

**YERLİ FOSFAT KAYASININ  
FORMİK ASİTLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Kayahan KAYHAN**

**Y. Lisans Tezi  
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Prof. Dr. M. Şahin GÜLBOĞLU  
2007  
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

YERLİ FOSFAT KAYASININ FORMİK ASİTLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Kayahan KAYHAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ERZURUM  
2007

Her Hakkı Saklıdır

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	12
<b>3. MATERYAL VE METOD</b> .....	15
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	15
3.2. Deney Düzenegi ve Çalışma Şekli .....	19
3.3. Kimyasal Analizler .....	20
3.3.1. Çözeltide P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Analizi .....	20
3.3.2 Asitte Çözünen Kalsiyum Tayini .....	21
3.3.3 Fosfat Cevherinde P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Tayini .....	21
3.3.4 Fosfat Cevherinde Karbondioksit Tayini .....	22
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	23
4.1. Karıştırma Hızının Etkisi .....	23
4.2. Zamanın Etkisi .....	24
4.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisi .....	26
4.4. Sıcaklığın Etkisi .....	27
4.5. Tane Boyutunun Etkisi .....	29
4.6. Stokiyometrik Oranın Etkisi .....	31
<b>5. SONUÇ</b> .....	34
KAYNAKLAR .....	40
EKLER .....	42
EK-1.....	42
EK-2.....	43
EK-3.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	45

## ÖZET

Y. Lisans Tezi

### YERLİ FOSFAT KAYASININ FORMİK ASİTLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Kayahan KAYHAN

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

Aşırı miktarda karbonat içeren Mardin Mazıdağı Taşit fosfat kayasının formik asitle zenginleştirilme işlemlerinin incelenmesi için %74,7 ila %67,4 CaCO<sub>3</sub> içeren 841 – 210 µm tane boyutu aralığında cevher kullanılmıştır.

350 rpm karıştırma hızında, 20 dakikalık sürede, 1M formik asit konsantrasyonunda, 24°C sıcaklıkta, asidin ortamdaki karbonata eşdeğer alındığı durumda 210 µm tane boyutundaki örnekler için karbonatın %95' inin giderildiği saptanmıştır. Bu şartlarda cevherin içerdiği P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>' in %0,46 oranında çözeltilmeye geçtiği bulunmuştur.

2007, 45 Sayfa

**Anahtar Kelimeler :** Düşük Tenörlü Fosfat Kayası, Formik Asit, Liçing

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **ENRICHMENT OF NATIVE PHOSPHATE ROCK WITH FORMIC ACID**

Kayahan KAYHAN

Ataturk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. M. Sahin GULABOGLU

The ore, 841-210  $\mu\text{m}$  particle sized, including % 74,7 - % 67,4  $\text{CaCO}_3$  is used for investigating the enrichment of extremely carbonate-rich Mardin Mazıdagı Tasıt phosphate rock with formic acid.

It is confirmed that % 95 of carbonate is removed from the ore in 20 minutes at the conditions of 350 rpm stirring speed, 24°C temperature, and for carbonate in media, 1 M equivalent formic acid is used, for 210  $\mu\text{m}$  particle sized samples. In these conditions, it was found that % 0,46  $\text{P}_2\text{O}_5$  content of ore is transferred into the solution.

**2007, 45 Pages**

**Keywords :** Low Grade Phosphate Rock, Formic Acid, Leaching

## **TEŞEKKÜR**

Çalıőmalarımın planlaması ve yürütülmesi esnasında desteğini esirgemeyen tez yöneticim Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOğLU' na ve tez çalıőmalarım boyunca Sayın Doç. Dr. A. Kadir ÖZER' e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Őahset İRDEMEZ' e, Kimya Mühendisliği Bölümüne, çalışma arkadaşlarıma ve eşim Őakire KAYHAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Kayahan KAYHAN  
Ağustos 2007

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. 421µm tane boyutundaki cevherin X-ışını toz kırınımı diyagramı.....	16
Şekil 3.2. 210 µm tane boyutlu ham cevher için TG analizi.....	17
Şekil 3.3. 821 µm tane boyutlu ham cevher için TG analizi.....	18
Şekil 3.4. Isıtma ceketli kesikli reaktör.....	19
Şekil 4.1. Karıştırma hızına karşı çözünen CaCO <sub>3</sub> yüzdesi.....	24
Şekil 4.2. Çözünen CaCO <sub>3</sub> oranının reaksiyon süresi ile değişimi.....	25
Şekil 4.3. Çözeltiye geçen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> oranının reaksiyon süresi ile değişimi.....	26
Şekil 4.4. Konsantrasyona karşı çözünen CaCO <sub>3</sub> yüzdesi.....	27
Şekil 4.5. Konsantrasyona karşı çözeltiye geçen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> yüzdesi.....	28
Şekil 4.6. Sıcaklığa karşı çözünen CaCO <sub>3</sub> yüzdesi.....	29
Şekil 4.7. Sıcaklığa karşı çözeltiye geçen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> yüzdesi.....	30
Şekil 4.8. Tane boyutuna karşı çözünen CaCO <sub>3</sub> yüzdesi.....	31
Şekil 4.9. Tane boyutuna karşı çözeltiye geçen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> yüzdesi.....	32
Şekil 4.10. Stokiometrik orana karşı çözünen CaCO <sub>3</sub> yüzdesi.....	33
Şekil 4.11. Stokiometrik orana karşı çözeltiye geçen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> yüzdesi.....	34
Şekil 5.1. 210 µm tane boyutlu muamele görmüş cevher için TG analizi.....	39

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Önemli fosfat mineralleri.....	2
Çizelge 1.2. Magmatik kayalardaki P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> miktarı.....	4
Çizelge 1.3. Dünya fosfat rezervleri (x1000 Ton).....	7
Çizelge 1.4. Dünya'daki fosfat kayası üretimi (x1000 Ton).....	7
Çizelge 1.5. Türkiye fosfat kayası rezervleri(x1000 ton).....	9
Çizelge 1.6. Zenginleştirme yöntemleri ve yararlanılan mineral özellikleri.....	11
Çizelge 3.1. Fosfat kayasının gerekli kimyasal analiz sonuçları.....	15
Çizelge 4.1. Karıştırma Hızının Etkisi .....	23
Çizelge 4.2. Zamanın Etkisi .....	25
Çizelge 4.3. Konsantrasyonun Etkisi.....	27
Çizelge 4.4. Sıcaklığın Etkisi.....	29
Çizelge 4.5. Tane Boyutunun Etkisi.....	31
Çizelge 4.6. Stokiyometrik Oranın Etkisi.....	33



## 1. GİRİŞ

Güncel yaşantımızda önemli bir rolü olan Fosforun atom numarası 15, atom ağırlığı 30,97 olup, periyodik tablonun 5. grubunda yer almaktadır. Oksijene olan ilgisinin çok yüksek olması nedeniyle litofil bir elementtir. Bu nedenlerle tabiatta asla serbest halde bulunmaz; fosforik asidin tuzu ve esterleri halinde bulunur. Ayrıca C, H, N, O gibi canlı bünyelerin önemli bir yapı elementi olması nedeniyle de biyolojik önemi vardır. Bitkilerin gelişiminde etkin bir rol oynar.

İnsan nüfusunun sürekli artışı sonucu ortaya çıkan en önemli problemlerden biri de bu nüfusun beslenmesidir. Bu problemin çözümü ise gıda üretiminin arttırılmasındadır. Gıda üretiminin artmasına bağlı olarak gübre ihtiyacında da önemli bir artış olmuştur. Bu gübrelerin en önemlisi fosfatlı gübreler olup, genelde fosfat kayasından elde edilir.

Yeterli oranda fosfatlı mineraller içeren kayalara fosfat veya fosfat kayası denir. Fosfat kayası terimi bir veya daha çok fosfat minerali içeren kayalar için geçerlidir. Ancak bu deyim daha çok ticari fosfor cevherleri için kullanılır. Gübre üretiminin dışında fosfat kayası ve bundan üretilen değişik kimyasal ürünler; boya sanayinde, fotoğrafçılıkta, tekstil sanayinde, endüstriyel temizlik malzemeleri sanayinde, deterjan sanayinde, sondaj çamurunda kullanılmaktadır.

Dünyada bulunan fosfat minerallerinin en önemli ve primer fosfat minerali "apatit" ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )'dir. Apatit  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  ve  $\text{CO}_3^{=}$  iyonlarını içermesine bağlı olarak florapatit, klorapatit, hidroksil apatit ve karbonat apatit olarak adlandırılır. Ekonomik anlamda genellikle sedimanter yataklarda fosfat kayası, magmatik yataklarda ise apatit terimleri kullanılır. Fosforit terimi fosfatla eşanlı olup, çoğunlukla denizel kökenli fosfat kayaları için kullanılır.

Fosfat kayasında yer alan minerallerin önemlileri Çizelge 1.1.' de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Önemli fosfat mineralleri

<b>Mineralin Adı</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>
Fluor Apatit	$9\text{CaO}.3\text{P}_2\text{O}_5.\text{CaF}_2$
Klor Apatit	$9\text{CaO}.3\text{P}_2\text{O}_5.\text{CaCl}_2$
Hidroksi Apatit	$9\text{CaO}.3\text{P}_2\text{O}_5.\text{Ca}(\text{OH})_2$
Karbonat Apatit	$9\text{CaO}.3\text{P}_2\text{O}_5.\text{CaCO}_3$
Kollofonit	$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8.\text{H}_2\text{O}$
Frankolit	$9\text{CaO}.3\text{P}_2\text{O}_5.\text{Ca}(\text{F},\text{CO}_3).\text{H}_2\text{O}$

Fosfat cevheri içerdiği gang minerallerine göre 3 grupta toplanabilir.

1. Silisli Cevherler : Bunlar kuvars ve silikanın farklı formlarından oluşmaktadır. Bu gang minerallerini cevherden uzaklaştırmak için flotasyon veya yoğunluk farkı gibi yöntemlere başvurulabilir.
2. Killi Cevherler : Bu tip fosfat kayasında gang materyalleri olarak killer, sulu demiroksit, alüminyumoksit ve silikatlar bulunur. Bu safsızlıklar yıkama, eleme gibi basit ve faydalı tekniklerle uzaklaştırılabilirler.
3. Kalkerli Cevherler : Bunlar az miktarda silikayla çoğunlukla Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve Dolomit ( $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ ) gibi safsızlıklar içerir. Karbonatlı mineralleri flotasyon yada diğer metotlarla uzaklaştırmak zordur. Çünkü karbonatın ve fosfatın yüzeysel özellikleri birbirine çok yakındır (El-Jallad *et al.*, 1980).

20. yüzyıl başlarında talebin çok artması nedeniyle A.B.D 'deki Florida Fosfat Yatakları üretime açılmış, daha sonra da Fas ve Tunus fosfatları çalıştırılmıştır. Dünya fosfat kayası ticaretinde A.B.D ve Kuzey Afrika Ülkeleri önemli bir yer tutmuşlardır. Dünya üretimi bugün yılda 160 milyon tona ulaşmış olan fosfatın büyük bir kısmı deniz aşırı mesafelerde taşınmakta ve bu konuda petrol, kömür ve demirden sonra gelmektedir.

Fosfat, tane tiplerine göre de tarif edilmektedir. En çok bilinenler olitik, pelletal ve nodüler tip fosfatlardır. 2 mm' den küçük çaplı, kolofan (izotropik apatit) ve frankolitin (anizotropik apatit) hakim olduğu fosfatlara pelletal tip, tane çapı 2 mm' den büyük olanlara ise pizolitik tip fosfat denir. Apatitin kristal öz şekilsiz olanına da dahlit adı verilmektedir.

Fosfat cevherleri için tenörler genellikle  $P_2O_5$  (Fosfor pentoksit) olarak verilir ve 3 gruba ayrılır.

- 1- Düşük Tenörlü Cevherler;  $P_2O_5$  miktarı: % 12-16
- 2- Orta Tenörlü Cevherler;  $P_2O_5$  miktarı: % 17-25
- 3- Yüksek Tenörlü Cevherler;  $P_2O_5$  miktarı: % 26-34

Fosfat kayası terimi çok genel bir terimdir, daha çok ticari amaç için kullanılır ve kesin bir kimyasal kompozisyonu yoktur. Değişik fosfat mineralleri ve gang minerallerinin bir karışımıdır. Ticari işlemlerde baz olarak " $P_2O_5$ " yüzdesi kabul edilmiştir.  $P_2O_5$  oranının yüksek olmasından başka aranan özellikler şunlardır.

Fosfat cevherinde bir miktar klor ve flor bulunmaktadır. Bunlarda flor % 4.5 ve klor ise % 0.06'dan fazla olmamalıdır.  $CO_2$  miktarı % 12-15, FeO ve  $Al_2O_3$ 'lerin toplam miktarı % 1.5'u aşmamalıdır. Bunlardan başka nem oranlarının % 4'ü geçmemesi istenir.

Toplam dünya fosfat üretiminin yaklaşık % 85-90' ı gübre, gerisi de yem, gıda, deterjan, alaşım metalurjisi, kağıt, kibrit, su tasfiyesi gibi sanayi dallarında kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde tüketimin % 15' ine yakın kısmı gübre sanayii dışında kullanılmasına karşılık az gelişmiş ülkelerde bu oran % 0-4 değerinde olmaktadır. Ülkemizde bu oran tam bilinmemekle beraber çok düşüktür. Fosfat kullanımının, çevre kirlenmesi nedeniyle deterjan sanayiinde azalması beklenmektedir.

Fosfat kayasının sadece ufak bir bölümü elementer fosfora; dünya fosfat kayası üretiminin % 50' si fosforik aside dönüştürülmektedir. Fosforik asit ya öğütülen fosfat kayasıyla veya amonyakla muamele edilerek yüksek kaliteli gübre üretilmektedir.

Yeryüzünde bulunan fosfat yataklarının büyüklüğü bunların oluşmasına neden olan jeolojik olaylar ile yakından ilgilidir.

Fosfat yatakları oluşum esasına göre iki kısımda incelenmektedir.

### 1- Endojen Fosfat Yatakları veya Magmatik Yataklar :

Magmadan oluşan kayaçların hemen hemen tüm türlerinde  $P_2O_5$  mevcuttur. Fakat alkali magmatik kayaçlarda bu miktar daha fazladır. Magmatik kayaçların ortalama  $P_2O_5$  yüzdeleri Çizelge 1.2.' de verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Magmatik kayaçlardaki  $P_2O_5$  miktarı

Kayaç	% $P_2O_5$	Kayaç	% $P_2O_5$
Granit	0.19	Bazalt	0.45
Riyolit	0.08	Esseksit	0.65
Kuars Diyorit	0.26	Fonolitik Tefrit	0.60
Dasit	0.15	Tefrit	0.84
Diyorit	0.25	Teralit	0.74
Andezit	0.26	Ijolit	1.42
Siyenit	0.28	Nefelin Bazalt	0.94
Trakit	0.24	Sorkinit	1.07
Nefelin Siyenit	0.25	Anortozit	0.05
Fenolit	0.12	Dunit	0.05
Urit	0.65	Pikrit	0.20
Nefelinit	1.04	Minet	1.12
Kuars Gabro	0.35	Kersantit	0.35
Kuars Bazalt	0.15	Alnöyit	2.38
Gabro	0.28		

## **2- Eksojen Fosfat Yatakları :**

### **2-1. Denizel Sedimanter Fosfat Yatakları :**

Denizlerin kıyı kesiminde 0-200 m. arasında değişen derinliklerde, fizikokimyasal koşulların fosfat çökmesine uygun olduğu ortamlarda, seçici çökme ile sinjenetik olarak oluşan sedimanter fosfat yatakları ekonomik olarak işletilen ve büyük rezervi olan yatakları oluşturmaktadırlar. Genellikle dünyada işletilmekte olan büyük yatakların tümü bu şekilde oluşan yataklardır. Hem denizel, hem magmatik fosfatlar çoğu zaman demir cevherleri ile birlikte teşekkül eder ve işletilirler. Demirli fosforitler Alsas-Loren ve Salzgitter' de işletilmektedir. Magmatiklerden Kiruna' da cüruf gübresi elde edilmektedir.

