

13301

MAZIDAĞ FOSFAT ŞLAMININ KOLON FLOTASYONU YÖNTEMIYLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

HALİL İPEK

ANADOLU UNIVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmenliği Uyarınca

Maden Mühendisliği Anabilim Dalında

Cevher Hazırlama Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

Danışman : Doc.Dr.Hüseyin ÖZDAĞ

ŞUBAT 1990

HALİL İPEK'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı  
"MAZIDAĞ FOSFAT ŞLAMININ KOLON FLOTASYONU YÖNTEMİYLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ....."  
başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmenliğinin  
ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

8/3/1990

Üye : Doç. Dr. Hüseyin Özdağ Şahin

Üye : Prof. Dr. Rifat BÖZKURT

Üye : Y. Doç. Dr. Gürkan YILDIZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14. MART 1990  
gün ve ... 237/2 ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA  
Enstitü Müdürü

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	
SUMMARY.....	
TEŞEKKÜR.....	
ŞEKİLLERİN DİZİNİ.....	
GİRİŞ.....	
I. GENEL BİLGİLER.....	1
I.1. Fosfatın tanımı.....	1
I.2. Fosfatlı cevher türleri.....	1
I.2.1. Fosfat cevherleri P O tenörüne göre.....	1
I.2.2. Fosfat cevherlerinin yapılarına göre.....	1
I.2.2.1. Nodüllü fosfat cevherleri.....	1
I.2.2.2. Dolitik fosfat cevherleri.....	1
I.2.2.3. Organik madde içeren fosfat cevherleri.....	2
I.2.3. Fosfat cevherinin minerolojik bileşimine göre.....	2
I.2.4. Fosfat cevherlerinin yataklanma tipine göre.....	2
I.2.4.1. Magmatik fosfat yatakları.....	2
I.2.4.2. Denizel sedimanter yataklar.....	2
I.2.4.2.1. Aktüel fosfat yatakları.....	2
I.2.4.2.2. Fosil fosfat yatakları.....	3
I.2.4.3. İkincil oluşan yataklar.....	4
I.2.4.4. Guana yatakları.....	4
I.3. Fosfat yataklarının oluşumu.....	4

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
I.3.1. Endojen fosfat yatakları.....	5
I.3.2. Eksojen fosfat yatakları.....	5
I.3.2.1. Primer fosforitler.....	5
I.3.2.2. Sekonder fosforitler.....	5
I.4. Fosfat yataklarında bulunan fosfat mineralleri..	5
I.4.1. Apatit grubu.....	6
I.4.2. Glokoniler.....	7
I.4.3. İki grup dışındakiler.....	7
I.4.4. Magmatik fosfat yataklarında bulunan mineraller.....	7
I.4.5. Tortul fosfat yataklarında bulunan mineraller.....	7
I.5. Dünya fosfat rezervleri ve üretimi.....	8
I.5.1. Dünya fosfat rezervleri.....	8
I.5.2. Dünya fosfat üretimi.....	9
I.6. Türkiye fosfat rezervleri ve üretimi.....	11
I.6.1. Türkiye fosfat rezervleri.....	11
I.6.1.1. Mardin-Mazıdağ alt bölgesi.....	11
I.6.1.2. Bingöl-Bitlis alt bölgesi.....	12
I.6.1.3. Aşağı Fırat bölgesi.....	13
I.6.2. Türkiye üretimi.....	13
I.7. Mazıdağ fosfatları.....	14
I.7.1. Genel jeoloji.....	14
I.7.2. Coğrafik durum.....	14
I.7.3. İklim.....	15

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
I.7.4. Ekonomi.....	15
I.7.5. Stratigrafi ve litoloji.....	15
I.7.5.1. Karababa 2C formasyonu.....	16
I.7.5.2. Kasrık formasyonu.....	16
I.7.5.2.1. Kasrık fosfat seviyesi.....	17
I.7.5.2.2. Kasrık 1 üyesi.....	17
I.7.5.2.3. Semikhan fosfat seviyesi.....	17
I.7.5.2.4. Kasrık 2 üyesi.....	18
I.7.5.3. Karaboğaz formasyonu.....	18
I.7.6. Tektonik.....	20
I.7.7. Cevherleşme.....	20
I.7.8. Oluşum.....	20
I.7.9. Mineroloji.....	21
I.7.10. Rezerv.....	22
I.8. Fosfat cevherlerinin değerlendirilmesi ve kullanım alanları.....	22
I.8.1. Fosfat cevherlerinin değerlendirilmesi... 22	
I.8.1.1. Elemanter fosfat.....	22
I.8.1.2. Fosforik asit fabrikasyonu.....	23
I.8.1.3. Fosfatlı gübreler.....	23
I.8.1.4. Endüstride kullanılan fosfat tuzları.....	24
I.8.2. Fosfatın kullanım alanları.....	24
I.9. Fosfat cevherinin zenginleştirilmesi.....	27

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
I.9.1. Tane boyutuna göre sınıflandırma ile zenginleştirme.....	27
I.9.1.1. Kaba eleme.....	27
I.9.1.2. Orta dereceli eleme.....	27
I.9.1.3. Hava sınıflandırıcıları ile ayırma.....	28
I.9.1.4. Sklon ile şlam ayırma.....	28
I.9.2. Gravimetrik metodla zenginleştirme.....	28
I.9.3. Flotasyonla zenginleştirme.....	28
I.9.3.1. Magmatik kökenli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi	28
I.9.3.2. Tortul fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi.....	29
I.9.3.2.1. Slikat ganglı cevherlerin zenginleştirilmesi	29
I.9.3.2.2. Karbonatça zengin gang içeren cevherlerin zenginleştirilmesi...	29
I.9.3.2.3. Karışık gang içeren cevherlerin zenginleştirilmesi...	29
I.10. Fosfat konsantresinde aranan özellikler.....	30
II.FLOTASYON KOLONUNUN TANITIMI.....	31
II.1. Kolonun değişkenleri.....	32
II.1.1. Hava akış oranı ve türetilmiş nicelikler	33
II.1.1.1. Yaklaşık kabarcık yüzey alanı oranı.....	33
II.1.1.2. Her gram katı için gerekli kabarcık yüzeyi.....	34

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
II.1.1.3. Yaklaşık yüzdürülmüş parçacık akış oranı.....	35
II.1.1.4. Konsantredeki katı miktarı akış oranı.....	36
II.1.2. Yıkama suyu.....	36
II.1.3. Köpük yüksekliği.....	37
II.1.4. Flotasyonda kalma süresi.....	39
II.1.5. Kolon yüksekliği.....	40
II.1.6. Yıkama suyu ve kontrol.....	41
II.2. Laboratuvar kolonunun kurulması.....	43
II.2.1. Kolonun kuruluşu.....	43
II.2.1.1. Besleme sistemi.....	43
II.2.1.2. Yıkama suyu sistemi.....	44
II.2.1.3. Gaz dağıtıcı sistemi.....	44
II.2.1.4. Artık atılması.....	44
II.3. Kolonun çalıştırılması.....	44
II.3.1. Kolonun su ve küpürtücü ile yüklenmesi.	45
II.3.2. Kolonun pulp ile yüklenmesi.....	45
II.3.3. Kolonun yıkanması.....	45
II.3.4. İşlemin başın da köpük oluşturulmasında karşılaşılabilecek zorluklar.....	45
II.3.5. Pulp'ın eklenmesinden sonra stabil bir köpük kararlığında karşılaşılabilecek zorluklar.....	45
III. NUMUNE'NİN DEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ.....	48
III.1. Numunenin petrografik etüdü.....	48
III.2. Numunenin kimyasal analizi.....	48

## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
III.3. Deneylerde kullanılan kolonun tanıtılması...	50
III.3.1. Kolonunun boyutlandırılması.....	50
III.3.2. Kolonun dizay'nı.....	52
III.4. Flotasyonla zenginleştirme.....	54
III.4.1. Fosfatın bastırıldığı ters flotasyon deneyleri.....	55
III.4.1.1. Uygun kollektör seçimi için yapılan deneyler...	55
III.4.1.2. Kollektör miktarının tespiti.....	58
III.4.1.3. pH değerini tespit için yapılan deneyler.....	59
III.4.1.4. Pulp ta katı oranının flotasyona tesiri için yapılan deneyler.....	61
III.4.1.5. En iyi sonucun alındığı kolon flot. ile selül flotasyonu'nun karşılaştırılması.....	62
III.4.2. En iyi sonucun sağlandığı deney şartları ile kimyasal analiz sonuçları.....	64
III.5. SONUÇLAR.....	66
KAYNAKLARIN DİZİNİ.....	67
EK I .....	68
EK II .....	69



## ÖZET

Dünyada olduğu gibi yurdumuzda da nüfus hızla artmaktadır. Dolayısıyla tarım ürünlerine olan ihtiyaçları da sùphez artmaktadır. Bunun gereği olarak birim alandan daha çok verim elde etme yolunda bilimsel ve teknolojik araştırmalarla tarımsal üretim için en önemli girdilerden birisinin gübre olduğu bilinmektedir.

