içeriği azalmaktadır.
3. Tane serbestleşme etüdü sonucu fosfat mineralinin 0.150 mm altında serbestleştiği görülmektedir.
4. Öğütme kademeli olarak yapılmıştır. Böylelikle fosfat minerallerinin gereksiz ufalanması büyük ölçüde önlenmiştir.
5. İri boyutta kalsinasyon ve kalsinasyon sonrası silikat flotasyonunun uygulanabilirliği denenmiştir. Silikat flotasyonunda kolektör olarak koko amin asetat kullanılmış ve %22.79 P_2O_5 tenörlü konsantre % 80.04 verimle elde edilmiştir.
6. İnce boyutta yapılan karbonat-silikat flotasyonunda, Sodyum oleat ile karbonatlı mineraller yüzdürülerek fosfat ve silis bastırılmıştır. Karbonat flotasyonunu takiben koko amin asetat ile silis yüzdürülerek %20.45 P_2O_5 , % 20.63 P_2O_5 tenörlü konsantreler %90 ve %86,71 verimle elde edilmiştir.
7. Zenginleştirme çalışmaları sonucunda fosforik asit ve süper fosfat üretimi için gerekli olan % 30 P_2O_5 değerine ulaşılamamıştır. Ancak bu değerler bir ön konsantre için yeterli olabilir. İstenilen değere ulaşılabilmesi için araştırmalar devam edilmelidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akar, A., 1983, Fosfat zenginleştirilmesi, Ders notları, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 50.s.
- Cömert, M.T., 1983, Fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi, Etibank Bülteni, Etibank Genel Müdürlüğü Yayın Organı, Ankara, 11-18.s.
- Doğan, Z.M., 1983, Fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesinde yeni gelişmeler, madencilik, TMMOB Maden Müh. Odası Organı, Ankara, 35-42.s.
- Deer, N.A., Howie, R.A. ve Zussman, 1967 An Introduction to the rock forming minerals, Longmans London, 1-519.p.
- Fakhouri, B., 1976, Ürdün fosfatlarının zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul
- Fuerstenzu, D.W., 1962, Froth flotation 50 th Anniversary Volume, A.I.M.E., Nweyork, 1-666.s.
- Hsieh, S.S. ve Lenhr, J.R., August 1980, phosphate flotation mixtures of saturated branched-chain C18 fatty-acid isomers, prepared for presentation at the ACS Annual meeting in Lasvevag, Nevada, 25.p.
- Lowers, W., 1985, Phosphate rock, institution of mining and metalurgy A121-A125.p.
- Lindgreen, W., 1933, Mineral depository, Mc Graw-Hill, 282-292.p.
- 1983, Dünya ve Türkiye madenciliğine toplu bakış, madencilik, TMMOB, TMO yayın organı, 8-122.s.
- Notholt, A.J.G. ve Higley, D.E., 1985, World phosphate resources, With particular reference to potential low-grade ores, institution of mining and metallurgy, A125-A131.p.
- Önal, G., 1970, Mazıdağ fosfat cevherlerinin petrografik etüdü ve zenginleştirilmesi, doktora tezi, İ.T.Ü., İstanbul
- Rule, A.R., Larson, D.E. ve Daellenbach, C.B., 1982, Aplication of Carbonate Silica flotation techniques to western phosphate materials, Bureau of mines report of investigations RI 8728

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Rule, A.R., Dahlin, D.C. ve Ferqus, A.J. October 1978, Flotation of Carbonate and silicate minerals from partially altered phosphate rock of the phosphoria formation, ISMA Technical/Economic conference orlando, Florida
- Rule, A.R., Clark, Cw ve Butler M.O., April 1985, Flotation of carbonate minerals from unaltered phosphate ores of the phosphoria formation USBM, Albany metallurgy Recarch Centve, Oregon, 15.p.
- Rule, A.R., Kirby, D.E., Dahlin, D.C., January 1978, Resent Advances in beneficiation of western phosphates, mining engineers, 37-40.p.
- Sağiroğlu, G.H., Çoğulu, H.S., 1972, Polarizan mikroskopta minerallerin tayini, İ.T.Ü., İstanbul, 249.s.
- Twenhofel, W.H., 1961, Treatise on sedimentation, Vol.2, Dover Pub. Newyork, 546-561.p.
- Yener, L., 1981, Güneydoğu Anadolu fosfatları değerlendirme çalışmalarını uygulamalar-politikalar, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 7.kongresi, TEMOB MHO Yayın Organı, 187-212.s.