### **2-2. Guanolar :**

Guanolar, Okyanusya, Güney Amerika ve Okyanusa kıyısı olan bölgelerde, çoğunlukla okyanus çevresindeki adalar ve kıyılarda deniz kuşlarının dışkılarının birikmesi ile oluşmuş  $\text{NH}_4(\text{PO}_4)_3$  bileşimli yığınlardır. Taze kuş dışkıları % 25 N ve % 4  $\text{P}_2\text{O}_5$  içermektedir. Bu dışkıların biriktiği kesimlerde içinde bulunan fosfat altta bulunan kalkerli tabakalara çözelti halinde geçerek guano adı verilen bir cins fosfatlı kaya oluşur. Güncel ve eski guanolar fosforik asit üretimi için iyi bir hammadde kaynağı oluştururlar.

### **2-3. Fosfatın Taşınması İle İkinci Olarak Oluşan Yataklar :**

Kıta yüzeylerindeki fosfatlı kayalarda ve hayvansal artıklarda fosfatın yıkanması ve taşınması ile iki türlü zenginleşme olabilmektedir.

Kalkerden oluşan gangın yıkanması ve sonunda steril olan kısımların gitmesi ile geride kalan kesimlerde fosfat oranında bir artma olur.

İkinci zenginleştirme türünde ise; fosfat bulunduğu yeri değiştirerek alt kısımlardaki tabakalarda veya çatlaklarda zenginleşmiş fosfat seviyelerinin oluşmasına olanak sağlar.

Dünyada işletilen fosfat yataklarının % 20' si magmatik kökenli ve % 5' i "guano" kökenlidir.

Dünyada fosfat üretimi ABD, Kuzey Afrika, Orta Doğu ve Bağımsız Devlet Topluluğu (BDT) ile Okyanus adalarında yoğunlaşmıştır. ABD, BDT ve Fas dünya fosfatının %77' sine sahiptirler. Fas tek başına dünya ihracatının üçte birini gerçekleştirmektedir.

Sedimanter fosfat yatakları dünyadaki toplam rezervlerin % 80' lik bölümünü oluşturmaktadır. %20' lik bölümünü ise magmatik tip apatit yatakları ve az miktarda guanolar oluşturmaktadır.

Bilinen fosfat rezervleri dünya nüfusuna daha birkaç nesil yetecek durumdadır. Fosfat üretim miktarı fosfat kayası satış fiyat ve ulaşılan teknolojik düzey ile çok yakından ilgilidir. Düşük tenörlü fosfatların zenginleştirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi durumunda rezerv konusunda dünyada hiçbir problem olmayacağı görülmektedir. Bu arada zengin tenörlü cevherlerin tüketilmesinden dolayı meydana gelen açığı kapatmak için fosfat endüstrisi % 10-15 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tenörüne sahip yüksek karbonatlı cevherleri işlemek üzere şimdiden teknoloji geliştirme çabaları içindedir (<http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/kaynaklar/dpt.pdf>).

Dünya fosfat yataklarının en büyükleri ABD, Rusya, Fas, Tunus, Cezayir, Ürdün, İsrail, Senegal, Togo, Gabon, Güney Afrika, Hint adaları ve Pasifik adalarına dağılmış olarak bulunurlar.

Bu ülkelerden en büyük fosfat kayası rezervine sahip olanı Fas'tır. Fosfat cevheri Fas'ın başlıca zenginlik kaynağıdır. A.B.D. Fas'tan sonra dünyanın bilinen en büyük fosfat cevheri yataklarına sahiptir.

Çoğunlukla fosforik asit üretiminde kullanılan cevherin tenörü % 29.3 - % 35.3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> arasında değişir.

Dünya fosfat kayası rezervleri aşağıdaki Çizelge 1.3.'te gösterilmiştir.

**Çizelge 1.3.** Dünya fosfat rezervleri (x1000 Ton)

Ülkeler	Rezerv	Baz Rezerv
Fas	5 900 000	21 000 000
Güney Afrika	2 500 000	2 500 000
ABD	1 200 000	4 400 000
Brezilya	330 000	370 000
Çin	210 000	210 000
Diğerleri	860 000	5 520 000
<b>Toplam</b>	<b>11 000 000</b>	<b>34 000 000</b>

Dünya' daki en büyük fosfat kayası üreticileri ABD, Tunus, Çin, Ürdün ve Fas' ır. Dünya fosfat kayası üretiminin belli başlı üretici ülkelere göre dağılımı Çizelge 1.4.' te verilmiştir.

**Çizelge 1.4.** Dünya'daki fosfat kayası üretimi (x1000 Ton)

Ülkeler	1992	1993	1994	1995	1996	1997
ABD	46.965	35.494	41.047	43.500	45.400	43.300
Çin	25.870	21.159	26.890	31.201	31.040	30.365
Fas	19.146	18.307	20.335	20.314	20.855	23.084
Rusya	13.974	10.381	8.021	9.068	8.680	9.919
Tunus	6.335	5.476	5.565	6.302	7.100	6.914
Diğerleri	30.710	27.183	27.142	28.615	28.925	28.391
<b>TOPLAM</b>	<b>143.000</b>	<b>118.000</b>	<b>129.000</b>	<b>139.000</b>	<b>142.000</b>	<b>142.000</b>

Dünya fosfat kayası üretimi son yıllarda % 1-7 arasında artış göstermektedir. (<http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/kaynaklar/dpt.pdf>).

Dünya fosfat kayası üretiminin % 80-85' i gübre sanayinde, % 10' u kimya sanayinde, % 5-10' u diğer amaçlar için kullanılmaktadır. Fosfat kayasının çok sınırlı bir kısmı öğütülerek direk toprağa verilmektedir.

Gübre sanayinde kullanılan fosfat kayasının % 60' ı süper fosfat üretiminde, %20' lik kısmı % 16-20 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren normal veya % 46 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren triple süperfosfatlı gübre üretiminde, % 10' u fosforik asit üretiminde, % 10 kadarı da kompoze gübre üretiminde kullanılmaktadır.

Ülkemizde fosfat kayasına olan ilgi 1960' lı yıllara dayanır. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Türkiye' nin en önemli fosfat kaynağı durumundadır. Ülkemizde bulunan fosfat rezervlerinin yaklaşık olarak % 98' lik kısmı bu bölgede bulunmaktadır. Mardin Mazıdağı' nda bulunan fosfatların dünya ürünleri bakımından en düşük Flor içeriğine sahiptir.

Türkiye' de 1977 yılına kadar tespit edilmiş görünür, muhtemel ve mümkün rezervler olarak 479 milyon ton fosfat cevheri bulunmaktadır. Bunlar düşük ve orta tenörlü cevherler olup, 242 milyon ton görünür rezervin 177 milyon tonunu düşük tenörlü (% 11 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) yataklar oluşturmaktadır.

Türkiye' nin fosfat kayası ana rezervleri Etibank' a göre % 20.7 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren cevher olarak toplam 37.5 milyon ton, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü' ne göre ortalama % 18 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren cevher olarak 136 milyon tondur.

Türkiye' nin günümüzde bilinen önemli fosfat cevheri yatakları Mardin, Gaziantep, Antakya, Bingöl-Muş ve Bitlis illeri sınırları içerisinde yer almaktadır. Bunların dışında birçok yerde halen ekonomik olmayan fosfat kaynakları bulunmaktadır.

Türkiye fosfat rezervleri Çizelge 1.5.'de verilmiştir.



**Çizelge 1.5.** Türkiye fosfat kayası rezervleri(x1000 ton)

Yatağın Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	Mümkün Rezerv	Tenör(%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Toplam Rezerv
Mardin Mazıdağı	10.437	10.348	2.379	21.57	56.754
Kasrık Yatağı	11.059	12.666	9.915	18.00	
Mardin Mazıdağı	33.936	21.313	4.792	21.57	79.277
Şemikan Yatağı	9.967	7.163	2.106	18.00	
Mardin Mazıdağı	14.100	50.000	68.000	11.00	259.000
Taşıt Yatağı					
Mardin Mazıdağı		2.000		11.00	2.000
Akraz Yatağı					
Hatay Yayladağı	10.000	10.000	10.000	12.50	30.000
Yatakları					
Kilis Yatakları	2.000			12.00	2.000
Adıyaman Pembeği	6.000			10.00	15.000
Tut Yatağı					
Bitlis-Van Keliktaş	3.000	5.000	2.000	10.00	6.000
Yatağı					
Bitlis-Muş Meşelik	3.000	1.500	4.000	10.00	6.000
Yatağı					
Bitlis-Muş Ünaldı	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Yatağı					
Bitlis-Muş Mişkel	6.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Yatağı					
Bitlis-Muş Ganaç	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Yatağı					
Bitlis-Muş Haylan	3.000	1.500	1.500	10.00	6.000
Yatağı					
TOPLAM	242.399	125.940	110.692		479.031

Cevherlerin içerdiği değerli minerallerin oranını arttırmak için içerdiği minerallerin fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal yararlanılarak yapılan ayırma işlemine zenginleştirme denir.

Zenginleştirme işleminin en önemli özelliklerinden biri de minerallerin birbirlerinden mükemmel olarak ayrılmadığı ve bunun da gerekmediğidir. Ayırımın derecesini tanımlayan; konsantre tenörü ile randıman parametreleri arasındaki ters yönlü bağıntıdır. Bu yüzden zenginleştirme aşamalarını şu üç başlık altında toplayabiliriz.

- Kaba Zenginleştirme : Kazanımı kolay, serbestleşme dereceleri yüksek değerli mineralleri kaba konsantre olarak ayrılmasıdır.
- Süpürme : Kaba zenginleştirme devresi artıklarındaki konsantreye geçememiş değerli mineralleri son artığa geçmeden yakalamaktır.
- Temizleme : Buradaki amaç konsantre tenörün yükseltilmesidir. Temizleme kademelerindeki artıklar geri çevrimle devre içinde tutulurlar.

Zenginleştirme yöntemleri çok sayıda olup, cevher içindeki minerallerin kimyasal ve fiziksel yapısı ile buların birbirleri içindeki dağılımlarına bağlıdır. Çizelge 1.6. bu ilişkileri açıklamaktadır.

Mardin-Mazıdağı fosfatı çok az miktarda silisin yanında fazla miktarda kireç taşı ve dolomit içermektedir. Bundan dolayı fosfat asidi ve süper fosfat üretiminde hem fazla sülfat asidinin harcanması hem de sistemde köpürme ve tıkanma gibi çeşitli problemleri çıkmaktadır Bunun gibi cevherlerden fiziksel ayırma metotları veya flotasyon gibi tekniklerden etkin bir şekilde karbonat minerallerinin uzaklaştırılması genelde zordur. Çünkü fosfat ve karbonatın fiziksel özellikleri çok benzemektedir. Ayrıca karbonat mineralleri ve fosfat partikülleri cevher içerisinde çok küçük boyutlarda oldukça homojen bir şekilde dağılmış bulunmaktadır. Yeteri kadar serbestleşme için boyut küçültmesi ticari ölçüde mümkün görülmemektedir.

**Çizelge 1.6.** Zenginleştirme yöntemleri ve yararlanılan mineral özellikleri

Yararlanılan Mineral Özellikleri	Zenginleştirme Yöntemleri	
	Kuru İşlemler	Yaş İşlemler
Dayanıklılık-Gevreklik Yapı ve Kırılış Şekli Isı ile Dağlama	Boyuta Göre Sınıflandırma İle Zenginleştirme	
	Eleme Siklon	Eleme-Klasifikasyon Hidrosiklon
Renk, Parlaklık, Floresans, Radyoaktivite,Manyetizma, X Işını İletkenlik, Özgül Ağırlık	Ayıklama (Triyaj) İle Zenginleştirme	
	Elle Ayıklama Otomatik Ayıklama	
Özgül Ağırlık, Yapı ve Kırılış Şekli, Sürtünme, Isı ile Gözenekliliğin Değişimi	Özgül Ağırlık Farkı (Gravite) İle Zenginleştirme	
	Jig Sarsıntılı Masa	Ağır Ortam Koni ve Tambur Ağır Ortam Siklon Jig Sarsıntılı Masa Spiral, Oluklar
Manyetik Duyarlılık Isı ile Manyetikliğin Değişimi	Manyetik Ayırma İle Zenginleştirme	
	Düşük Alan Şiddetli Ayırma Yüksek Alan Şiddetli Ayırma	Düşük Alan Şiddetli Ayırma Yüksek Alan Şiddetli Ayırma
Elektriki İletkenlik	Elektro-Statik Ayırma İle Zenginleştirme	
Yüzey ve Ara Yüzey Özellikleri	Flokülasyon ve Dispersiyon (Salkımlaştırma ve Dağıtma)	
		Seçimli Salkımlaştırma
	Flotasyon (Yüzdürme)	
		Köpük Flotasyonu Tabla Flotasyonu Ultra Flotasyon
	Amalgamlaştırma	
	Kimyasal Zenginleştirme	
Farklı Çözünürlük Kimyasal Reaksiyon	Kalsinasyon Kavurma	Siyanürasyon Asitle Liçing Bazla Liçing

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Daha önce Özer tarafından yapılan çalışmada Mardin-Mazıdağı fosfat cevherinin minerolojik incelemesinde cevherin karbonatça ve fosfatça zengin iki farklı fazdan ibaret olduğu ve kaya içerisinde heterojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Yaklaşık 2 mikrometreden daha küçük kalsit partiküllerinin, 100-300 mikrometre arasındaki partikül boyutuna sahip fosfatça zengin kısımlar arasına aglomere olduğu tespit edilmiştir (Ozer *et al.* 2000; Özer 1996).

Özer tarafından yapılmış bir başka çalışmada Mardin-Mazıdağı fosfat kayasının kalsine edildikten sonra su ile yıkanması sonucunda ham cevherdeki % 22 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranının % 34' e artırıldığı gösterilmiştir (Ozer 2003).

Bu tip cevherlerde kalsinasyon metotlarının kullanılması mümkündür. 800-1000 °C aralığında yapılan kalsinasyon sonucunda oluşan CaO yıkama ile Ca(OH)<sub>2</sub> şeklinde uzaklaştırılabilmektedir (Abouzeid *et al.* 1980).

Fosfat kayalarının reaktivitesi üzerine kalsinasyonun etkisi incelendiğinde ise sıcaklığa bağlı olarak kalsine edilen fosfatın reaktivitesinin azaldığı tespit edilmiştir. 500 °C' nin altında reaktivitedeki azalma önemli değildir. Bununla beraber 600 °C' nin üzerinde reaktivitedeki azalma önemli ölçüdedir. Sıcaklık 950 °C' nin üzerine çıktığı zaman ise reaktivite çok düşük değerlere düşmüştür (El-Jallad *et al.* 1980).