Gübre hammaddesinin temel kaynağı fosfat kayacıdır. Fosfat kayacının temininde en önemli kaynak süphez Etibank'ın Mazıdağ fosfat işletmesidir. Tez çalışması sırasında deneyler yapılan numune Etibank'ın Mazıdağ fosfat işletmesinden sağlanan fosfat şlamıdır. Örnek üzerinde yapılan petrografik incelemeler sırasında örneğin koliofonit ve dahlit minerallerinden oluştuğu yan kayacının kalsiyum karbonat minerali olduğu anlaşılmıştır. Numunenin ortalama tenörü % 26,95  $P_2O_5$  tir.

Günümüzde madencilik sektöründe bilhassa cevher hazırlama alanında hızlı gelişmeler kaydedilmektedir. Bunlardan birisi de KOLON FLOTASYONU dur. Yapılan çalışmalar sırasında kolonun fosfat flotasyonuna uyabilirliği denenmiş ve selül flotasyonunla aralarındaki farklar araştırılmıştır. Denemeler sırasında görülmüştür ki % 78,81 randıman ve % 31,50  $P_2O_5$  lik konsantr e elde edilebilmiştir. Bu sonuçlar da fosforik asit üretimi için kabul edilebilir bir düzeydedir.

## SUMMARY

The population has been growing rapidly in Turkey just as in the world. As a consequence, the needs for agricultural products have been increasing. Fertilizer is, of necessity seemed to one of the most important inputs in agricultural production for getting much more crops from the field by scientific and technological researches.

Phosphate is the main source of fertilizer. Etibank Mazıdağ phosphate mine work is, undoubtedly the most important source in obtaining phosphate. Sample used in this study was supplied by the Directorate of Mazıdağ phosphate mine work petrographic studies showed that dahlite and colophanite were the major phosphate bearing minerals and calcium carbonate was gangue.

The aim of this study was to utilise COLUMN FLOTATION which has been developed recently to recover phosphate from Mazıdağ phosphate plant tailings. Results from column flotation were compared to cell flotation results produced by conventional flotation technique. A concentrate with recovery of 78.81 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing 31.50 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was produced. The level of grade is acceptable for the production of phosphoric acid.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımın yönetimini kabul ederek, çalışmalarım esnasında görüş ve önerilerini esirgemeyen Sayın hocam Doc. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ ve Sayın hocam Prof.Dr. Rifat BOZKURT'a teşekkür ederim.

Kimyasal analizlerin yapımlarında yardımcı olan Kimya mühendisi Vedat SEVERCAN ve Öğr. Gör. Selahattin ÖNCEK'e, tezin yazılması ve grafiklerin çıkartılması sırasında yardım gördüğüm AKBİM bilgi işlem merkezi ve çalışanlarına, beni bir ömür boyu büyük bir özveri ile destekleyen aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

## SEKİLLERİN DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Fosfat kayacı rezervlerinin dünyada dağılımı.....	8
1.2. Coğrafik durum.....	15
1.3. Semikhan I dekabaj sahasi istihsal tahkik kuyusu...	19
1.4. Dünya fosfatlı gübre üretimi.....	26
2.1. Flotasyon kolonu.....	31
2.2. Elde edilen yaklaşık kabarcık yüzey alanı.....	33
2.3. Her gram katı için gerekli kabarcık yüzey alanı....	35
2.4. Yaklaşık yüzdürülmüş parçacık oranı.....	37
2.5. Yıkama suyunun hesaplanması.....	38
2.6. Ortalama parçacık flotasyon zamanının, ortalama sıvı flotasyon zamanına oranına karşılık sıvı hızı.	40
2.7. Kolon flotasyonunun kontrol şekilleri.....	42
2.8. Laboratuvar kolonunun kurulması.....	46
3.1. Deneyde kullanılan laboratuvar kolonu.....	54
3.2. Fosfat konsantrisinde %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve randımanın kollektör cinsine göre değişimi.....	57
3.3. Fosfat konsantrisinde %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve randımanın Na-oleat miktarına göre değişimi.....	59
3.4. Fosfat konsantrisindeki %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve randımanın pH değerine göre değişimi.....	61
3.5. Fosfat konsantrisindeki %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve randımanın pulp oranına göre değişimi.....	62
3.6. Fosfat konsantrisindeki %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ve randımanın kolon flot. ile selül flot. ' a göre değişimi.....	63

## ÇİZELGELERİN DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
1.1. Ülke gruplarına göre rezerv dağılımı.....	9
1.2. Ülkelere göre rezerv dağılımı.....	9
1.3. Fosfat kayacının dünya üretimi.....	10
1.4. Türkiye fosfat yatakları ve rezervleri.....	11
1.5. 1986 yılı için önerilen üretim miktarı.....	14
1.6. Bölgelere göre fosfatlı gübre üretimi.....	24
1.7. Ürün başına fosfatlı gübre üretimi.....	25
1.8. Dünya gübre talebi.....	25
1.9. Fosfat tüketim miktarına bağlı olarak fosforik asit üretimi.....	27
2.1. Kolon flotasyonu karakteristikleri.....	47
3.1. Tane boyu dağılımı.....	49
3.2. Numunenin kimyasal analizi.....	50
3.3. Uygun kollektor tespiti için yapılan deneyler.....	57
3.4. Na-oleat sarfiyatının tespiti için yapılan deneyler.....	58
3.5. pH değerinin tespiti için yapılan deneyler.....	60
3.6. Pulp oranının tespiti için yapılan deneyler.....	62
3.7. Kolon flotasyonu ile selül flotasyonunun karşılaştırılması.....	64
3.8. En iyi konsantrenin kimyasal analizi.....	65

## G İ R İ Ş

Dünyada açlıkla karşı karşıya olan insanlığın kurtuluşunun simgesi haline gelen fosfat % 95 oranında tarımda gübre olarak kullanılmaktadır. Tarım insanların beslenmeden barınma ve korunmaya kadar her türlü hayati ihtiyaçlarının temelini oluşturur. Dünyada olduğu gibi yurdumuzda da nüfus hızla artmaktadır. Buna karşılık kullanılan arazi alanları da gün geçtikçe azalmaktadır. Bunun gereği olarak birim alandan daha çok verim elde etme yolunda bilimsel ve teknolojik araştırmalarda tarımsal üretim için en önemli girdilerden birisinin gübre olduğu bilinmektedir.

Bugün dünyada ki gübre tüketimi yılda % 6 artış göstermekte ve gübre kullanımının 1/3'ü fosforlu gübrelerdir. Bunun da tek kaynağı fosfat kayacıdır. Modern tarımda özellikle fosforlu gübrelerin önemli rol oynaması, fosfatın aranan bir madde olarak Dünya ekonomisinde önemli yerinin önümüzdeki yıllarda da koruyacağını göstermiştir. Nüfus artış oranı yüksek ve bir tarım ülkesi olan Türkiye'de gübre sorunu, insanların beslenmesi ve tarımdan kaynak sağlayarak, sanayi'e kaynak aktarılabilmesi için hayati önemi olan konulardan birisidir. Fosfatlı yapay gübrelerin toprağa verilmesi ve yeterli sulama ile ürün cinsine göre ekili alanlardan % 35-90 daha fazla üretim artışı elde edilmesi ülkemizde mevcut fosfat yataklarının değerlendirilmesi gereğini doğurmuştur.

Kaya fosfat üretiminin % 75-85'i gübre sanayiinde genişçe ise yem, gıda, deterjan ve kimya sanayiinde kullanılmaktadır. M.T.A. tarafından yapılan araştırmalarda yurdumuzda Güney Doğu Anadolu bölgesinde geniş fosfat yatakları olduğunu göstermiştir.

Süper fosfat üretimi için gerekli olan %30  $F_2O_5$  tenörlü fosfat konsantresine ulaşmak zor olduğundan günümüzde yeni gelişmekte olan kolon flotasyonu denenmiş ve bunun karbonat flotasyonuna uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Yurdumuzda tarımın gelişmesi ve halkımızın hayat standardının yükselmesi için gerekli olan fosfatın kendi öz kaynaklarımızdan temin edilmesi gerekmektedir.

## I. GENEL BİLGİLER

### I.1. Fosfatın Tanımı

Çok genel bir tanımla fosfat, bütün canlıların gelişmesinde önemli bir besin maddesidir. Doğada bol bulunur. Kimyasal sembolü (P) ile gösterilir. Fosfat kayacındaki tenör %  $P_2O_5$  ile ifade edilir. Yer kabuğunda dağılık olarak % 0.081 oranında  $P_2O_5$  mevcuttur. Granit, diyorit, gibi magmatik kayalarda bu oran %0.5'e kadar çıkarken bazı alkali kayalarda ise (ijolit) %1'in üzerinde  $P_2O_5$  mevcuttur. (Bozkurt, R. 1986)

### I.2. Fosfat Cevher Türleri

Fosfat kayası yatakları minerolojik ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. Onun için fosfat cevherleri türlerine göre, yapılarına ve minerolojik bileşimlerine veya yataklanma tiplerine göre ayırmak mümkündür.

#### I.2.1. Fosfat Cevherleri $P_2O_5$ Tenörlerine Göre

- Düşük tenörlü cevherler : % 8-15  $P_2O_5$
- Orta tenörlü cevherler : % 15-24  $P_2O_5$
- Yüksek tenörlü cevherler : % 25-36  $P_2O_5$

#### I.2.2. Fosfat Cevherleri Yapılarına Göre

- Nodüllü fosfat cevherleri
- Oolitik fosfat cevherleri
- Organik madde içeren fosfat cevherleri

##### I.2.2.1. Nodüllü Fosfat Cevherleri

Fosfor yoğunlaşması çapları 1mm-20 cm büyüklüğünde olabilen yumrular için de olabilir. Bu nodüllere kalkerli ve killi oluşumlar içinde rastlanır. Bunların kayac için de ayrışması ile fosfat tenöründe zenginleşme olur.

##### I.2.2.2. Oolitik Fosfat Cevherleri

Bu tip cevherlerde fosfat 50 $\mu$ -1mm büyüklüğünde, birbirini soğan kabuğu gibi saran zarlardan oluşan oolit adı verilen tanelerin içinde konsantre olmuştur. Genellikle kalkerli bir fosfata bu kayalarda rastlanır. Tenör dağılımı homojendir.

### 1.2.2.3. Organik Madde İçeren Fosfat Cevherleri

Canlı hayvan artıklarında, özellikle balık dişi kemik ve kavkı kalıntılarının yoğun olduğu kısımda cevherleşme fazla olur.

### 1.2.3. Fosfat Cevherinin Minerolojik Bileşimine Göre

- Kalkerli fosfat cevheri
- Silisli fosfat cevheri
- Killi fosfat cevheri
- Glukonilli fosfat cevheri
- Demirli fosfat cevheri

### 1.2.4. Fosfat Cevherlerinin Yataklanma Tipine Göre

- Magmatik yataklar
- Denizel sedimanter yataklar
- İkincil oluşan yataklar
- Guanalar

#### 1.2.4.1. Magmatik Fosfat Yatakları

Bunlara ender olarak rastlanır. Büyük ekonomik önem arz etmezler. Magma kökenli kristalin kayalar da karbonit ve nefelinli siyenit türünden pegmatitik dayklarda çok görülen apatit yataklanmalarıdır. Butür yataklarda tane boyu genellikle ufaktır ve zenginleştirilmeleri esnasında bir çok teknik problem getirir. Bazılarında ekonomik fosfat cevherleşmeleri olmuştur.

#### 1.2.4.2. Denizel Sedimanter Yataklar

Denizlerin şelflerinde fiziko-kimyasal koşulların etkisi ile seçici çökme ve sinjenetik olarak oluşan bu yataklar Dünyada işletilmekte olan en büyük yatakların tümü bu tür yataklanmadır. Aktüel ve fosil fosfat yatakları olmak üzere ikiye ayrılır.

##### 1.2.4.2.1. Aktüel Fosfat Yatakları

Okyanusların bir çok şelf bölgelerinde 30-300 m derinliklerinde fosforit oluşumuna rastlanmıştır. Genellikle bu oluşumlar ince taneli oolitik küreler veya daha büyük yumrular halinde bulunurlar. Aynı yerlerde nadir olarak fosfatla replase olmuş (ornatılmış) kireçtaşlarına da rastlanır. Manganyum yumrularının aksine fosforitler çok iri elemanlı sedimanlara bağlı olarak gelişmiştir. Fakat sedimantasyon hızı gene çok yavaştır.



Butür yataklarda en önemli mineral kolloidal şeklinde ayrılmış kollofan mineralidir. Bu zamanla ince taneli apatite dönüşür.

Fosforit jenezi için önemli olan husus bazı şartlar hariç bugünkü denizlerdeki fosforitlerin bol fosforlu ve soğuk su akıntılarının yüzeye çıktığı ve ısınmaya başladığı shelf bölgelerinde oluşmakta olduğudur. Soğuk derin deniz suları ise bunun 30 misli kadar daha az (0.01 ppm P O ) ihtiva etmek tedirler. Ayrıca Ca(PO )'in akıntılı deniz suyundaki eriyebilir kabiliyetinin yükselen pH ve sıcaklık ile düştüğü bilinmesine rağmen bu husus fosforitlerin oluşumuna izah için yeterli değildir. Coğunluğun kabul ettiği ortak husus fosforit oluşumunun organik yollarla olduğudur. Derinlerden gelen fosforlu bol deniz suyunun o bölgedeki organik hayata pozitif yönde tesir ettiği ve mevcut fosfor fitoplanktonların ve hayvanların kabuklarında yerleşmesidir. Canlı yaşayısının fosfor konsantrasyonuna bağlı olarak aynı oranda yükselmesi tortula karışan ölü ve bol fosfat ihtiva eden organik madde oranında yükseltmekte, bu yönde dipte bulunan sedimana diğer bölgelere nazaran daha çok fosfat dahil olmaktadır. Sedimana giren ve fosfat ihtiva eden organik maddelerin ayrışması sonucu sedimanın içindeki pH üsteki deniz suyuna nazaran daha düşük olması nedeniyle fosfatın erime kabiliyeti yükselmekte ve sediman içi deniz suyuna karışmaktadır. Yapılan analizlerde sediman içi eriyiğinde fosfat konsantrasyonu üstündeki deniz suyuna oranla 150 kat daha fazladır.

Aktüel fosforitlerden en iyi araştırılmış olanı Kaliforniya açıklarındaki fosforit oranıdır. Burada iki türlü fosforit tipine rastlanır. Biri koyu renkli hiç bir tekstür göstermeyen yumurta biçimli yumrular, ikincisi biojen kökenlidir. İri taneler içinde bulunan yassı yumrulardaki brakiopat kabuklarından oluştuğu kabul edilir.

#### 1.2.4.2.2. Fosil Fosfat Yatakları

Prekambriyenden tersiyer 'e kadar bütün jeolojik formasyonlarda rastlanır. Mc Kelvey (1967) 'e göre fosil fosfat yataklarının coğunluğu jenez bakımından aktüel fosfat yataklarıyla aynı olması gereken tortul kökenlidir.

Gittikçe derinliğini kaybeden bir shelf zonu üzerinde soğuk kıyı yönünde akan deniz akıntıları ısınmakta ve bu esnada gelen fosforun deniz canlıları ile fikse edilip (tutulup) sedimantasyona dahil edilmektedir. Derin denizden kıyıya doğru şu petrografik üniteler çökelmektedir.

- Koyu renkli linyitli kil
- Fosfatik kil
- Fosforit ve dolomit
- Çört ve diyatomit
- Çeşitli karbonat ve fasiyes tipleri
- Saliner çökelti ve kırmızı veya açık renkli gre ve killen.

Söz konusu edilen bu tortul tipler aynı zamanda çökeldikleri gibi yanıl geçişlidirler. Sinsedimetler epirojenik olaylar nedeniyle aynı sıraya dikey yönde rastlamak mümkündür.

En kalın ve en ekonomik fosfat oluşumlarına jeosenkinal bölgelelerde, görtlü linyitli fasiyelerde rastlanır. Bunun için tipik örnek S.S.C.B. deki kambiriyen yaşlı Kara-Tau fosfat yataklarıdır. Bunun yanı sıra A.B.D. 'de permiyen yaşlı fosforia formasyonun da ise fosforitler genellikle silisli, linyitsiz silt ve killere bağılı olarak permiyende oluşur.