Mineral asitler, fosfat kayalarının relatif reaktivitelerinin karşılaştırılması için çözücü olarak kullanılmışlardır. Marshal ve arkadaşları farklı fosfat kayalarının rölatif reaktivitelerini karşılaştırmak amacıyla % 21-64 arası konsantrasyonlarda fosforik asit kullanmışlardır (Marshall *et al.*, 1933). Gilbert ve Stern farklı tipte fosfat kayalarının relatif reaktivitelerinin mukayesesi için sülfürik asit ile fosforik asidin farklı karışımlarını kullanmışlardır (Gilbert and Moreno 1964, Stern 1965). Ando sitrik asit

reaktivitesinin fosfat cevherlerinin tarımsal değerinin iyi bir ölçüsü olduğunu bulmuşlardır (Ando and Matsano 1966).

Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon; fazla enerji harcandığı ve pasifleşmiş  $P_2O_5$  olduğu gerçekleri göz önüne alınarak bu metodun zenginleştirme için fazla çekici olmadığı sonucuna götürmektedir.

Kimyasal zenginleştirme yöntemlerinin (leaching) uygulanması halinde diğer metotlara nazaran daha verimli sonuçların çıkması beklenir. Bu yöntemlerde sadece gang minerallerinin uygun bir çözücü ile çözülüp uzaklaştırılması sonucunda memnuniyet verici zenginleştirme oranlarına ulaşmak mümkündür.

Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada, sert ve orta sertlikteki Ürdün kalkerli fosfat kayasının seyreltik asetik asit çözeltilerinde zenginleştirilmesi incelenmiştir. Yine aynı sonuçlarda reaksiyon şartlarına bağlı olarak örnek içerisindeki kalsiyum karbonat içeriğinin yaklaşık olarak % 67' sinin çözeltiye geçtiği ve kalıntıda TCP' nin % 28 oranında zenginleştiği belirtilmektedir. Ayrıca küçük tane boyutlarında fosfat taneciklerinin karbonatlı kısımlardan kolayca serbestleşmesinden dolayı TCP içeriğinde daha hızlı bir artma gözlenmektedir (Sadeddin and Abu-Eishah 1990).

Bir diğer çalışmada, Ürdün fosfatlarının seyreltik asetik asit ile çözünmesi incelenmiştir. Sonuçlardan sıcaklığın  $P_2O_5$  zenginleşmesine belirgin bir şekilde etkisi olmadığı görülmektedir. Ayrıca asetik asit konsantrasyonunun arttırılması ile cevher içerisindeki karbonatın haricinde TCP (tri kalsiyum fosfat)' nin de çözüldüğü ve çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Zenginleştirme için en uygun şartların, % 6-7 asetik asit konsantrasyonu, 5:1 katı-sıvı oranı ve yaklaşık 30-35 dakika reaksiyon süresi olduğu vurgulanmaktadır (Abu-Eishah *et al.* 1991).

Seyreltik asetik asitle Yunan kalkerli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi üzerine yapılan bir çalışmada % 13,92  $P_2O_5$  içeren cevherin seyreltik asetik asitle çözünmesi sonucunda kalıntıda % 31  $P_2O_5$  değerine ulaşılmıştır (Economou and Vaimakis 1997).

Burada kalsit türlerinin bozunması iki basamakta meydana gelmektedir. Birinci basamakta serbest kalsit partiküllerinin çözünmesi ve ikinci basamakta fosfatlar arasında bulunan kalsitin çözünmesi gerçekleşmektedir. Birinci basamağın oldukça hızlı, ikinci basamağın yavaş olduğu belirtilmektedir (Economou *et al.* 1998, 2002).

Mardin-Mazıdağı fosfat cevherinin de gang olarak aşırı miktarda  $\text{CaCO}_3$  içermesi kimyasal zenginleştirmede asit çözeltilerinin kullanımını gerekli kılmaktadır. Seyreltik asetik asitle yapılan çalışmalarda fosfat içeriğinin %12,7 ' den %29' a çıkarılmasının mümkün olduğu ileri sürülmektedir (Şengül 2006).

Yerli fosfat kayasının zenginleştirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada asetik asitten daha ucuz bir asidin (Formik Asit) etkisinin araştırılması planlanmıştır. Bu amaca uygun olarak: karıştırma hızı, zaman, asit konsantrasyonu, sıcaklık, tane boyutu ve stokiometrik oranlar gibi parametrelerin zenginleştirme üzerine etkisi incelenmiştir.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu araştırmada kullanılan fosfat cevheri Mardin-Mazıdağı Taşıt bölgesinden temin edildi. Laboratuvar tipi çeneli bir kırıcıda kırılarak ASTM tipi standart elekler ile tane boyutlarına göre sınıflandırıldı. Deneyleerde kullanılan tane boyutlarının gerekli kimyasal analizleri izelge 3.1.' de verilmiştir.

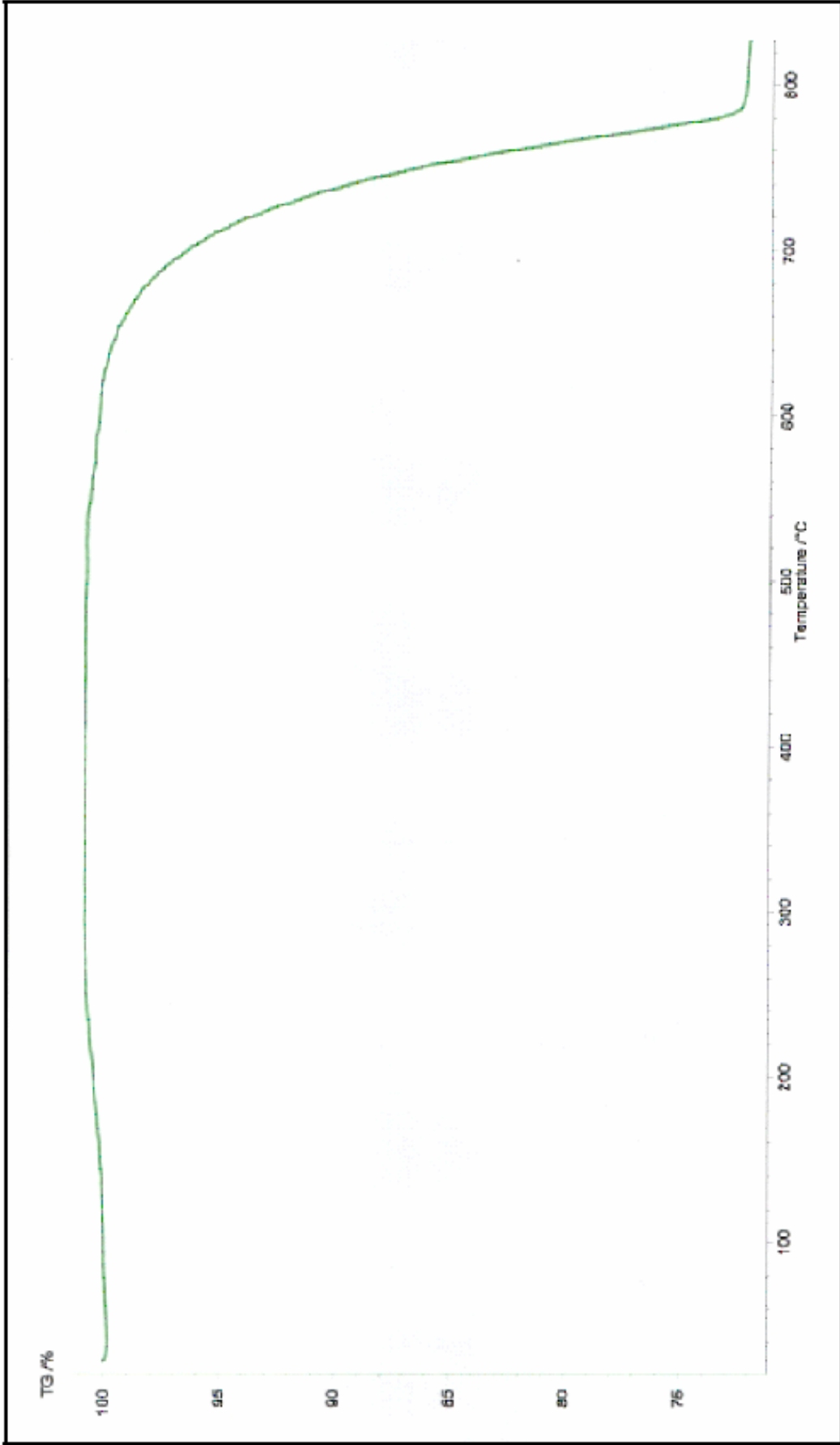
**Çizelge 3.1.** Fosfat kayasının gerekli kimyasal analiz sonuçları

OrtalamaTane Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	% $\text{P}_2\text{O}_5$	% $\text{CO}_2$
841	9,02	32,86
595	10,01	32,55
421	12,85	31,22
210	13,12	29,67

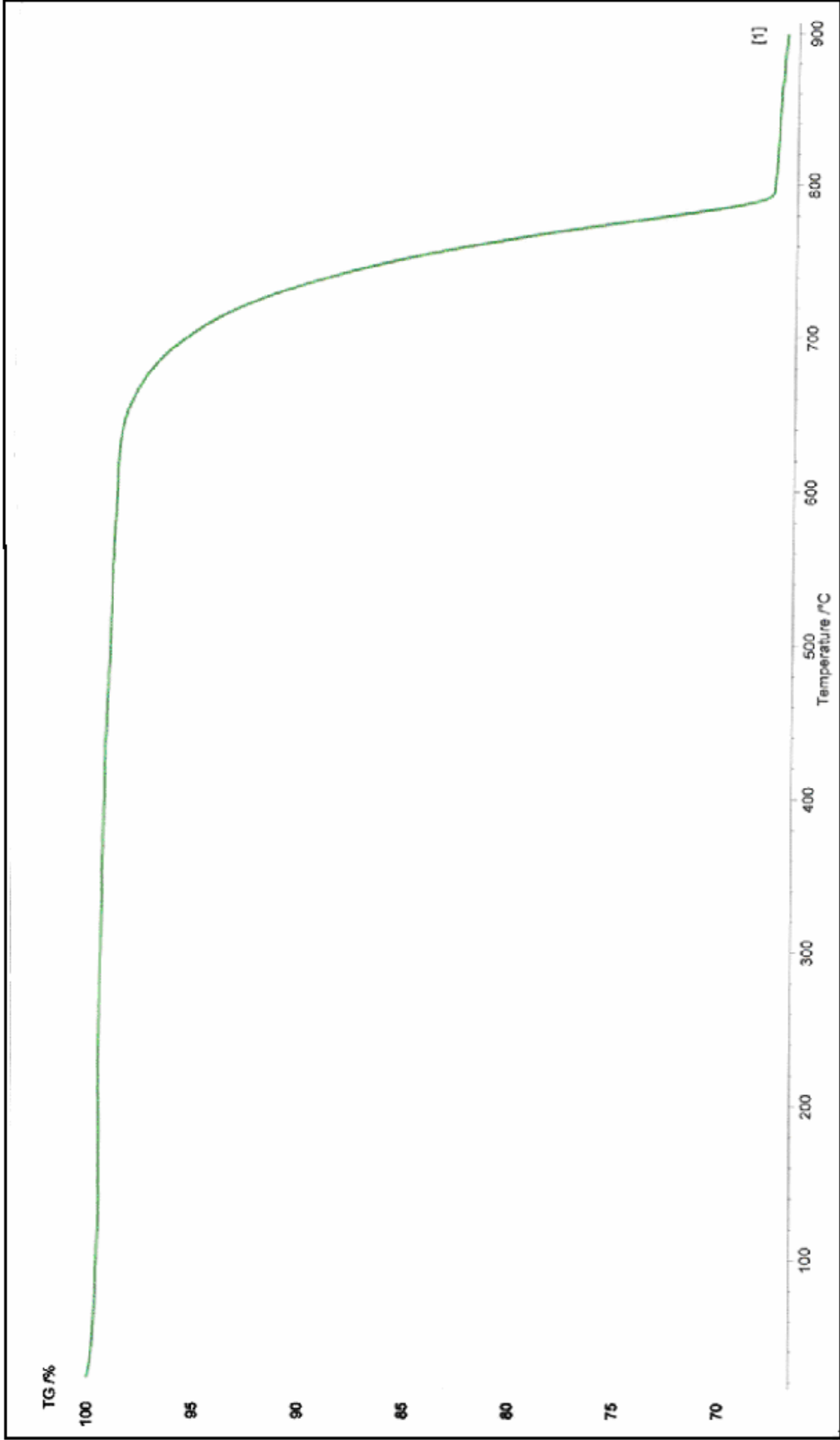
421  $\mu\text{m}$  tane boyutundaki cevherin X ışını toz kırınımı diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu diyagramda cevherde baskın mineralin  $\text{CaCO}_3$  (PDF Kart No: 5-586) olduğu görülmektedir. Bunun yanında ortamda florapatit (PDF Kart No: 15-876) ve karbonat flor apatit (PDF Kart No: 31-267)' in bulunduğu kolayca görülmektedir.







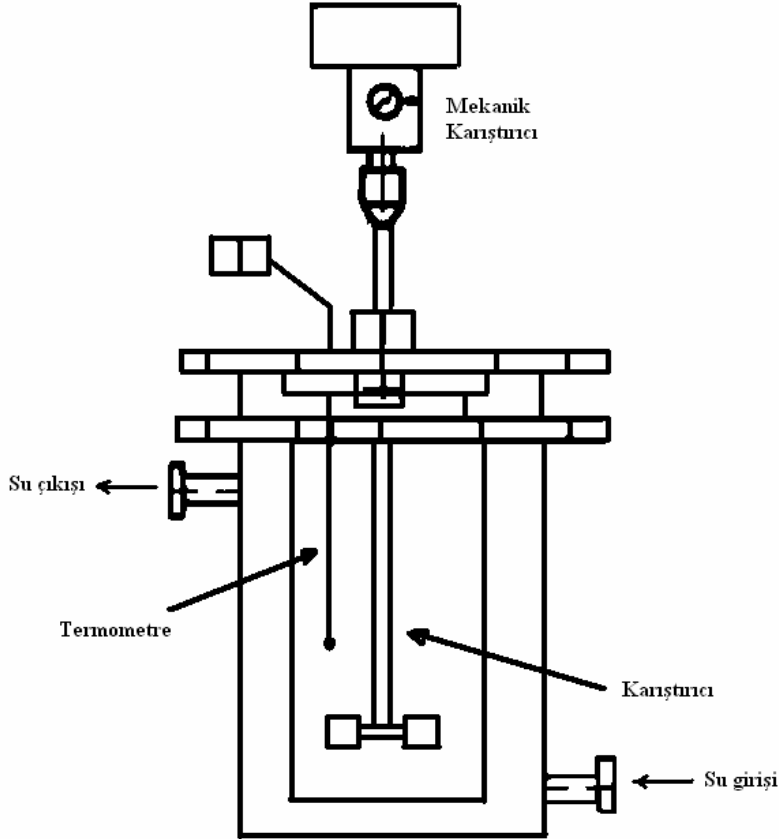
Şekil 3.2. 210 µm tane boyutlu ham cevher için TG analizi



Şekil 3.3. 821 µm tane boyutlu ham cevher için TG analizi

### 3.2. Deney Düzenegi ve Çalışma Şekli

Deneyleerde kullanılan düzenek Şekil 3.4.' de gösterilmiştir.



**Şekil 3.4.** Isıtma ceketli kesikli reaktör

Deneyleer ısı kontrollü bir sirkülatöre bağlı 250 ml hacimli ceketli tip karıştırıcılı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu reaktör bir sabit sıcaklık su sirkülatöründen gelen suyun ceketle dolaşması ile sabit sıcaklıkta tutulmaktadır. 100 mL asit çözeltisi hazırlanarak reaktöre konuldu. Reaktöre konulan çözeltinin istenilen reaksiyon sıcaklığına gelmesi sağlandı. Daha sonra her deneyde yaklaşık gerekli miktarda fosfat kayası reaktöre ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Tespit edilen süre sonunda reaksiyonun durdurulması için hem reaktör buz banyosuna konuldu, hem de içerisine

belirli hacimde buzlu saf su ilave edildi. Soğuyan reaktör içerisindeki çözelti hızlı bir şekilde G4 kroze ile vakumda süzülerek belli bir hacme tamamlandı. G4 kroze üzerinde kalan kalıntı ise önce saf su ile iyice yıkanarak 105-110 °C' deki etüvde kurutularak saklandı.

Çözeltide  $P_2O_5$  ve kalsiyum miktarları tayin edildi.

### 3.3. Kimyasal Analizler

#### 3.3.1. Çözeltide $P_2O_5$ Analizi

$P_2O_5$  analizleri spektrofotometrik yöntemlerle yapıldı. Bu yöntemde fosfat içeren çözelti asitli amonyum vanadamolibdat ilavesinden sonra 395,7 nm dalga boyunda absorbanın ölçülmesi ve standart değerlerle karşılaştırılması temel alınır. Bu çalışmada kullanılan spektrofotometre Shimadzu marka UV 160A modelidir.

Amonyum Vanadamolibdat Çözeltisinin Hazırlanması aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

25 gr amonyum molibdat çözeltisi alınıp 300 ml saf su katılarak ısıtılarak çözündürülür. Ayrı bir erlende 1.25 gr amonyum metavanadat 300 ml saf su ilavesi ile çözündürülüp soğutulduktan sonra üzerine dikkatli bir şekilde 330 ml der. HCl ilave edilir. Daha sonra bu çözelti üzerine daha önce hazırlanan amonyum molibdat çözeltisi ilave edilerek toplam hacim 1 L' ye tamamlanır.

İyice kurutulmuş 5,0071 gram  $Ca_3(PO_4)_2$  alınıp saf su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlanmış 1000 ppm' lik fosfor içeren çözeltiden 0,4, 1, 3,2, 4, 8, 12, 16 ppm ihtiva eden çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin üzerine 5 ml amonyum vanadamolibdat çözeltisinden ilave edilerek hacim 10 ml' ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözelti spektrometre kuvvetlerine yerleştirildikten sonra 395,7 nm' de absorban okuması yapılarak elde edilen değerler ile bir kalibrasyon eğrisi elde edildi.

Deneylemler sonucunda çözümlerdeki  $P_2O_5$  miktarını tayin etmek için belli hacimde örnekler ana çözümlerden çekildi. Üzerine 5 ml amonyum vanadamolibdat çözümlerinden ilave edilerek 10 ml' ye tamamlandı. Ayrıca sadece 5 ml amonyum vanadamolibdat çözümleri alınıp 10 ml' ye tamamlanarak bir şahit numune oluşturuldu. Hazırlanan bu çözümler şahit numuneye karşı UV spektrofotometrede okutulmuş  $P_2O_5$  miktarı hesaplandı. Analiz sonucu elde edilen miktarın başlangıçta alınan cevhere oranı süzümlüdeki  $P_2O_5$  miktarı olarak belirtildi. Bu miktardan çözümlen  $P_2O_5$  oranı hesaplandı.

### 3.3.2 Asitte Çözümlen Kalsiyum Tayini

Cevherin çözümlüğü asit çözümlerinden belli bir miktar çözümlü alınıp 1mL %15' lik NaOH çözümlerinden pH 12' ye gelinceye kadar ilave edildi. Müreksit indikatörü ilave edilip ayarlanmış EDTA çözümleri ile titre edildi. Bu sonuca göre hesaplanan  $Ca^{++}$  miktarından çözümlen  $CaCO_3$  oranı hesaplandı.

### 3.3.3 Fosfat Cevherinde $P_2O_5$ Tayini

Ham cevherdeki  $P_2O_5$  miktarlarını tespit etmek için çok ince toz haline getirilen fosfat cevheri 105 °C' de 1 saat kurutulduktan sonra yaklaşık 1 g hassas şekilde tartıldı ve bir erlene konuldu. Üzerine cevheri tamamen çözebilecek miktarda % 10' luk HCl ilave edilerek, kaynatılarak çözümlenmesi sağlandı. Çözümlü G4 krozeden vakumda süzüldükten sonra süzümlü belli bir hacme tamamlandı. Daha sonra bu çözümlerden belli bir hacim alınarak kalıntıdaki  $P_2O_5$  miktarı tayininde (3.3.1) kullanılan metodun aynısı uygulanmıştır.

### 3.3.4 Fosfat Cevherinde Karbondioksit Tayini

Cevherde bulunan serbest  $\text{CaCO}_3$  ' ın kantitatif analizi için Termogravimetrik yöntem kullanıldı. Termogravimetrik yöntem; bir cismin kütleli değişimi kontrollü bir ısıtma, soğutma sırasında sıcaklığın fonksiyonu veya değişmez sıcaktaki sürenin fonksiyonu olarak belirleyen bir yöntemdir. Örnek, platin krozede hassas şekilde tartıldıktan sonra terazi koluna tutturulur. Otomatik olarak istenilen hızda ve düzgün bir ısıtma sağlanmaktadır. Süreye bağlı olarak sıcaklığın artışıyla elde edilen ağırlık değişimleri programlanmış bilgisayar tarafından kaydedilecek sıcaklık-ağırlık değişimi eğrilerini verir. Yapılan alışmada Netzsch marka STA 409 PC Luxx cihaz kullanılmıştır.

700-850 °C aralığındaki ağırlık kaybının sadece kalsiyumkarbonatın bozunması ile ortamdaki uzaklaşan  $\text{CO}_2$  ' ten geldiği kabulü ile cevherde mevcut  $\text{CaCO}_3$  hesabı yapıldı.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Seyreltik formik asitte fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine yapılan bu çalışmada sırasıyla karıştırma hızı, zaman, asit konsantrasyon, sıcaklık, tane boyutu ve asit ile kalsiyumkarbonat arasındaki stokiometrik oranın etkisi incelendi.

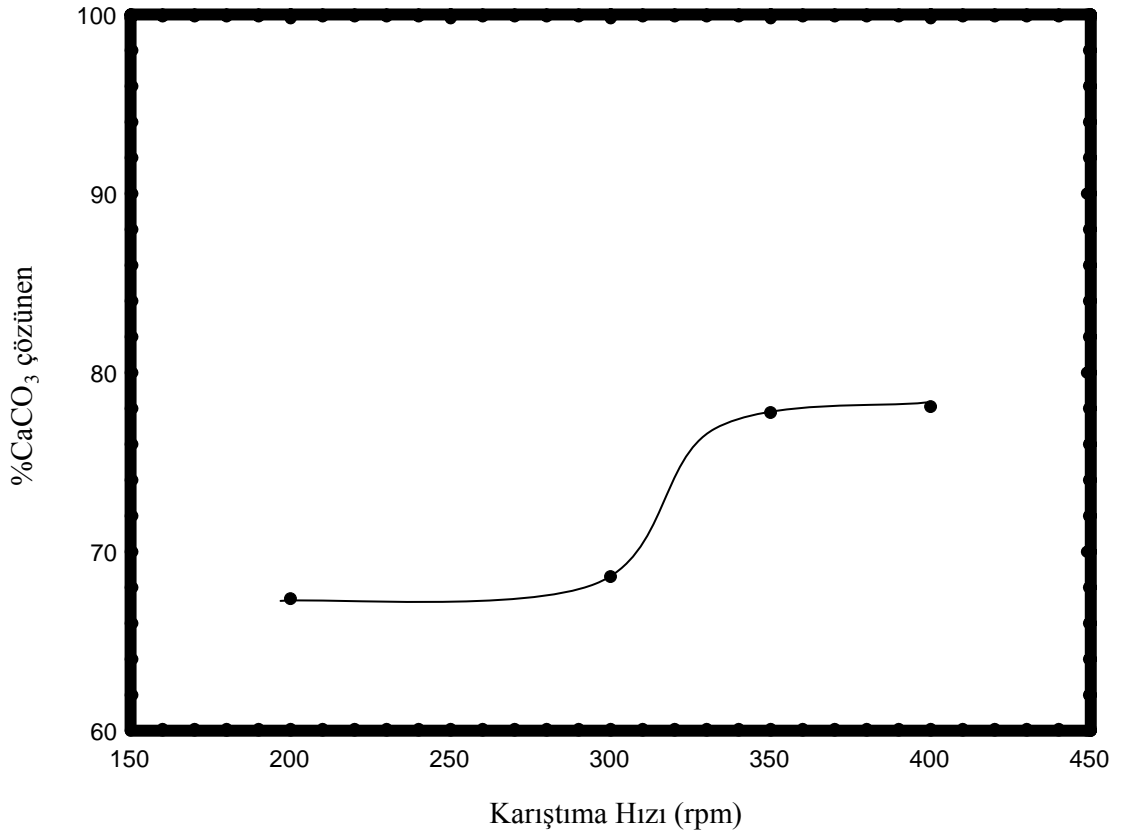
##### 4.1. Karıştırma Hızının Etkisi

Fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine karıştırma hızının etkisinde, 841 µm tane boyutu, 24 °C (ortam sıcaklığı), 1 M formik asit çözeltisi, stokiometrik oran 1 ve 20 dak zaman sabit tutularak incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.1. ve Şekil 4.1.' de gösterilmiştir.

##### Çizelge 4.1. Karıştırma Hızının Etkisi

(Sıcaklık 24 °C, Tane Boyutu 841 µm, 1M asit çözeltisi, Stokiometrik Oran 1, Zaman 20 Dak.)

Rpm (Devir /dak)	200	300	350	400
Çözünen CaCO <sub>3</sub> (%)	67,4	68,6	77,8	78,1



**Şekil 4.1.** Karıştırma hızına karşı çözünen CaCO<sub>3</sub> yüzdesi

Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi 350 rpm' lik karıştırma hızından sonra incelenen değişkenlerin verilen enerjiye karşılık CaCO<sub>3</sub> miktarında değişimin olmamasından dolayı, 350 rpm' lik karıştırma hızının yeterli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Daha sonraki deneylerde 350 rpm karıştırma hızı sabit alınmıştır.

#### 4.2. Zamanın Etkisi

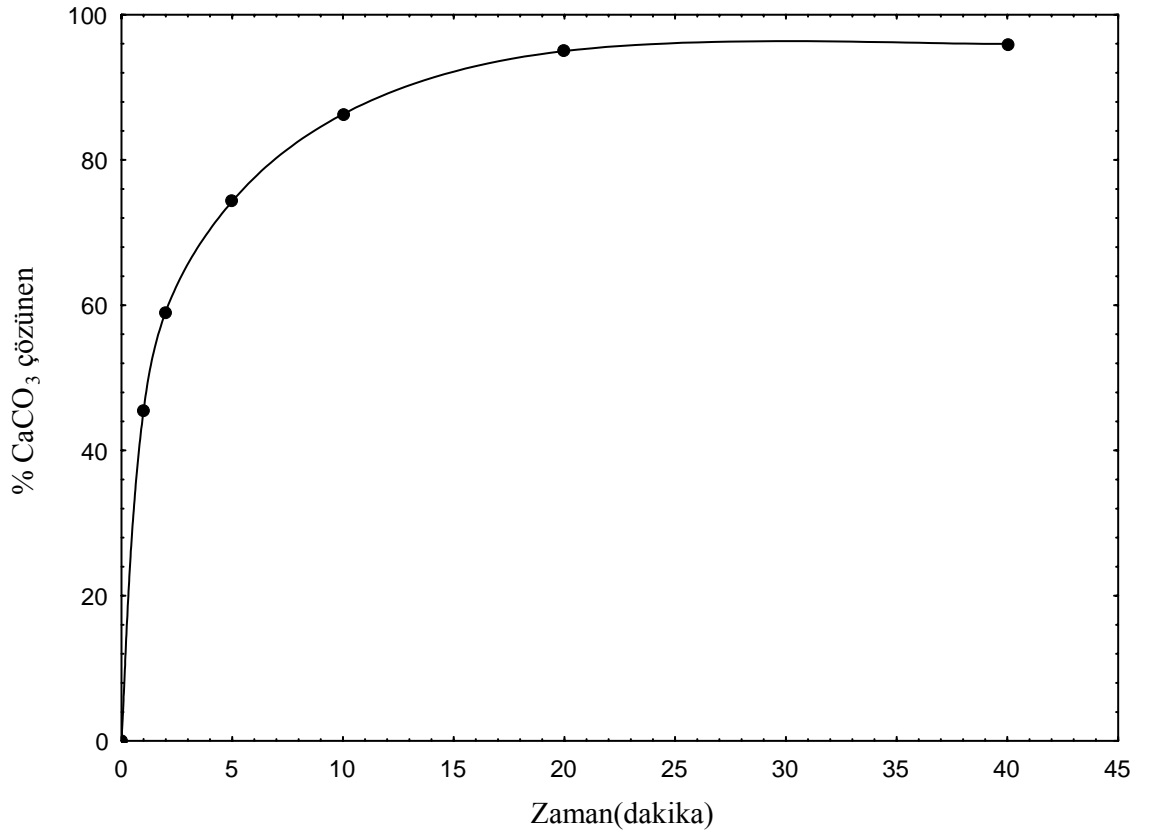
421 µm tane boyutu, sıcaklık 24°C, stokiometrik oran 1, 1 M formik asit çözeltisi ve 350 rpm karıştırma hızı sabit tutularak fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine zamanın etkisi incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.2. ve Şekil 4.2. ve 4.3.' de gösterilmiştir.



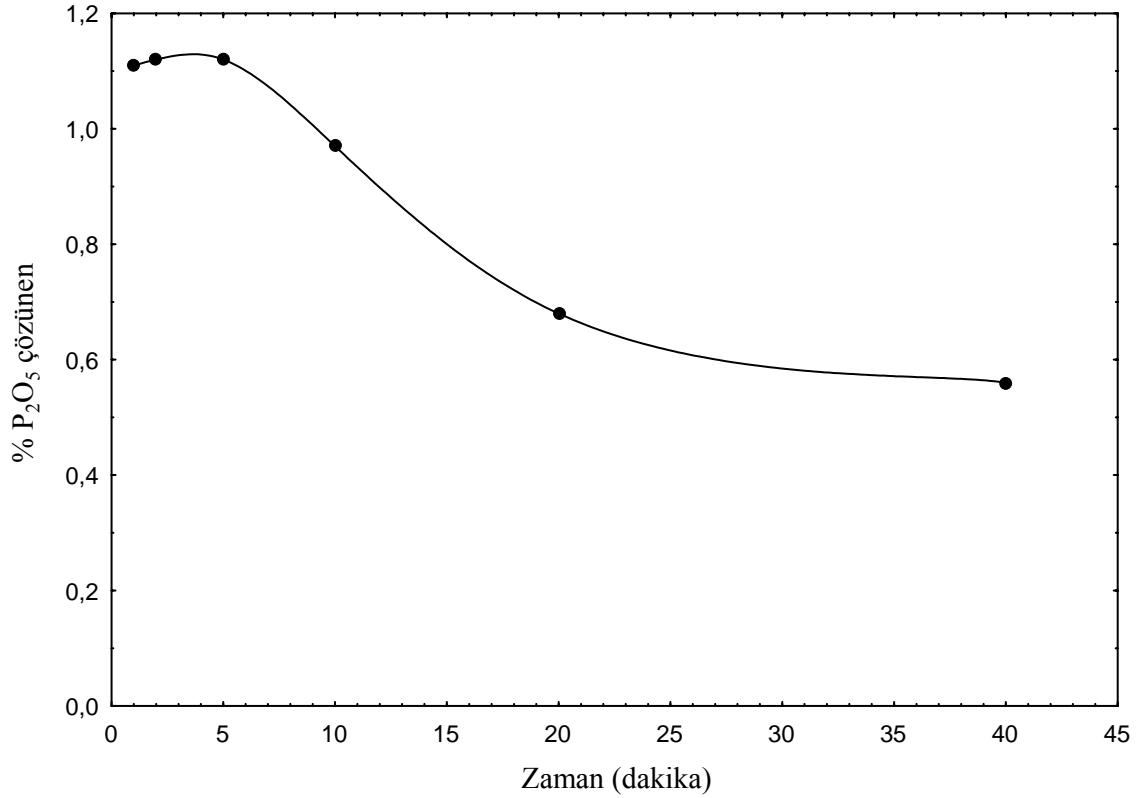
**Çizelge 4.2. Zamanın Etkisi**

(Sıcaklık 24 °C, Tane Boyutu 421 µm, asit Konsantrasyonu 1 M, Karıştırma Hızı 350 Rpm, Stokiyometrik Oran 1)

Zaman (dak)	1	2	5	10	20	40
Çözünen CaCO <sub>3</sub> (%)	45,5	59,1	74,3	86,3	95	96
Çözünen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	1,11	1,12	1,12	0,97	0,68	0,56



**Şekil 4.2. Çözünen CaCO<sub>3</sub> oranının reaksiyon süresi ile değişimi**



**Şekil 4.3.** Çözeltiye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranının reaksiyon süresi ile değişimi.

CaCO<sub>3</sub> ' in çözünmesi başlangıçta zamanla hızlı bir şekilde artarken gittikçe çözünme yavaşlamakta ve 20 dk sonra belirgin bir değişme görülmemektedir. Çözeltiye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> miktarı da başlangıçta %1 civarında iken CaCO<sub>3</sub> ' in çözünmesi artarken çözeltiye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranı devamlı azalmaktadır.