Mc Kelvev' e göre soğuk su akıntılarının endirekt tesiri ile oluşan fosfat konsantrasyonları genellikle koyu renkli kil ve görtlerle fasiyez değışimi olan fosfatik kalker ve grelerden oluşmaktadır. Aynı yazara göre ekonomik degerdeki fosfat konsantrasyonları bu tip fosfatik çökellerin submarin denizalti alterasyonu ve yıkanması sonucu meydana gelebilir.

Ekonomik degerdeki fosfat oluşumları ayrıca yüksek fosfat getiren ırmak ağızlarında da meydana gelebileceğı kabul edilmektedir. Burada da fosfat konsantrasyonunun yükselmesi fosforik oluşumunda endirek bir rol oynamaktadır.

#### 1.2.4.3. İkincil Oluşan Yataklar

Daha önce kitaların yüzeyindeki fosfatlı kayalarda fosfatın yıkanması ile bir taşınma olur. İki türlü zenginleşme söz konusudur. Birincisi kalkerden oluşan gang'ın yıkanması ve taşınması ile gider, geriye kalan kısımlarda fosfat oranı atar. İkincisi fosfat çözeltisi bulunduğu yeri değıstirerek alt kısımlarda çatlaklarda birikimi ile zengin fosfat seviyeleri oluşur.

#### 1.2.4.4. Guana Yatakları

Deniz kuşlarının oluşturduğu guana yatakları özellikle ekvator yakınlarındaki sahil bölgelerinde ve adalarda rastlanmaktadır. (Peru'nun batı yakasında ki adalar, Hint okyanusunda ki Crisma adası, Karaib denizindeki Narasa adası) kuş dışkıları % 22 N, % 4  $P_2O_5$  içerirler. Ayrışma sonucu azot havaya karışmakta ve artık madde de  $P_2O_5$  oranı gittikçe yükselerek % 10-20'yi bulur. Bu alterasyon jeolojik zamanlarda gittikçe % 2-32'ye ulaşabilir.

#### 1.3. Fosfat Yataklarının Oluşumu

Çeşitli hipotezler vardır. Bu hipotezler fosfat oluşumunu deniz dibindeki balık ve diğer organizmaların veya bitkilerin ölmesi sonucu ve denizdeki dengenin bozulması gibi olaylara bağlanmaktadır. (Kazakov hipotezi)

Okyanuzlardaki aktüel etüdlere göre bu doğrular. Fosfat yataklarına imkan veren kaynak, denizlerin derinliklerinde

erimiş halde bulunan fosfatlı solüsyonlardır. Suyun sıcaklığı PH oranının azalıp CO oranı arttıkça fosfatın deniz suyunda ki erimesi artar. Yükselen soğuk suların PH oranı ile sıcaklığın artışı CO basıncının azalması sonucu şelfleşen derinliklerde başlayan kimyasal çökeltmede önce CaCO daha sonra kalsiyum fosfatla doygunlaşır.

Fosfat yataklarını başlıca iki grupta toplamak mümkündür:

- Endojen fosfat yatakları
- Eksojen fosfat yatakları

### 1.3.1. Endojen Fosfat Yatakları

Özellikle alkali magmatizma esnasında ve nefelinli siyenitlerin içinde ekonomik miktar da fosfat yüzdesine rastlanır. Bunlardan en önemlileri Kola (S.S.C.B.) yarım adasıdır.

Son zamanlarda karbonatit adı verilen intrüzyonlara bağlı olarak önem kazanan fosfat yatakları mevcuttur. Zonal yapı gösteren dışta alkali kayalar ve iç kısımda saf CaCO<sub>3</sub> ve dolomitlerden meydana gelmiş bu kayada % 36 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bulunabilmektedir. (G.Afrika, Uganda, Kanada) karbonatlarla birlikte Tantanyum ve Niyobiyum gibi nadir element mineralleride bulunmaktadır.

### 1.3.2. Eksojen Fosfat Yatakları

Bunlara genel olarak fosforit adı verilir. Fosforitler petrografik yönden primer ve sekonder fosforitler olarak ikiye ayrılır.

#### 1.3.2.1. Primer Fosfat Yatakları

Kumlu fosforitler, killi fosforitler, glokonil fosforitler, oolitik fosforitler, yumrulu fosforitler, fosfatik tebeşir ve kemik fosforitler.

#### 1.3.2.2 Sekonder Fosforitler

Fosfatik gre, fosfatlaşmış kalker veya kireçtası, rezudiel (kalinti) fosforitler.

### 1.4. Fosfat Yataklarında Bulunan Fosfor Mineralleri

Yapısında fosfat bulunduran 200'e yakın mineral mevcut olduğu halde bir fosfat yatağı oluşturabilen yani işletilip kar getirebilen minerallerin sayısı çok azdır. Fosforitleri minerolojik bünyelerinin mikroskopta etüdü çok güç,

hatta çoğu zaman imkansızdır. Çünkü bunların bünyelerinde kripto-kristalin ve amorf bileşikler ince taneli empüriteler ve çok miktarda izomorfik ramplasmanlar bulunmaktadır.

Bu mineralleri başlıca 3 grupta toplayabiliriz.

- Apatit grubu
- Glokoniler
- İki grup dışındakiler

#### 1.4.1. Apatit Grubu

Apatit grubu minerallerinin genel formülü;  $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH,CO_3)$  tür. İçinde % 5-6  $CO_3$  bulunan apatitlere karbonat apatitler denir. Bunlardan kollofan fosil kemiklerinin yapısını oluşturan kriptokristalin karbonat apatit tir. Karbonat apatitler tortul yataklarda oluşurken F, Cl, OH apatitler ise magmatik kayalara bağlı olarak bulunur. Hekzagonal sistemde kristalleşmiş M (1010) prizmaları kısa veya aksine C eksenine doğrultusunda çok uzamış bazen asiküler kristaller halinde bulunurlar. Sertliği 5 olup midye kabuğu ve konkoidal görünümde zayıf dilinimlidir. Yeşil, beyaz, sarı mavi, kahverengi renklerde bulunur. (Önal, G. 1970)

#### Apatit Mineralleri;

Fluoraapatit	: $Ca_5(PO_4)_3F$
Kloraapatit	: $Ca_5(PO_4)_3Cl$
Hidroksilapatit	: $Ca_5(PO_4)_3OH$
Karbonatapatit	: $Ca_5(PO_4)_3(CO_3)H_2O$

#### Fosfatik Kayalarda Bulunan Kriptomkristalin Apatitler;

#### Fluoraapatit

Klorian	: Klor-fluorapatit F $\gg$ Cl $\gg$ OH
Hidroksilia	: Hidroksil-fluorapatit F $\gg$ OH $\gg$ Cl
karbonatian	: Karbonat-fluorapatit (frankolit)
Manganoan	: Mangan-fluorapatit burada Ma, Ca yerine hakim olmaktadır.
Strontian	: Stransyum-fluorapatit Ca yerine Sr hakim olmaktadır.

#### Hidroksilapatit

Fluorion	: Fluor-hidroksilapatit
Klorian	: Klor-hidroksilapatit
Manganoan	: Mangan-hidroksilapatit
Karbonation	: Karbonat-hidroksilapatit

### Kollofanit

Hidroksil-apatit grubundandır. Kimyasal bileşimi  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{Ca}(\text{CO}_3, \text{F}, \text{O}) (\text{H}_2\text{O})$  olup grimsi, beyaz, yeşilimsi veya kahverengi renklerinde çamsıdan reçineye kadar değişen parlaklıklar gösterir. Yoğunluğu 2.9 dur. Kollofanit tortul fosfat yataklarının en önemli mineralidir. Genellikle dış ya pısındaki dahlit ( $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_4 \text{CaCO}_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) ve frankolit (Karbonat-fluoraapatit) ile birlikte bulunur.

#### 1.4.2. Glokoniler

Tortul olarak gelişen denizel kaynaklı potasyumlu fosfatlardır. % 1-5  $\text{F}_2\text{O}_5$  içerirler. Bu tip kayalar fosfat yüzdesi düşük olmasına rağmen potasyum miktarı bakımından gübre yapımına imkan sağlar.

#### 1.4.3. İki Grup Dışındakiler

Fosfat bakımından zengin olan guanalar da önemli fosfat mineralleri halinde bulunur.

Fosfat kayaları içinde % 20'nin üzerinde  $\text{F}_2\text{O}_5$  ihtiva eden muhtelif orjinli fosfat yataklarını, fosfarit terimi ise denizel orjinli fosfatlar için kullanılan terimdir.

#### 1.4.4. Magmatik Fosfat Yataklarında Bulunan Mineraller

##### - Fosfat mineralleri :

Magmatik kökenli apatit yatakların temel mineralleri olup makro kristalli apatittir ve genellikle fluoraapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) olarak bulunur.

##### - Gang mineralleri :

Magmatik apatit yataklarında genellikle gang olarak kalsit, dolomit, vermikulit, titan mineralleri, barit, piroklast, biyotit minerallerini içerir.

#### 1.4.5. Tortul Fosfat Yataklarında Bulunan Mineraller

##### - Fosfat mineralleri :

Ana minerallerin mikro kristalli olarak frankolit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)\text{H}_2\text{O}$ ), kriptokristal boyutunda ise klora apatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ), hidroksilapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )



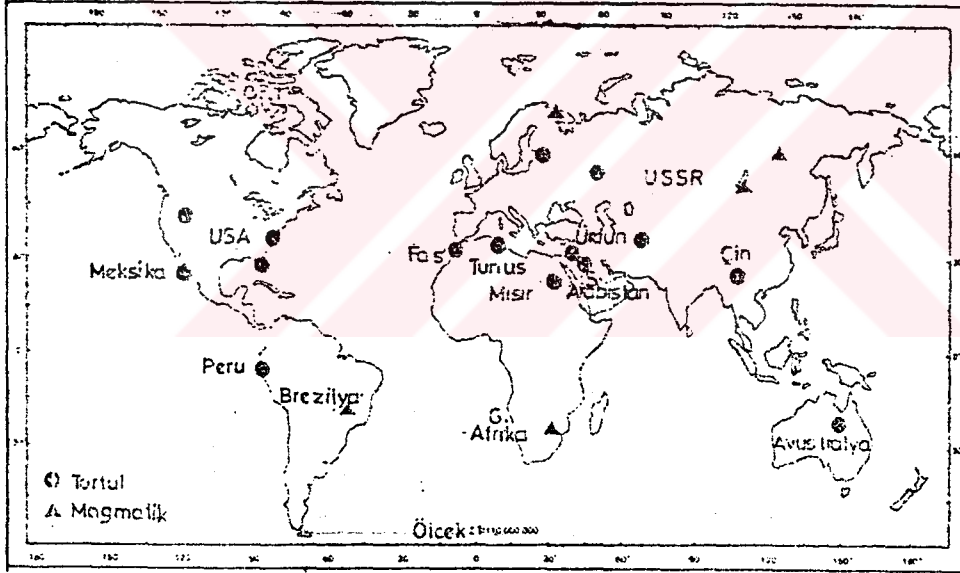
- Gang mineraleri :

Tortul karbonatlı fosfat cevherlerinde ana gang olarak oluşum koşullarına göre değişen miktarlarda kalker, killi kalker, dolomit, sileks, jips, ankerit, pirit bulunur.

### 1.5. Dünya Fosfat Rezervleri ve Üretimi

#### 1.5.1. Dünya Fosfat Rezervleri

Fosfat kayacı dünyada hem coğrafik olarak hemde jeolojik çevreye bağlı olarak yaygın bir şekilde dağılmıştır. Değişik fiat projeksiyonları, madencilik ve zenginleştirme teknolojilerinde ki değişiklikler, sosyo ve çevresel faktörler gibi hesaplamalarda kullanılan spesifik parametrelerin değişkenliğine bağlı olarak Dünya rezervlerinin tahmini oldukça değişkendir.



SEKİL 1.1 Önemli Fosfat Kayacı Rezervlerinin Dünyadaki Dağılımı

Birçok ülke için kaynak tahminleri ve rezervler, rezervler ve kaynaklar arasında ki teknik farkı dikkate almamıştır ve bu durum pazarlanabilir tenörlü fosfat kayacı üretiminin ekonomik ve teknik fizibilitesi hakkında yetersiz veri sağlamaktadır. Sonuç olarak tüm Dünyadaki fosfat kayacının 200-300  $10^6$  tonluk geniş bir aralık değerinde değiştiği görülmektedir. (Nalholt ve Highley, 1985)

Ülke gruplarına göre dünya rezerv dağılımına bakıl-

diğında rezervlerin % 70' inin gelişmekte olan batı ÷lkelerin de bulunduğu gör÷lmüştür. (Çizelge 1.1)

**ÇİZELGE 1.1 Ülke Gruplarına Göre Rezerv Dağılımı**

ULKE GRUPLARI	Birim ton 10 <sup>6</sup>	%
Sanayileşmiş Batı ÷lkeleri	11800.0	16.6
Gelişmekte Olan ÷lkeler	49620.0	70.
Merkezi Planlamalı ÷lkeler	7500.0	13.6
Dünya Toplamı	70920.0	100.0

Dünya rezervlerinin ÷lkelere göre dağılım ise Çizelge 1.2 de verilmiştir.

**ÇİZELGE 1.2. ÷lkelere Göre Rezerv Dağılımı**

ULKELER	10 <sup>6</sup> ton	%
Fas	41984	59.20
ABD	8500	12.00
SSCB	8000	11.30
G.Afrika Cum.	1800	2.50
Avusturalya	1500	2.10
Ürdün	992	1.40
Tunus	980	1.40
Çin Halk Cum.	800	1.10
Diğerleri	5524	7.70

#### 1.5.2. Dünya Fosfat Üretimi

Dünyada fosfat kayacı (Aluminyum fosfat üreten Senegal dahil) 34 ÷lkede üretilmektedir. (Çizelge 1.3) Ancak toplam dünya üretiminin % 76 si ABD, SSCB, Fas, Çin tarafından karşılanmaktadır. Bu dört ÷lkenin 1985 yılı için yıllık üretimleri toplamı 115.000.000 ton dur. % 16 lık kısım da ise çizelge de belirtilen diğer 6 ÷lke tarafından üretilmektedir. Bu ÷lkeler içerisinde Ürdün yıllık 6067 tonluk üretimle en fazla üretime sahiptir.

Dünya fosfat kayacı üretiminde büyük bir kısım denizel kökenli sedimanter yataklardan (% 82) geri kalan kısım ise magmatik (% 15) ve rezüdiel (% 3) tip yataklardan üretilmektedir. (Noltholt, Highley 1985)

CİZELGE 1.3. Fosfat Kayacının Dünya Üretimi

ULKE	URETİM 1000 t	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Brezilya	4214	32.5
Çin	12000	27.0
İsrail	4076	19.5
Ürdün	6067	31.1
Fas	20737	31.9
G.Afrika Cum.	2420	36.3
Tunus	4530	29.1
Togo	2452	36.3
ABD	49408	30.5
SSCB	33000	31.1
Diğerleri	10460	21.8-38.5
TOPLAM	150964	31.1

ABD, uzun yıllardan beri Dünyanın en büyük fosfat kayacı üreten ülkelerinden biridir. 1985 yılında satılabilir nitelikli yıllık 49.000.000 tonluk üretimiyle dünya üretiminin % 73'üne sahiptir. Ülkenin en önemli üretim bölgesi Sentar Floridadır. Ülke toplam üretiminin 4/5'lik bölümünden daha fazlasını Kuzey Carolina ile birlikte bu bölgede üretilmektedir.

SSCB de Kola yarımadasındaki Khibiny alkina magmatik kompleksi yerli üretiminin temelini oluşturur. Bu bölgenin yıllık üretimi 1985 yılı için 19.000.000 ton olarak belirtilmiştir ki bu miktar toplam SSCB üretiminin % 58'lik bölümüne karşılık gelir. Geri kalan kısım ise ülkenin Avrupa kısmındaki yataklardan ve güney doğu Kafkasyadaki tortul yataklardan elde edilmektedir.

Fas, uzun yıllardan beri Dünyanın en büyük fosfat cevheri ihraç eden ülkesidir. Madencilik başladığı 1921 yılından bu yana endüstri büyük gelişme göstermiştir. Fas ihracatında en büyük pazar Avrupa ülkeleridir.

Çin, son yıllarda fosfat kayacı üreten ülkeler için de son 10-15 yıllık süre içinde her sene % 8'lik bir üretim artışıyla büyük bir gelişme göstererek dördüncü sıraya yükselmiştir.



## 1.6. Türkiye Fosfat Rezervleri ve Üretimi

### 1.6.1. Türkiye Fosfat Rezervleri

Ülkemizde var olan fosfat yatakları dünyadaki benzerleriyle karşılaştırıldığında da minerolojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından karmaşık, ekonomik olarak düşük tenör ve miktarlarıyla ülkemizde hepsi Güney doğu anadolu bölgesinde toplanan başlıca üç ana bölgede fosfat yatakları bulunmaktadır. (Çizelge 1.4.)