Bu sonuçlardan 20 dk' lık sürenin diğer deneylerde kullanılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.

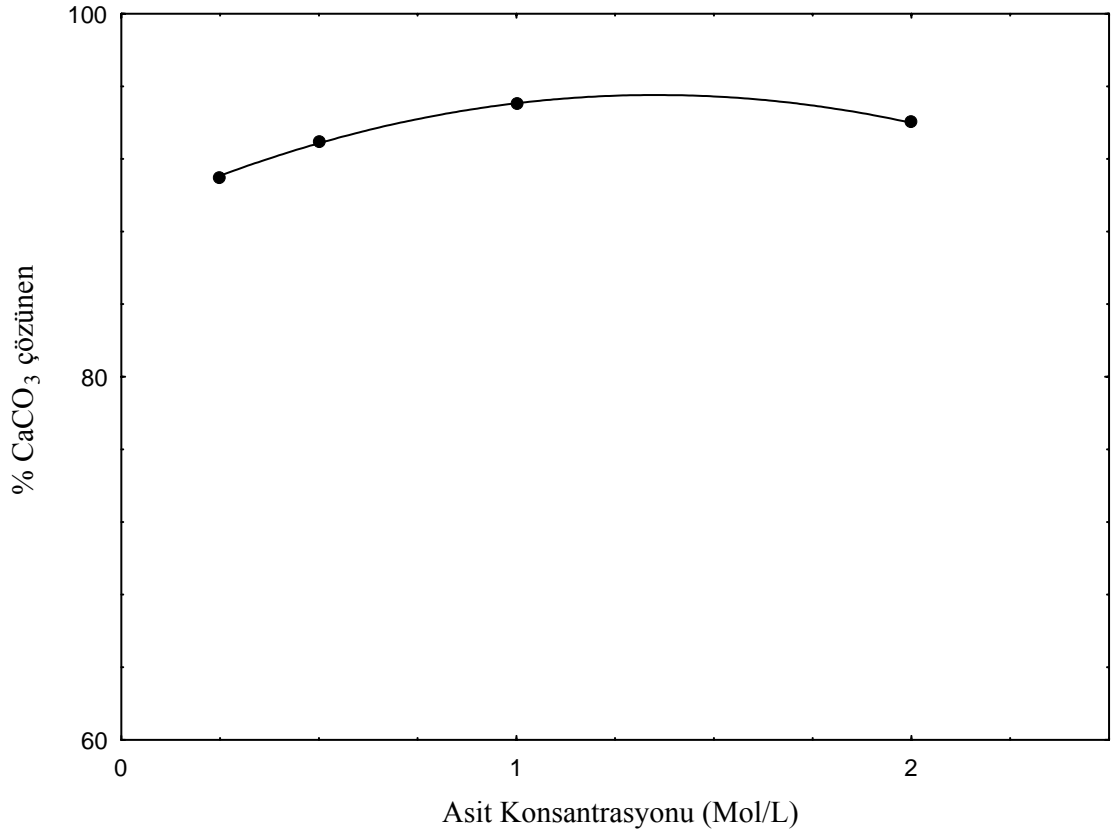
### 4.3. Asit Konsantrasyonun Etkisi

Fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine konsantrasyonun etkisinde, 421 µm tane boyutu, 24 °C sıcaklık, 350 Rpm karıştırma hızı, stokiometrik oran 1 ve 20 dak zaman sabit tutularak incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.3. ve Şekil 4.4. ve 4.5.' de gösterilmiştir.

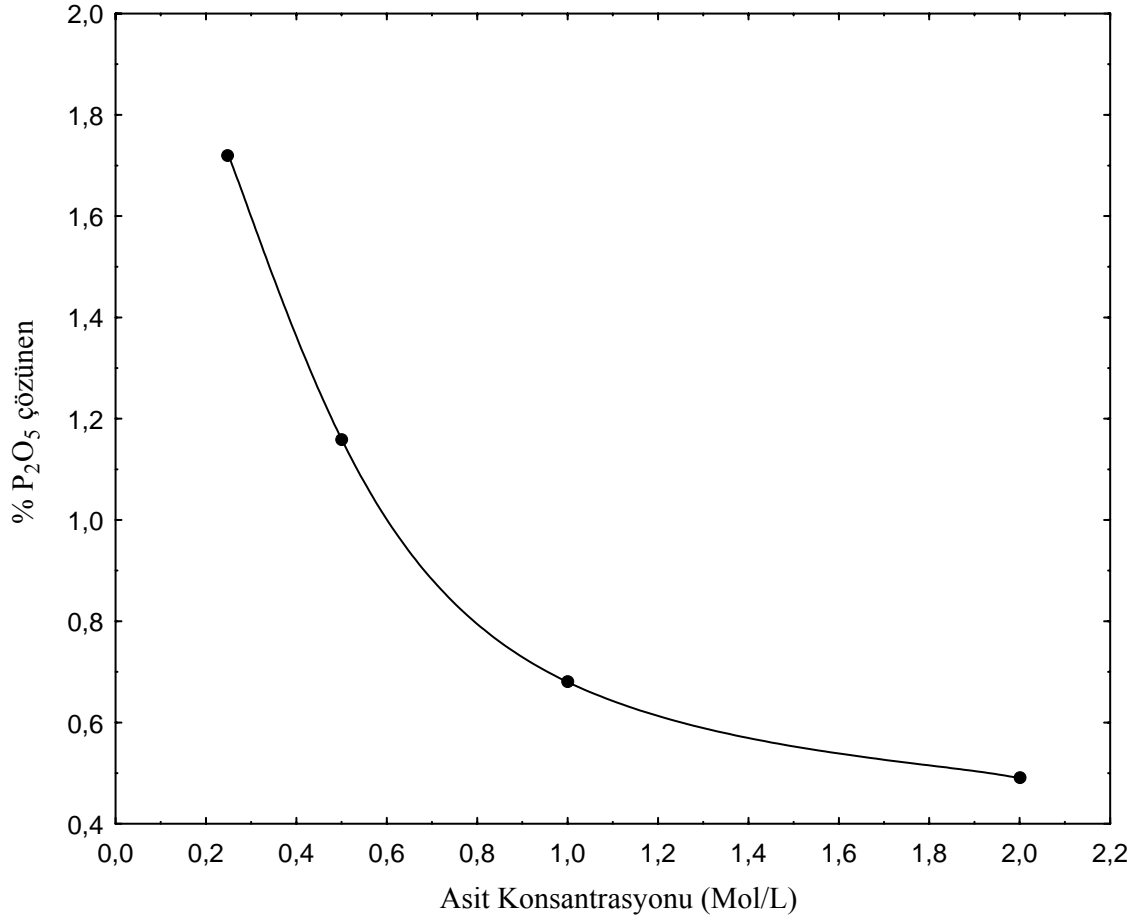
**Çizelge 4.3.** Konsantrasyonun Etkisi

(Sıcaklık 24 °C, Tane Boyutu 421 µm, Karıştırma Hızı 350 Rpm, Stokiyometrik Oran 1, Zaman 20 Dak.)

Konsantrasyon	0,25	0,5	1	2
Çözünen CaCO <sub>3</sub> (%)	91	93	95	94
Çözünen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	1,72	1,16	0,68	0,49



**Şekil 4.4.** Konsantrasyona karşı çözünen CaCO<sub>3</sub> yüzdesi



**Şekil 4.5.** Konsantrasyona karşı çözeltiliye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yüzdesi

Şekil 4.4.' e göre, incelenen 1M çözelti civarındaki konsantrasyonlarda CaCO<sub>3</sub> ' ın çözünmesinde bir farklılık ortaya çıkmamaktadır. Çözeltiliye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> miktarında ise asit konsantrasyonu artışı ile başlangıçta hızlı bir azalma görülmektedir. 1M çözelti hem CaCO<sub>3</sub> ' ın çözünmesi, hemde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 'in çözünmemesi açısından en uygun konsantrasyon kabul edilmiş, bundan sonraki çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.

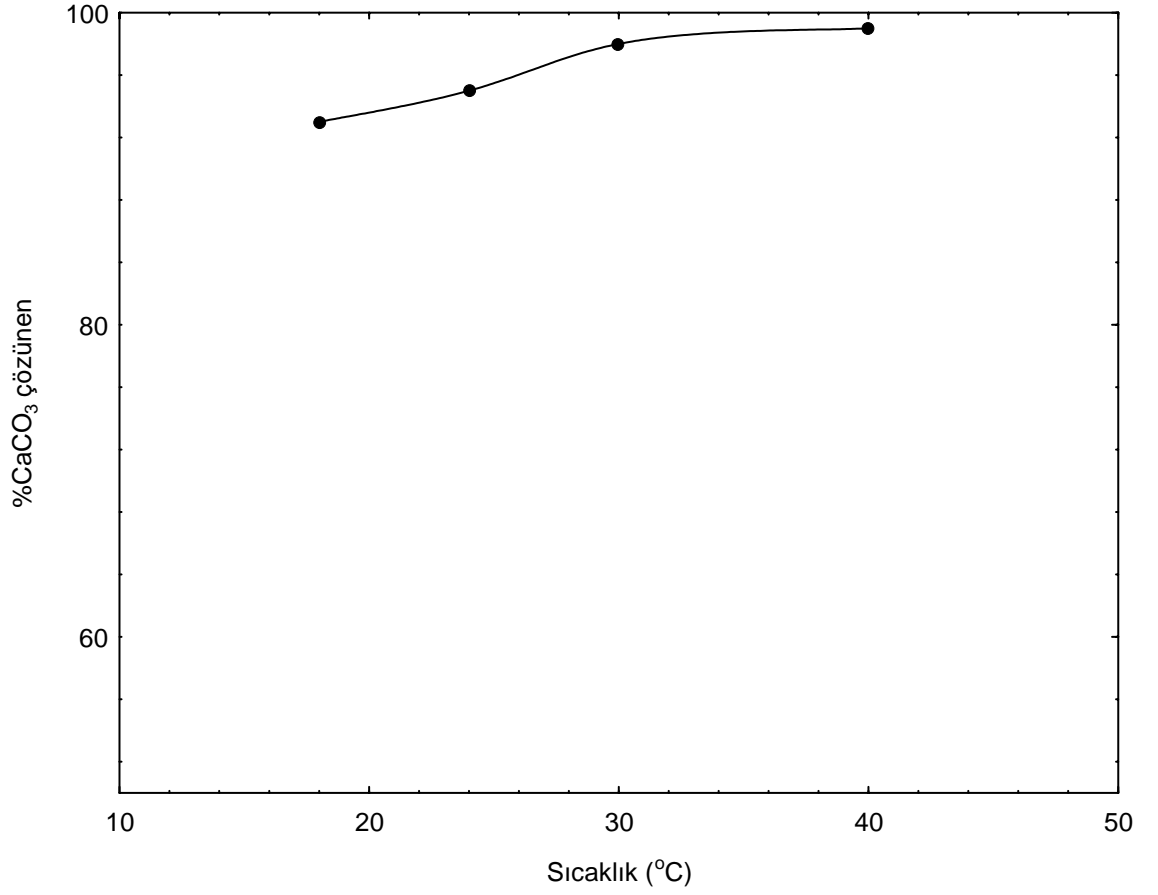
#### 4.4. Sıcaklığın Etkisi

Fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine sıcaklığın etkisinde, 421 µm tane boyutu, 1M asit çözeltisi, 350 Rpm karıştırma hızı, stokiometrik oran 1 ve 20 dak zaman sabit tutularak incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.4. ve Şekil 4.6. ve 4.7.' de gösterilmiştir.