- Mardin-Mazıdağ alt bölgesi
- Bingöl-Bitlis alt bölgesi
- Asağı fırat alt bölgesi

ÇİZELGE 1.4. Türkiye Yatakları ve Rezervleri

Yatağın Yeri-Adı	Pot.Rezerv (milyon)	Tenör (% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Damar (m) kalınlığı
<b>A- MARDIN-MAZIDAĞI</b>			
-Akras	2.0- 10.0	8-14	0.7-2.5
-Kasrik (Doğu)	6.0- 8.0	10-15	0.8-1.0
-Kasrik (Batı Sem.)	3.0- 5.0	15-24	1.1-2.5
-Kasrik (Batı Kas.)	15.0- 20.0	15-20	0.8-1.2
-Tasıt	200.0-300.0	8-15	0.7-1.6
<b>B- BİNGÖL-BİTLİS</b>			
-Bitlis-Unaldı	17.0- 18.0	5-13	1.0-10
-Bingöl-Avnik	45.0- 50.0	1- 3	1.0-10
<b>C- ASAĞI FIRAT</b>			
-Hatay-Yayladağı	3.0- 5.0	10-15	0.9-1.5
-Gaziantep-Kilis	3.0- 5.0	9-13	1.0-1.4
-Adıyaman-Besni	2.0- 3.0	8-10	0.8-1.0
<b>TOPLAM</b>	<b>300.0-400.0</b>	<b>1-24</b>	<b>0.7-10</b>

#### 1.6.1.1. Mardin-Mazıdağı Alt Bölgesi

1961 yılından beri M.T.A. ve diğer kuruluşlarca yapılan çalışmalarda yaklaşık 200 km lik bir alanda üç fosfat lı seviye saptanmıştır.

##### Akras Fosfatı :

Mardin'in batısında 2.5 km lik bir alanda yayılan bu yatak glokonitik olup P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tenörü % 8-14 arasındadır.

Saptanan potansiyel bir kaç milyon ton gibi oldukça düşük bir miktar göstermekte ise de cevher içindeki strik asitle eriyebilen  $P_2O_5$  oranının yüksekliği (% 46.2) nedeniyle öğütülerek doğrudan gübre olarak kullanılabilir.

#### 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  $P_2O_5$  arasında değişmektedir. Bölgede yapılan maden işletmeciliği araştırma etüdlerinde pilot işletme olarak seçilen Maglenik köyü civarındaki bir alanda 45-50 milyon tonluk bir potansiyeli 10 m örtü kalınlığının altında bulunduğu ve yapılan ön zenginleştirme çalışmalarında  $P_2O_5$  tenörü ve randımanı açısından yeterli bir konsantr elde edilebileceğini göstermektedir. Bölgede uygulanması düşünülen prosesler flotasyon veya kalsinasyon ve flotasyonun birlikte uygulanmasına dayanmaktadır.

#### Kasrik Fosfatları :

Etibank'ın günümüz çalışmalarının odak noktasıdır. Yaklaşık 45 km lik bir alanda yayılmış olup coğrafi olarak doğu kasrik ve batı kasrik olmak üzere iki bölümde incelenmiştir. Kasrik fosfatı kolaylık bakımından 1,2,3,4,5, Arısu 1, 2 Desan ve Ballıbaba adı verilen dokuz bloğa ayrılmıştır.

Doğu Kasrik fosfat yatağının kalınlığı 0-2.5 m arasında değişmekte, ortalama tenörü % 8  $P_2O_5$  ve muhtemel rezervi 8 milyon tondur.

Batı Kasrik fosfat yatağının ise limit tenör % 15  $P_2O_5$  ve limit kalınlık 0.7 m alınarak yapılmakta olan hesaplamalarda 66.8 milyon ton rezerv saptanmıştır.

#### 1.6.1.2. Bingöl-Bitlis Alt Bölgesi

Bitlis masifine bağlı olarak oluşan apatitli manyetit yatakları, Mazıdağından sonra en büyük potansiyele sahiptir. Bitlis masifinin doğu bölümünde yer alan Bitlis-Ünaldı yataklarında cevherleşme amfibolit şistler içinde yan kayacın şistozitesine uygun olarak magmatik cevher enjeksiyonları şeklindedir. Yatak Surum, Meşe sirti ve Ünaldı adlı üç bölümde incelenmiştir. Surum ve Meşe sirti bölümleri işletmeciliğe daha uygundur. Ortalama kalınlık Surum bölümünde 2.5 m Meşe sirti 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 çalışmaların da % 67.8 Fe tenörlü konsantr % 86 Fe verimiyle kazanılmıştır. Artık flotasyonu sonucunda ticari değere sahip bir fosfat konsantrinin elde edilebilmesi mümkün olmaktadır.

Bingöl-Genç ilçesinin 25-30 km güneyinde yer alan Bitlis-Avnik yataklarında cevher, amfibol şistler ile albit gınaslar içinde yer almaktadır. Yatak Gonac, Miskel, Heyelan-

dere 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 manyeriteye bağlı olmayan apatit zonlarının bulunması ve bu damarlar üzerinde yapılan ön zenginleşme çalışmalarının henüz tamamlanmamış olması kesin bir değerlendirmeyi zorlaştırmaktadır.

### 1.6.1.3. Aşağı Fırat Bölgesi

Üst 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 cimentolu fosfat (Adıyaman) vardır. Bunlar arasında nitelik ve nicelikçe en önemli olan Kilis bölümünde aralarında steril tabakalar bulunan üç ayrı fosfatlı seviye görülmüştür.

Butür fosfatlar üzerinde M.T.A., O.D.T.Ü. Kimya Bölümü, A.Ü. Ziraat Fakültesi ve Toprak Gübre Araştırma Enstitüsü'nde zenginleştirme ve doğrudan toprağa verilme araştırmaları yapılmıştır. Çıkan sonuçlara göre glokonilli olan (Adıyaman fosfatları dışında) bu fosfatlar alışagelmış zenginleştirme yöntemlerine uygun değildir. Yıkama ve eleme yolu ile % 8-14  $P_2O_5$  içeren konsantreler üretilebilmiştir. Toprağa verilme araştırmalarında yapılan tarla ve sera denemelerinde ise öğütülmüş doğal glokonilli 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.

### 1.6.2. Türkiye Üretimi

Ülkemizde tüketilen fosfatın hemen hemen tamamı gübre sanayii'ne girdi olarak kullanılmakta ve tarımsal üretimi için gerekli ham ve ara madde ihtiyacında giderek artan miktarla dış alımla sağlanmaktadır. Bu açıdan bakıldığında Türkiye üretici ülke konumundan çok tüketici ülke durumundadır.

IV. kalkınma planında fosfat için 1983 yılı üretim hedefi 1.180 bin ton ise de, planın gündeminde bulunan tek fosfat projesi Batı Kasrik fosfatlarıdır. Yatırımların hızlandırılması kaydıyla 1986 yılı için 1.000.000 ton' luk bir üretim hedefi önerilmektedir. (Çizelge 1.5. Yener 1981)

**ÇİZELGE 1.5. 1986 Yılı İçin Önerilen Üretim Miktarı**

Yatağın Adı	1986 yılı	
	Fosfat Konsantrəsi	Üretimi (ton)
Kasrık Fos.	750.000	Etibank
Tasıt Fos.	100.000	Etibank
Kilis Fos.	25.000	Etibank
Bingöl Fos.	100.000	T.D.C.İ
Bitlis Fos.	25.000	Etibank
<b>TOPLAM</b>	<b>1.000.000</b>	

### 1.7. Mazıdağ Fosfatları

Bir tarım ülkesi olma niteliğini koruyan ülkemizin fosfat kayası üretimine ilgisi 1950 yıllarına dayanır. Arama ile başlayan çalışmalar ile mevcut rezervlerin değerlendirilmesi 3. bes yıllık planında yer almıştır.

1970 yıllarında fosfat kayası fiyatlarının artışları Azot Sanayii T.A.S. nin Sivricede kurduğu NSP tesislerinde ham madde üretmek üzere Karataş projesi ortaya konulmuş ve 1976 yılında üretime geçirilmiştir. Tesis 125.000 ton/yıl kapasite li olmasına karşılık gübre fabrikalarına pazarlama zorlukları nedeniyle düşük kalmıştır.

İşletilebilecek ekonomik rezervlerin tümü Batı Kasrık bölgesinde bulunmaktadır. Yaklaşık 62 km lik bir alana yayılmış olup dokuz jeolojik bloğa ayrılmıştır. İşletilebilir rezerv hesaplarında yatağın değişik özellikleri ve maden işletmeciliği kriterleri dikkate alınarak min. cevher kalınlığı 0.70 m ve min. ekonomik tenör % 15  $F_2O_5$  alınmıştır. Bunun üzerinde kalan fosfat içeren rezervler işletilebilir rezerv olarak gruplandırılmıştır. Toplam 70.4 milyon ton rezerv mevcuttur.