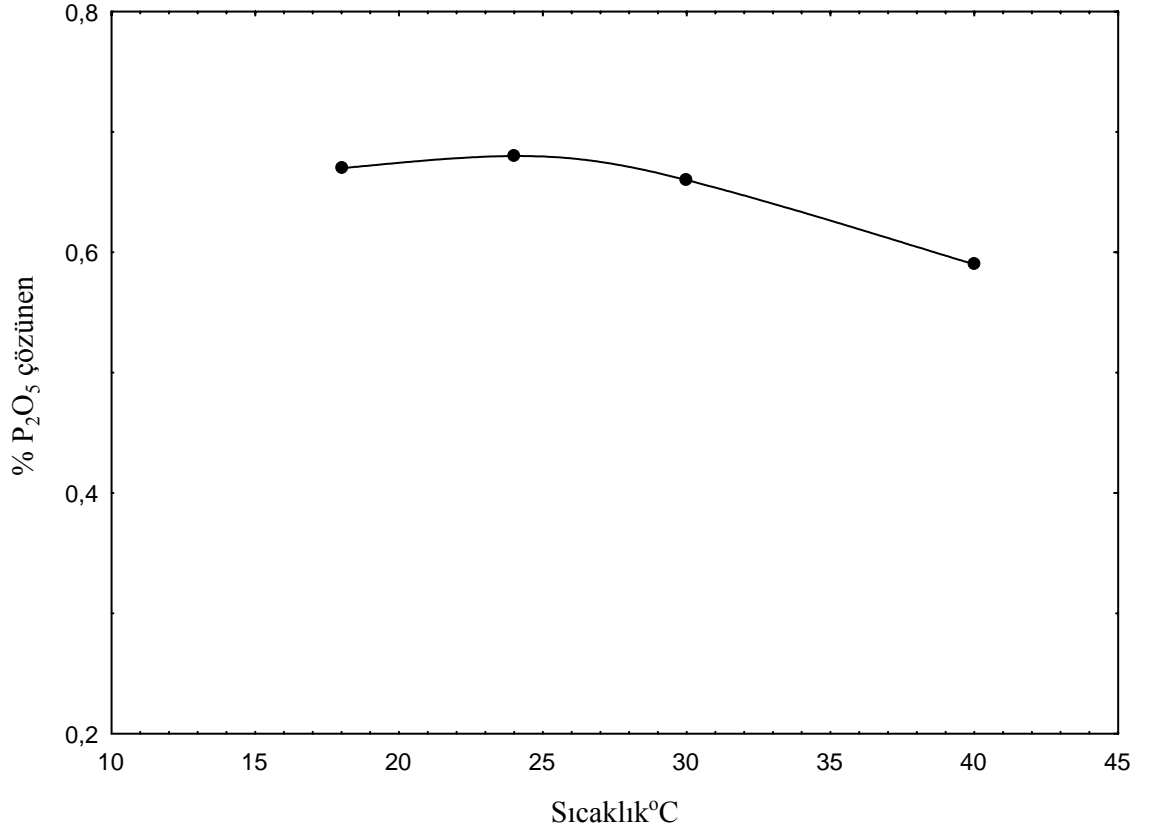
**Çizelge 4.4.** Sıcaklığın Etkisi

(Asit Konsantrasyonu 1 M, Tane Boyutu 421  $\mu\text{m}$ , Karıştırma Hızı 350 Rpm, Zaman 20 Dak., Stokiometrik Oran 1)

Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	18	24	30	40
Çözünen $\text{CaCO}_3$ (%)	93	95	98	99
Çözünen $\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	0,67	0,68	0,66	0,59



**Şekil 4.6.** Sıcaklığa karşı çözünen  $\text{CaCO}_3$  yüzdesi



**Şekil 4.7.** Sıcaklığa karşı çözeltiye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yüzdesi

Sıcaklık etkisinin CaCO<sub>3</sub> çözünmesine ve çözeltiye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> miktarında fazla bir fark olmamasından, 24 °C' lik ortam sıcaklığı uygun çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

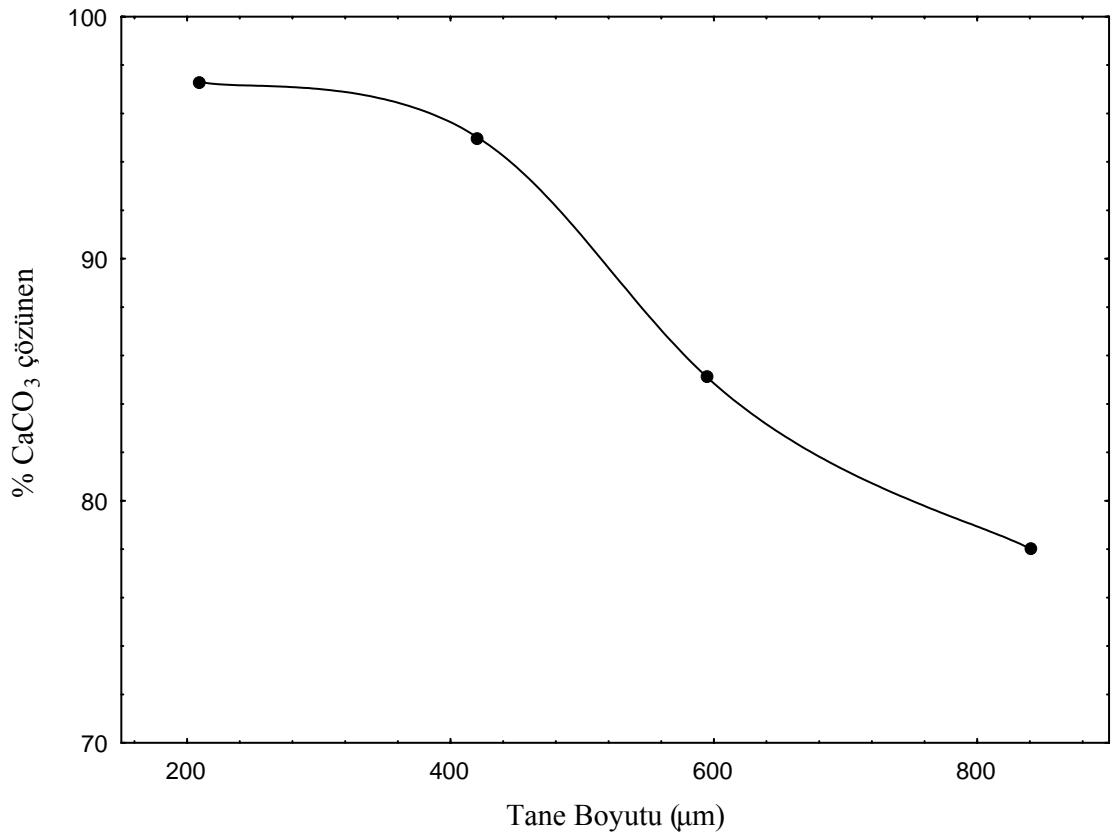
#### **4.5. Tane Boyutunun Etkisi**

Fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine tane boyutunun etkisinde, 24 °C, 1 M asit konsantrasyonu, 350 Rpm karıştırma hızı, stokiometrik oran 1 ve 20 dak zaman sabit tutularak incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.5. ve Şekil 4.8. ve 4.9.' da gösterilmiştir.

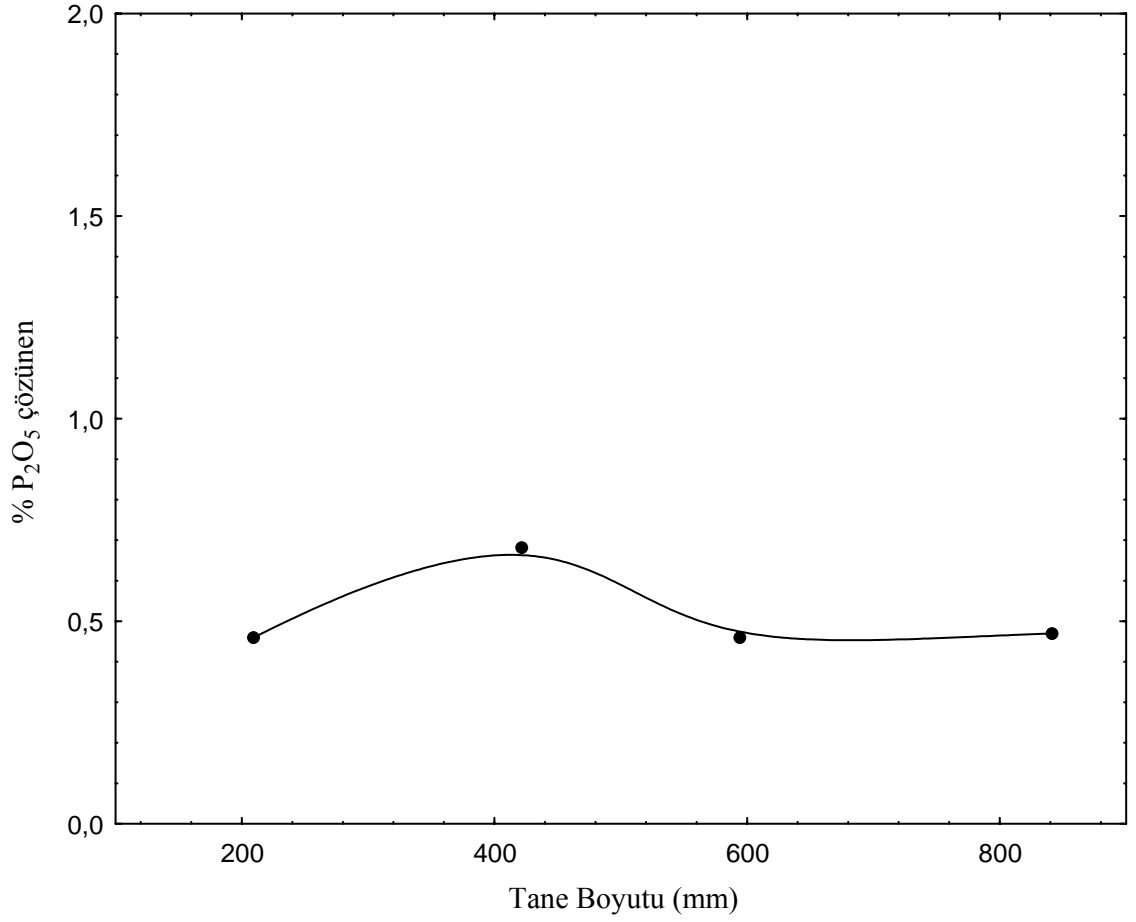
**Çizelge 4.5.** Tane Boyutunun Etkisi

(Asit Konsantrasyonu 1 M, Sıcaklık 24 °C, Karıştırma Hızı 350 Rpm, Zaman 20 Dak., Stokiyometrik Oran 1)

Tane Boyutu ( $\mu\text{m}$ )	841	595	421	210
Çözünen $\text{CaCO}_3$ (%)	78,0	85,1	95	97,3
Çözünen $\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	0,47	0,46	0,68	0,46



**Şekil 4.8.** Tane boyutuna karşı çözünen  $\text{CaCO}_3$  yüzdesi



**Şekil 4.9.** Tane boyutuna karşı çözeltiliye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yüzdesi

Şekiller incelendiğinde; kalsitin çözülmesinin, tane boyutunun artması ile azaldığı görülmektedir. Çözeltiliye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in ise tane boyutunun artması ile önemli ölçüde değişmediği anlaşılmaktadır.. Bu yüzden daha sonraki çalışmalarımızda ortalama değere sahip 210 µm tane boyutundaki örnekler kullanılmıştır.



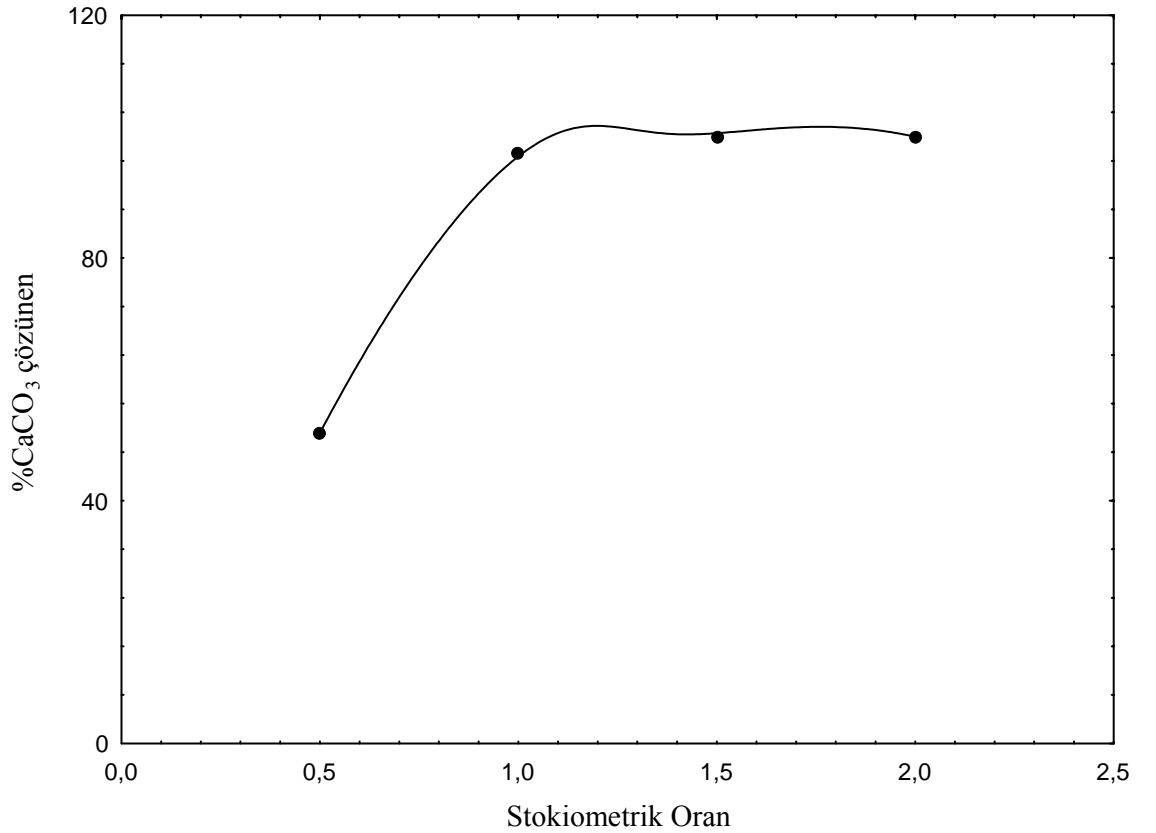
#### 4.6. Stokiyometrik Oranın Etkisi

Fosfat cevherinin zenginleştirilmesi üzerine stokiyometrik oranın etkisinde, 24 °C, 1 M asit konsantrasyonu, 350 Rpm karıştırma hızı, 210 µm tane boyutu ve 20 dak zaman sabit tutularak incelendi. Sonuçlar Çizelge 4.6. ve Şekil 4.10. ve 4.11.' de gösterilmiştir.

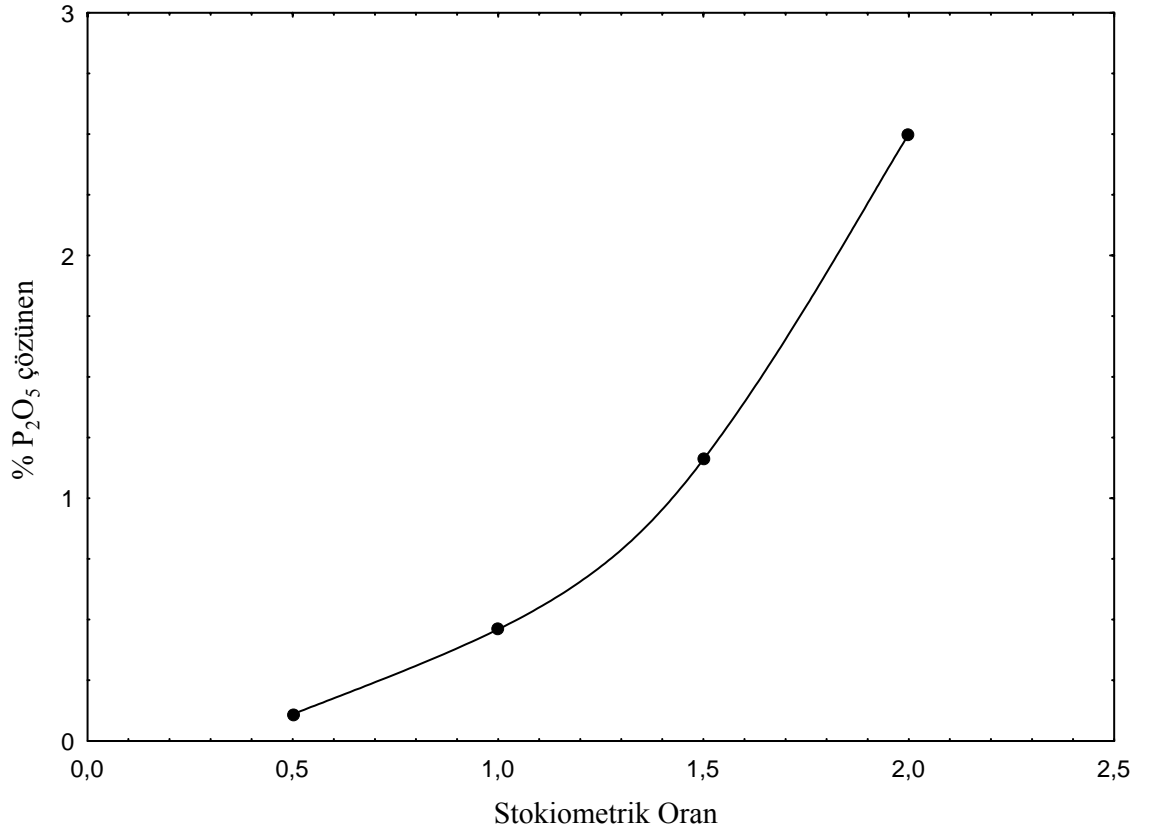
##### Çizelge 4.6. Stokiyometrik Oranın Etkisi

(Asit Konsantrasyonu 1 M, Sıcaklık 24 °C, Tane Boyutu 210 µm, Karıştırma Hızı 350 Rpm, Zaman 20 Dak.)