#### 1.7.1. Genel Jeoloji

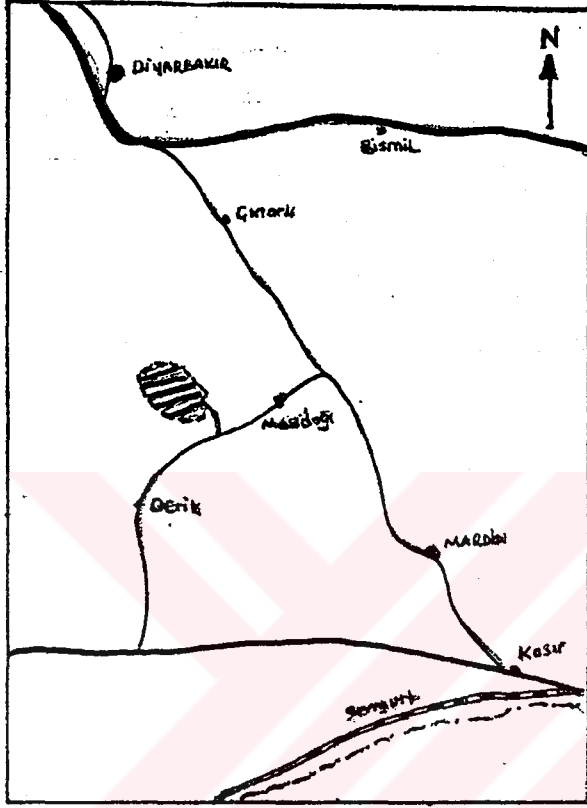
Mardin-Mazıdağ fosfat provensiyi, Prepaleozoikten Kuvaterner'e kadar değişik formasyonlarda temsil olmaktadır. Bu bölgede bilinen üç yatak Akras, Kasrık ve Tasıt denizel kökenli olup bir yükselme zonu olan Mardin-Bozova eşliğinde yer almaktadır.

#### 1.7.2. Coğrafik Durum

Bölge sahası Türkiye'nin güney doğusunda, Mardin iline bağlı Mazıdağı ilçesinin 16 km batısında yer alır.

Mazıdağı Diyarbakir Mardin ve Urfa'ya sırasıyla 90,61 ve 172 km mesafededir. (Şekil 1.2)

Bölge sakin bir morfoloji izlemekte, ani yükselti-ler yoktur. Yükseltiiler 900-1050 m arasında değişir.



Ölçek: 1/1000.000

SEKİL 1.2 Coğrafik Durum

### 1.7.3. İklim

Güneydoğu Anadoluya özgü özellikte olup, yazları çok sıcak ve kurak, kışları soğuk ve yağışlı geçmektedir. Yeraltı ve yerüstü suları bakımından fakirdir.

### 1.7.4. Ekonomi

Halkın geçim standardı çok düşüktür. Susuz tarım ve hayvancılığa dayanır. Dolayısı ile halkın sosyal ve kültürel yönü zayıf okuma-yazma oranı azdır.

### 1.7.5. Stratigrafi ve Litoloji

Mazıdağı yöresindeki geniş fosfat çökme havzasına fosfat bileşikleri, karalardan eski fosfatlı seviyelerden ve deniz dibi akıntıları ile gelmiştir. Taban morfolojisi, akıntı mekanığı ve sedimantasyon ortamının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı değişik zaman ve yerlerde kimyasal olarak fosfat çökmesi olmuştur. Bu çökme istikrarlı bir şekilde olmadığı için, denge kısa sürede ve mesafelerde fosfatın veya kireçtaşının lehine bozulmuş, çört oluşumu ve sekonder olaylar fasiyez değişimini karışık hale getirmiştir. Bu nedenle fosfat yatakları yatay ve düşey planda, tenör ve kalınlık bakımından kısa aralıklarda sık sık değişmektedir.

Bu bölge prepaleozoik'ten Kuvarterner'e kadar değişik formasyonlarda temsil edilir. Fosfat yataklarında en çok TASIT FOSFAT seviyesi Karababa formasyonunda, AKRAS FOSFAT seviyesi Germa formasyonunda, SEMIKHAN ile KASRIK fosfat seviyesinde kasrik formasyonunda yer almaktadır.

Bölgenin en önemli birimi Kasrik formasyonudur. Belirgin litolojik değişim gösterir. Batı kasrik fosfat yatağında üç litolojik tip gözlenir. Silisli oolitik ve karbonatlı fosfatlar yatay ve düşey planda birbirine geçişlidir.

Kırmızı renkli kil gangli silisli fosfatlar tavan ve tabanda tabakalar halinde bazen cep çatlak dolgu şeklinde yataklanır. Ancak silisli fosfatlar işletilebilir rezervin küçük bir bölümünü oluşturur. Rezerv esas olarak oolitik ve karbonatlı fosfatlar meydana gelmiştir.

Batı kasrik bölgesindeki formasyonlar, genel olarak üç grupta toplanır. (Etibank, Mazıdağ Fosfat İşletmesi Ortan-tasyon raporu. 1989,)

1. Karababa 2 C formasyonu.
2. Karabogaz formasyonu.
3. Kasrik formasyonu.

#### 1.7.5.1. Karababa 2C Formasyonu:

Genellikle mat beyaz çok ince taneli, sert kırılğan seyrek kalsit damarlı, orta-kalın tabakanlanmalı ve bol rudist fosilli kireçtaşı, karababa dolomitik kireçtaşı üzerine gelmektedir.

#### 1.7.5.2 Kasrik Formasyonu:

Karababa 2C rudisli kireçtaşı üzerine gelen (konkor, dan olarak ) Aşağıdan yukarıya doğru;

- Kasrik fosfat seviyesi
- Kasrik 1 üyesi
- Semikhan Fosfat seviyesi
- Kasrik 2 üyesi



#### 1.7.5.2.1. Kasrık Fosfat Seviyesi:

Karababa 2C rudistli kireçtaşının üzerine konkordan olarak gelen pembe, ince billursal taneli, sert kırılğan seyrek kalsit damarlı, genellikle fosilsiz orta kalınlıkta tabakalı kireçtaşı. Bazen lamelli branş kavkılı, bu kireçtaşının üzerine Kasrık fosfatı olarak adlandırılan gri-açık kahverenkli, 0.5-2 mm tane çaplı oolitlik taneli, kırılğan, balık dişleri içeren seviye gelir.

#### 1.7.5.2.2. Kasrık 1 üyesi

Kasrık fosfat seviyesinin üzerine gelen çakmaktaşı kireçtaşı ardalanmasından ibarettir. Ortalama kalınlığı 4-15m dir. Bu seri aşağıdan yukarıya doğru;

##### - Beyaz Çakmaktaşı (Kasrık 1a) :

Beyaz ve serttir. Kalınlığı 1-5 m dir. Kasrık fosfat seviyesi için klavuz kabul edilir.

##### - Kavkılı Kireçtaşı (Kasrık 1b) :

Lamelli branş ve gastropod kavkılarından oluşmuş, tabakalı, ortalama kalınlık 2-3 m dir.

##### - Çatlaklı Çakmaktaşı (Kasrık 1c) :

Duman renkli, sert ince orta kalınlıkta çakmaktaşı ile pembe killi kireçtaşı ardalanmasından ibarettir. Ortalama kalınlık 2-5 m dir.

#### 1.7.5.2.3. Semikhan Fosfat Seviyesi

Kasrık 1 üyesi üzerine gelir. Aşağıdan yukarıya doğru;

- Ardalanmalı seri
- Semikhan ana yatağı

olmak üzere ikiye ayrılır.

##### - Ardalanmalı Seri :

Semikhan ana yatağının hemen altında çakmaktaşı fosfat ardalanması şeklinde bulunur. İnce bantlar birleşerek gört çimentolu fosfat bantları haline dönüşür.

##### - Ana Yatak :

Yüksek tenörlü açık gri-beyaz renkli oolitlik fosforitlerde kırmızıdır. Ortalama kalınlık 1.20 m dir.

#### 1.7.5.2.4. Kasrık 2 üyesi

Semikhan fosfat seviyesinin üzerine gelen çeşitli çakmaktaşı kireçtaşı seviyelerinden oluşmakta aşağıdan yukarıya;

- Bresoik Çakmaktaşı (Kasrık 2a) Ünitesi :

Bu ünite, koyu gri siyah bordro renkli, bazen konglomera breş görünümlü ve arazide mostra verir. Ortalama 2-3 m Semikhan fosfat seviyesi üzerinde bulunması ile iyi klavuz seviyesi olarak kabul edilir.