Stokiyometrik Oran	0,5	1	1,5	2
Çözünen CaCO <sub>3</sub> (%)	51,12	97,3	100	100
Çözünen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,11	0,46	1,16	2,5



Şekil 4.10. Stokiyometrik orana karşı çözünen CaCO<sub>3</sub> yüzdesi



**Şekil 4.11.** Stokiometrik orana karşı çözeltiyeye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yüzdesi

Şekil 4.10.' da CaCO<sub>3</sub> çözünməsi, stokiometrik oran 1' den sonra tam olarak başarılı görülmektedir. Fakat çözeltiyeye geçen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranları stokiometrik oranın artışı ile oldukça hızlı bir şekilde artmaktadır (şekil 4.11.). Bu yüzden stokiometrik oran 1 olarak sabitlenmiştir.

## 5. SONUÇ

Mardin Mazıdağı bölgesi Taşıt yatağından alınan ve karbonat oranı yüksek olduğundan şimdiye kadar işletilememiş olan fosfat cevherinin zenginleştirilmesi için zayıf bir asit olan formik asidin seyreltik çözeltilerinin etkisinin incelendiği bu çalışmada sadece zenginleştirme için gerekli olan bileşenlerin kimyasal analizleri ve mineralojik analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları çizelge 3.1. ve şekil 3.1.' de verilmiştir.

Çizelge 3.1.' de görüldüğü gibi tane boyutunun küçülmesi ile  $P_2O_5$  oranı %9,2' den %13,2' ye artarken karbondioksit oranları %32,86' dan %29,67' ye düşmektedir.

421  $\mu m$  tane boyutuna ait X-ışın toz kırınım diyagramı cevher içindeki ana bileşenleri; kalsit, florapatit ve karbonatflorapatit olduğunu göstermektedir.

En kaba ve ince tanelerin termogravimetrik analiz sonuçları şekil 3.2. ve 3.3.' de verilmiştir. Her iki şekilden de maddelerin yapılarının benzerlik gösterdiği, 650 °C' ye kadar herhangi bir ağırlık kaybı olmadığı 600-790 °C arasında meydana gelen ağırlık kaybının da aynı kesinlikte ortaya çıktığı görülmektedir. Bu ağırlık kaybı ortamda mevcut kalsitin karbondioksit kaybına karşı gelmektedir.

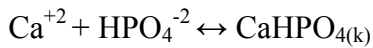
Bu yapısal analizlerde, ortamda kalsit, florapatit ve yanında karbonatapatitin dışında başka bir mineral tespit edilememiştir. TG analiz sonuçları bu çalışmaya konu olan tane boyutu aralığındaki cevherin %74,68 ila %67,43 arasında kalsit içerdiği sonucunu ortaya koymaktadır. Bu kadar yüksek miktarda kalsit içeren bir cevherin fosfat asidi ve fosfatlı gübre üretiminde uygun olmadığı açıklanmıştır (Anonim 1979). Çünkü bu söz konusu sanayide fosfat içeren mineral sülfat asidi ile reaksiyona sokularak uygun ürünlere çevrilir. Ortamda bulunan aşırı kalsit gereğinden fazla asit sarfiyatına sebep olmasının yanında açığa çıkan karbondioksit gazından dolayı sistemde köpürme ve taşma ve ortamda aşırı miktarda biriken  $Ca^{++}$  ve  $SO_4^{=}$  iyonlarının akış sistemlerinde kristallenmesi sonucu tıkanma gibi sakıncaları doğurmaktadır.

Kalsit, florapatit ve karbonatflorapatitin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine çok yakın olması ve fazların çok homojen bir dağılım göstermesi fiziksel ve fizikokimyasal zenginleştirme yöntemlerinin ekonomik olarak uygulanmasına olanak vermemektedir (El-Jallat, *et al.* 1980).

Kalsit oranı fazla cevherlerin zenginleştirilmesi için bir başka yöntem, zayıf asitlerle yapılan kimyasal zenginleştirmedir. Bu yöntemde zayıf asit kalsiti çözerken ortamda bulunan fosfat bileşenlerini çözmeyecek özellikte olmalıdır. Bu konuda değişik yazarlar Seyreltik asetik asit tavsiye etmektedirler (Abu-Eishah *et al.* 1991, Economou E.D. and Vaimakis T.C. 1997, Economou E.D. *et al.* 1998, 2002, Sadetdin W. and Abu-Eishah S.I. 1990, Sengul H. *et al.* 2006). Bu çalışmada ise daha ucuz olan bir başka organik asit olan formik asidin zenginleştirme amacıyla kullanılması ön görülmüştür.

Çalışmada kullanılacak karıştırma hızının belirlenmesi için en kaba taneciğin, çökmeden karıştırılmasına müsade eden devir hızlarında çalışılmış ve şekil 4.1.' den görüleceği üzere 350 rpm' lik karıştırma hızından sonra kalsit yüzdesinde bir farklılık görülmemiştir. Bu yüzden daha sonraki çalışmalarda 350 rpm' lik hız sabit olarak alınmıştır. Karıştırma hızının çözünmeye olan etkisini, Tanecik yüzeyinde meydana gelen ve kütle transferine en büyük direncin olduğu film tabakasının kalınlığına bağlamak gerekir. Bilindiği gibi film tabakası hareketsiz bir tabakadır. Akışkan fazdaki reaktanlar bu durgun tabakanın içinden difüzyon ile katı yüzeye taşınırken, katı yüzeydeki reaksiyon sırasında meydana gelen çözünen ürünler, yine bu durgun film tabakası içinden difüzyonla ana çözelti fazına taşınırlar. Film tabakasının kalınlığı azaldıkça difüzyon hızlanacağından, difüzyon hızının kimyasal reaksiyon hızından daha yavaş olduğu, film tabakasından difüzyon kontrollü reaksiyonlarda dönüşüm hızı artacaktır. Karıştırma hızının artmasıyla Film tabakası kalınlığı da azalmaktadır. Karıştırma hızının da belli bir sınır değerinden sonra film tabakası kalınlığında bir değişimin olmaması film tabakası direncini değiştirmeyecek ve dönüşümü etkilemeyecektir (Levenspiel, O. 1972)

Şekil 4.2. de kalsitin bozunma oranı üzerine zamanın etkisi gösterilmiştir. Yaklaşık 20dk' ya kadar çözünme oranı artmış, daha sonra sabit kalmıştır. Çözeltiye geçen  $P_2O_5$  miktarı, yani fosfat kaybı da bu süreye kadar önemli ölçüde azalmıştır (şekil 4.3.). 20 dk dan sonra değişim ihmal edilecek orandadır. Ortama geçen  $Ca^{++}$  iyonunun artması bu sonuçlara göre ortamdaki  $P_2O_5$  miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Bu olay aşağıdaki denge reaksiyonu ile açıklanabilir (Elmor K.L. and Farr T.D. 1940).



Asit konsantrasyonunun etkisinin gösterildiği şekil 4.4.' de 1M' a kadar asit konsantrasyonunun artışı kalsitin çözünmesini yavaş da olsa artırırken bu konsantrasyondan sonra bir değişim gözlenmemektedir. Asit konsantrasyonunun artışı ile çözünen  $P_2O_5$  oranında devam eden bir azalma gözlenmektedir (şekil 4.5.). Kalsitin çözünme oranının aşağı yukarı birbirine eşit olduğu şartlarda  $P_2O_5$  oranının bu şekilde azalması yine yukarıda izah edilen denge reaksiyonuna dayandırılabilir. Çünkü stokiometrik oranlarda çalışıldığından daha derişik asit çözeltilerinde ortamdaki  $Ca^{++}$  iyonunun konsantrasyonu daha fazla olacak ve çözeltiye geçen fosfat miktarını azaltacaktır.

Sıcaklığın etkisinin gösterildiği şekil 4.6. ve 4.7.' de kalsitin bozunmasında ve çözeltiye geçen  $P_2O_5$  miktarının değişiminde önemli bir farklılığın ortaya çıkmadığı gözlenmektedir. Sıcaklıkla dönüşümün değişmemesi, çözünme olayının reaksiyon kontrollü olmadığı, film tabakasından difüzyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir (Levenspiel O. 1972). Bu yüzden, zenginleştirme işleminin ortam sıcaklığında devam ettirilmesine karar verildi.

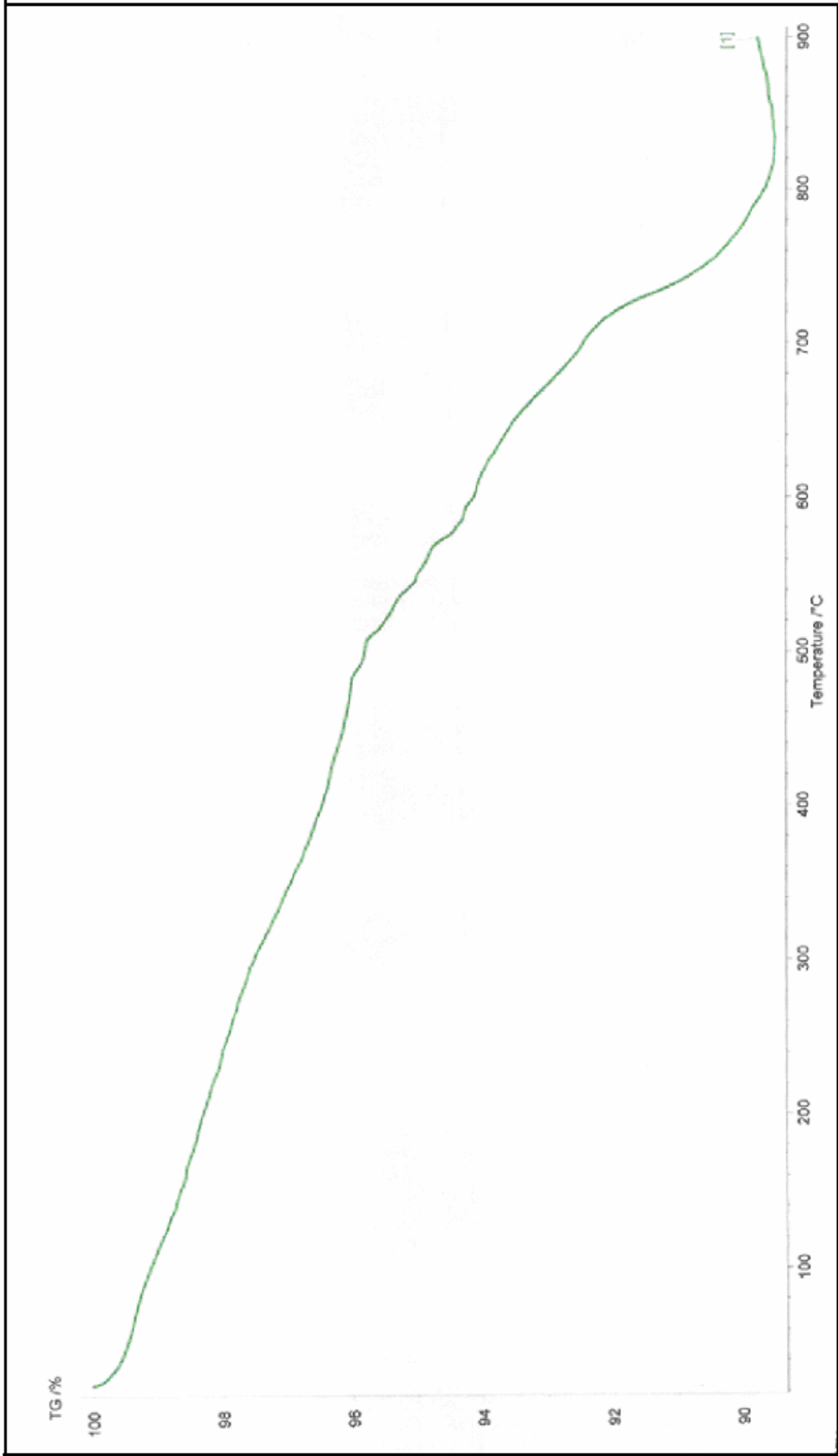
Tane boyutunun artması ile kalsitin çözünmesinin azaldığı (şekil 4.8.), çözeltiye geçen  $P_2O_5$  miktarında ise belirgin bir değişiklik olmadığı (şekil 4.9.) görülmektedir. Küçük taneciklerin daha fazla reaksiyona girmesi, birim kütle başına daha fazla dış yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilir. Bir katı-sıvı reaksiyonunda, reaksiyon dış yüzeyde

yürüdüğü için yüzey alanı yüksek olan taneciklerin dönüşüm oranları da yüksek olmalıdır (Levenspiel O. 1972). Bu yüzden bundan sonraki çalışmada en küçük tane boyutlu örnek kullanılmıştır.

Şekil 4.10.' da stokiometrik oranın 1 büyük olması durumunda, ortamda kalsitin kalmadığı net bir şekilde görülmektedir. Fakat çözeltiye geçen  $P_2O_5$ ' in de stokiometrik oranla arttığı ve stokiometrik oranın 1 değerinden sonra bu artışın hızlandığı görülmektedir (şekil 4.11.). Stokiometrik oranın 1 olduğu çalışma, fosfat kaybıda göz önüne alındığında en uygun şartı sağlamaktadır. Bu çalışmaya ait katı ürün termogravimetrik incelemeye alınmış ve sonuç şekil 5.1.' de verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi 700 – 820 °C arasındaki ağırlık kaybı %2,2' ye karşı gelmektedir. Buda cevherin zenginleştirilmesi sonucu %5 kalsit içeren fosfat hammaddesine ulaşıldığının önemli bir göstergesidir.

Bu çalışmada elde edilen veriler yüksek oranda karbonat içeren, Mardin Mazıdağı Taşı fosfat cevherinin, fosforik asit üretiminde kullanılacak kadar zenginleştirilebilmesinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Formik asidin sülfirik aside göre daha pahalı olması, ekonomik olarak dezavantaj olsa da sulu ortamda bulunan kalsiyumformiyatın formik aside çevrilmesi ve bu çevrimin sistemde kullanılabilmesiyle metot avantajlı hale gelecektir.  $Ca^{++}$  iyonu içeren çözeltilerin sülfat asidi ile muamelesi sonucunda kalsiyumsülfatın çöktürülmesi ve bazı organik asitlerin (asetik asit) yüksek verimle geri kazanılması literatürde açıklanmaktadır (Abu-Eishah S.I. *et al.* 1991)

Bu çalışmadan elde edilen en önemli sonuç, formik asit ile yüksek karbonatlı Mazıdağı fosfat cevherinin çok yüksek verimle zenginleştirilebileceği ve Türkiye ekonomisine büyük katkıda bulunabileceği gerçeğidir.



Şekil 5.1. 210 µm tane boyutlu muamele görmüş cevher için TG analizi

**KAYNAKLAR**

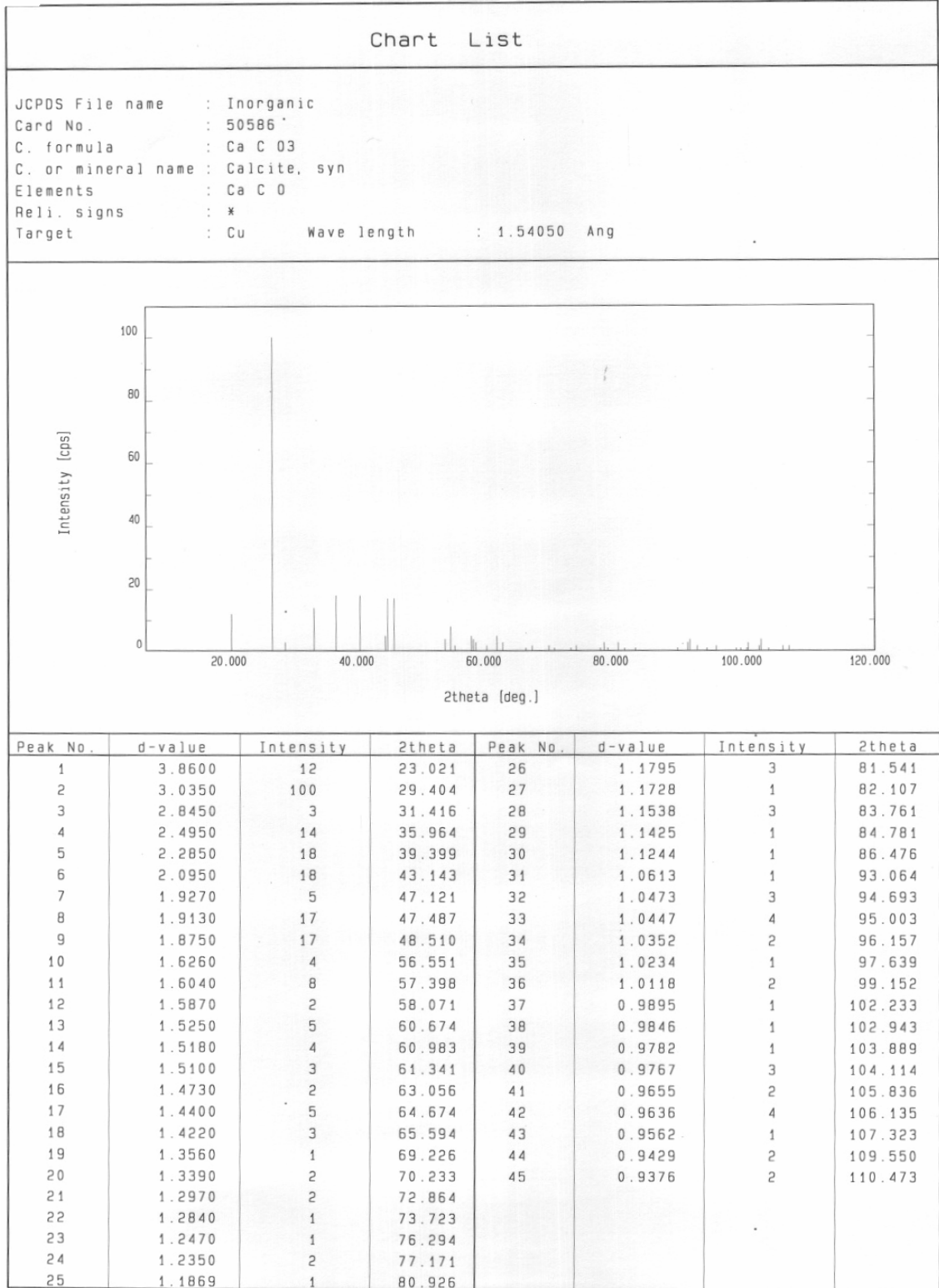
- Abouzeid, A.Z.M., El-Jallad, I.S. and Orphy, M.K., 1980. Calcareous Phosphates and Their Calcined Products, *Minerals Sci. Eng.* 12, 2, 73-83.
- Abu-Eishah, S.I., El-Jallad, I.S., Muthaker, M., Touqan, M. and Sadeddin, W., 1991. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: optimisation of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate, *International Journal of Mineral Processing*, 31, 115-126.
- Abu-Eishah, S.I., Muthaker, M., Touqan, M. and Sadeddin, W., 1991. A New Technique for the Beneficiation of Low Grade Carbonate-Rich Phosphate Rocks by Digestion with Dilute Acetic Acid Solutions : Pilot Plant Testing Results, *Minerals Engineering*, Vol.4, No.5/6, pp, 573-586.
- Ando, J. and Matsano, S., 1966. *Bull Chem. Soc. Jpn.* 39, 1915-1922.
- Anonymous, 1972. Madencilik, Maden Mühendisleri Odası Yayını 11, 83.
- Anonymous, 1979. Kimya Sektör Araştırması : Fosfat. Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayını, 17, 1-57.
- Economou, E.D. and Vaimakis, T.C., 1997. Beneficiation of Greek Calcareous Phosphate Ore Using Acetic Acid Solutions, *İnd. Eng. Chem. Res.* 36, 1491-1497.
- Economou, E.D., Vaimakis, T.C. and Papamichael, E.M., 1998. Kinetics of Dissolution of the Carbonate Minerals of Phosphate Ores Using Dilute Acetic Acid Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 201, 164-171.
- Economou, E.D., Vaimakis, T.C. and Papamichael, E.M., 2002. The Kinetics of Dissolution of the Carbonate Minerals of Phosphate Ores Using Dilute Acetic Acid Solutions : The Case of pH Range from 3.96 to 6.40, *Journal of Colloid and Interface Science* 245, 133-141.
- El-Jallad, I.S., Abouzeid, A.Z.M. and El-Sinbawi, H.N., 1980. Calcination of Phosphates Reactivity of Calcined Phosphate, *Rowder Technology*, 26, 187-197.
- Elmor, K.L., and Farr, T.D., 1940. Equilibrium in the system Calcium Oxide-Phosphorus Pentoxide. *Water, İnd. & Eng. Chem.* 32, 4, 580-586.
- Gilbert, R.L. and Moreno, E.C., Ms. 64-476. ACS. Research Results, 1964.
- Levenspiel, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*, Second Edition, Wiley, New York, p. 8-40.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri, Cilt-1, (Fosfat-Kükürt-Alunit) Çalışma Grubu, Ankara 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/kaynaklar/dpt.pdf>
- Marshall, H.L., Rader Jr, J.F., and Jacop, K.D., *İnd. Eng. Chem.*, 25(1933), 2153-2159.
- Ozer AK, Gulaboglu M, Bayrakceken S. Physical structure and chemical and mineralogical composition of the Mazıdagı (Turkey) phosphate rock *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH* 39 (3): 679-683 MAR 2000
- Ozer AK. The characteristics of phosphate rock for upgrading in a fluidized bed *ADVANCED POWDER TECHNOLOGY* 14 (1): 33-42 2003
- Önal, G., Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri
- Özer, K., 1996. Fosfat Kayası İle Baca Gazı Desülfürizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniv., Fen Bilimleri Enst.



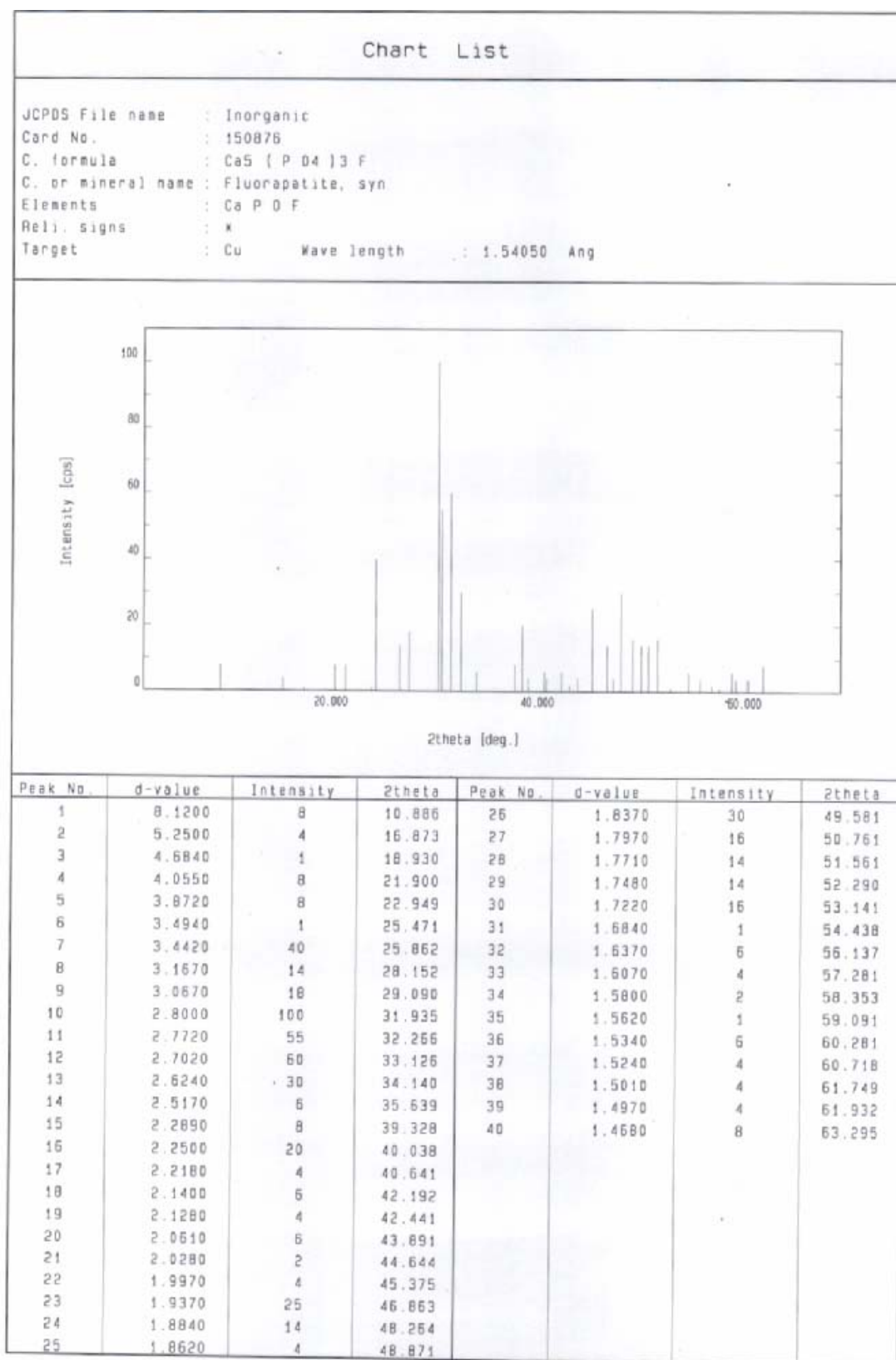
- Sadaddin, W. and Abu-Eishah, S.I., 1990. Minimization of free calcium carbonate in hard and medium-hard phosphate rocks using dilute acetic acid solution, *International Journal of Mineral Processing*, 30, 113-125.
- Sengul H, Ozer AK, Gulaboglu MS Beneficiation of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 122 (3): 135-140 SEP 15 2006
- Stern, S., 1965. İSMA Tech. Bull No. Lee/65/VI.
- Vaimakis, T.C. and Economou, E.D., 1998. Evaluation of the Mechanism of Greek Calcareous Phosphate Ore Dissolution by Acetic Acid Solutions by X-ray Powder Diffraction and Thermal Analyses, *İnd. Eng. Chem. Res.* 37, 4306-4313.

## EKLER : X- ışını Toz Kırım Analizinde Kullanılan JCPDS Kartları

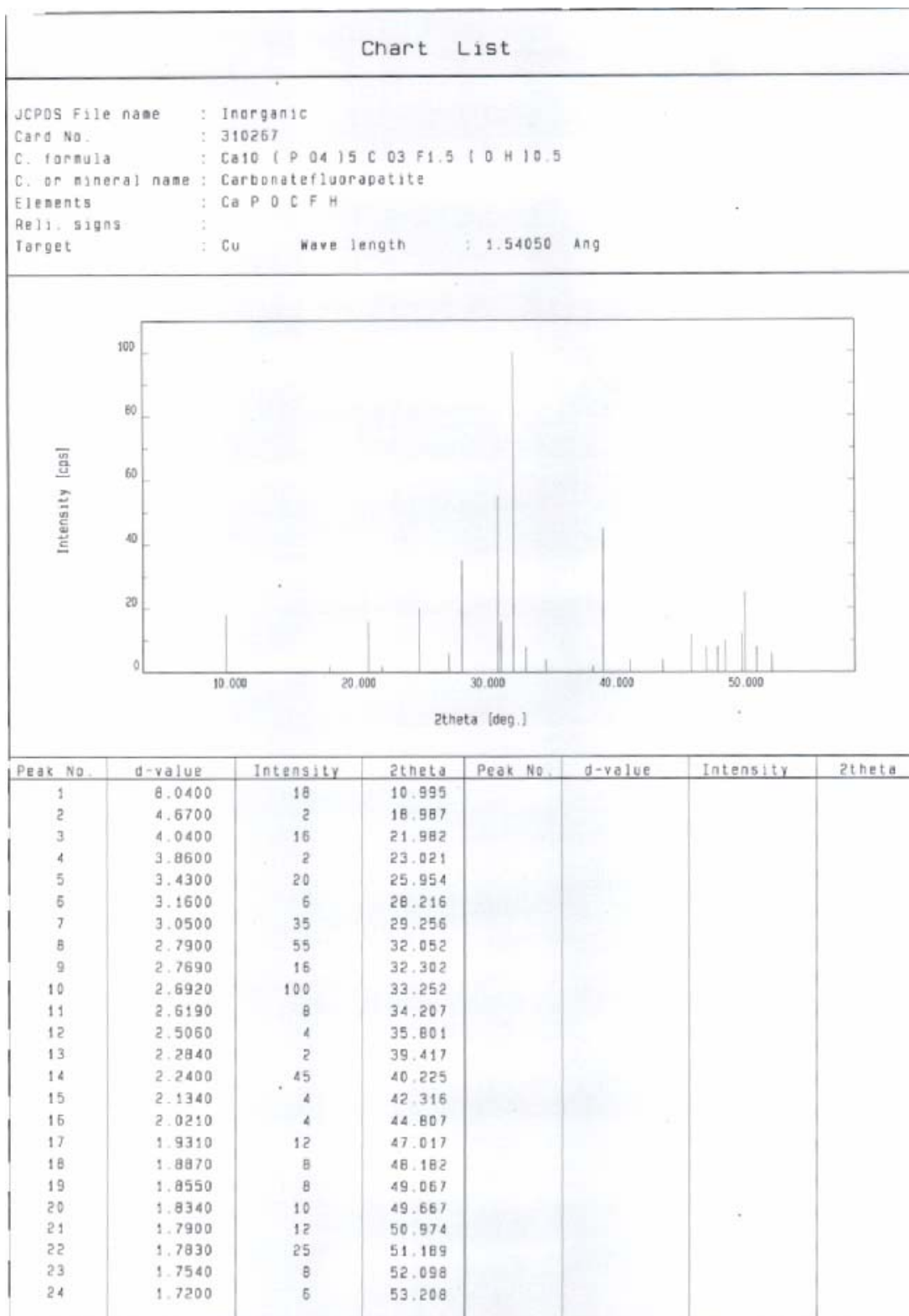
## EK-1



## EK-2



## EK-3



## ÖZGEÇMİŞ

Burdur Yeşilova' da 1979 yılında doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara' da, lise öğrenimini Mardin' de tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nden 2001 yılında mezun oldu. 2003-2007 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı' nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nde Okutman olarak görev yapmaktadır.