- Kavkılı Kireçtaşı (Kasrık 2b) Ünitesi :

Gri renkli, sert kırılğan lamelli branş ve gastropot kavkılardan oluşmuş ortalama 5-10 m dir.

- Çakmaktaşı Kireçtaşının Ardalanması :

Kasrık formasyonunun tavanını oluşturur. Koyu gri siyah bordro, sert çatlaklı ortalama kalınlık 10 m dir.

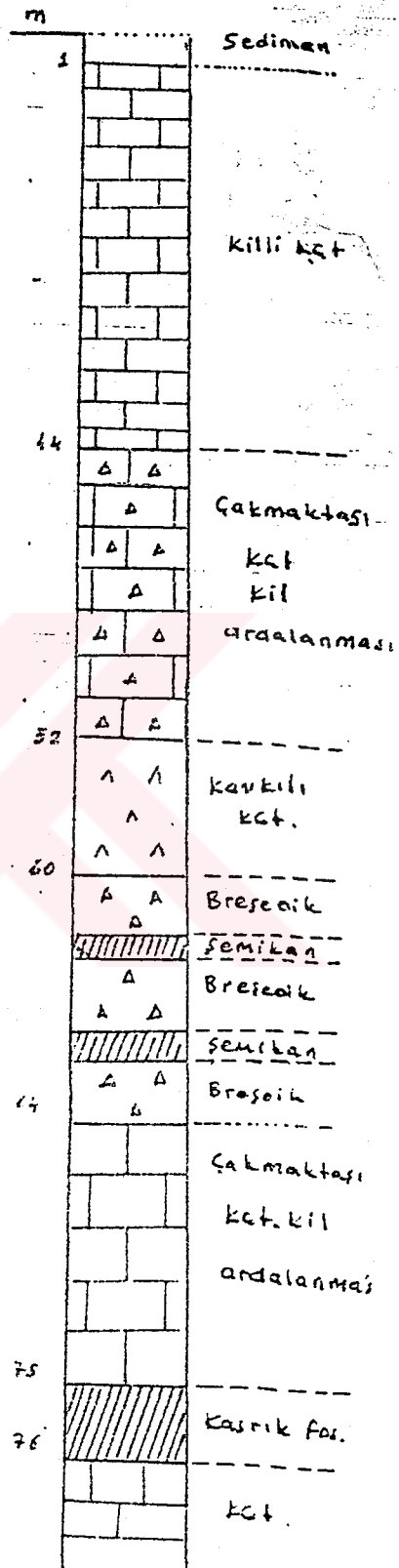
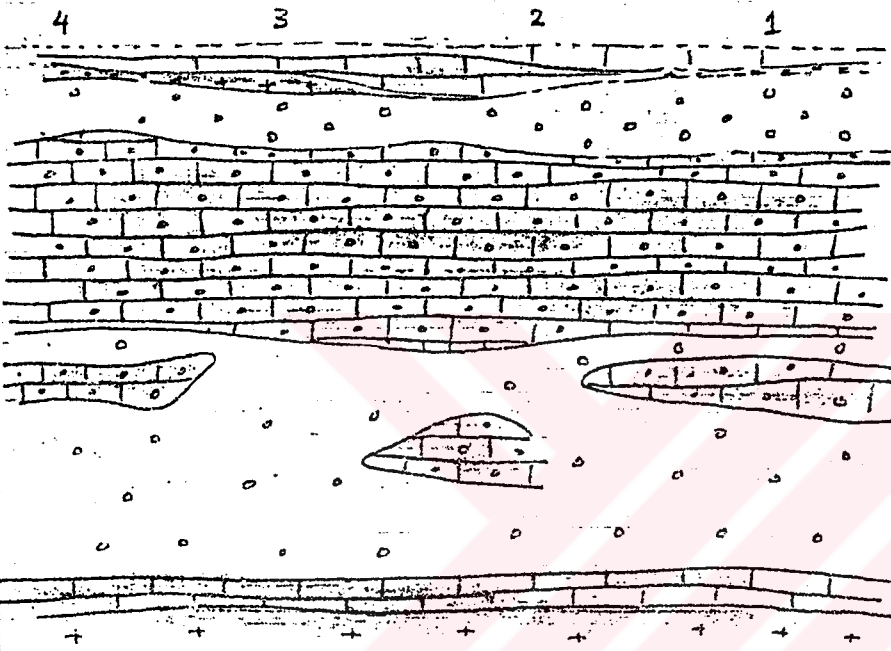
#### 1.7.5.3. Karabogaz Formasyonu

Bu seri Kasrık formasyonunun en üst çörtlüğü üzerine tedrici konkordan olarak gelen killi kireçtaşı ile başlar. Açık sarı krom renkli, sert kırılğan, seyrek pirit konkresyonlu 100-130 m kalınlıktadır.

Bunun üzerine ise konkordan olarak ve ortalama 100-200 m arasında değişen, krem-kahverenkli, bol erime boşluklu tuf görünümlü kısmen dolomitik kireçtaşı gelmektedir.



Sondaj: 54 - R/36



SEKIL 1.3 Semikhan I Dekabaj Sahası Istihsal Tahkik Kuyusu

### 1.7.6. Tektonik

Fosfat havzası ve çevresi Jura sonu aşınma devresini takiben büyük bir transgresyona uğramış, havzasının her yerine Krataseniritik kireçtaşı çökeltmiştir.

Derik antiklinalinin yüzeyinde, eski fay bloklarında alt Kretasenin en kalın serileri oluşmuş. İkinci derecedeki antiklinal ve strüktürler Kasrik karababa formasyonları içerisinde fosfatlı ortamlar oluşmuştur.

Üst Kratase de kuzeyde bulunan ofiolit ve flis selfi küçülterek güneye kaymışlardır. Fosfat havzasında, Kara bogaz formasyonu marn ve marnlı kalkerleri çökeltmiştir. Tabakalar NW-S doğrultusunda eğimleri 4 NE dir.

(Etibank, Mazıdağ Fosfat İşletmesi oryantasyon raporu. 1989,)

### 1.7.7. Cevherleşme

Fosfat yatakları sedimanter oluşumlu karbonat apatitler ve flor içeren kollofan dan meydana gelmiştir. Denizel ortamdan fosfordan çok flor erimiş halde bulunur. Kollofan minerali ekseriya flor elementini içerir.

Karasal ortamda ve tatlı sularda, fosfatın oluşumuna olanak sağlayan bazik bir ortam bulunmadığından, ekonomik değerde fosforik yatakları genellikle sedimanter oluşumludur.

Ne çok sığ, nede derin olan sıcak sularda kimyasal yolla flor apatitler, hidroksil apatitlerin kimyasal reaksiyonları sonucu çökelmişlerdir. Nitekim Mazıdağ fosfat havzasında, balık dişi, organik artıklar ve kavkılı kalkerler oldukça yaygındır.

### 1.7.8. Oluşum

Mazıdağı fosfat havzasına çevreden akan sularla hem açık denizlerden akıntılara, eski fosfat seviyelerinden hem de deniz diplerinde bozulan organik artıklarından fosfat bileşik leri gelmiştir. Bunlar taban morfolojisi, akıntı mekanigi ve sedimantasyon ortamının fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre, değişik zaman ve yerlerde kimyasal olarak fosfat çökeltmesine rol açacak şekilde konsantr edilebilmişlerdir.

Fosfatça zengin olan bu sularda, organik hayatın yaygın oluşu ve fosfatın bir kısmının, biosimik ve organik çökmesi mümkündür. Karbonatlı ve silisli kayaların aynı anda ve yerde çökmesini önleyen pH değerlerinin yüksek olması ve diğer şartların bulunması, zengin tenörlü fosfatların oluşumunu mümkün kılmıştır. Aksi durumda fiziksel ve kimyasal şartlarda ise, düşük tenörlü silis ve karbonat gangli fosfat cevherleri çökelmiştir.

Bütün bu olaylar gösteriyor ki, sedimantasyon ortamında hüküm süren fiziko-şimik olaylar ve şartlar, fosfat yada karbonatlardan sadece birinin çökmesine yol açacak tarzda istikrarlı bir şekilde gelişmiştir. Böylece fasiyez değişiklikleri karışık hale gelmiştir.

### 1.7.9. Mineroloji

Batı kasrık fosfatları minerolojik bakımdan esas olarak oolit ve nodüller halinde kriptokristalen kollofan dan oluşmuş kollofan oranı % 43-54 arası ve 0.07-0.9 mm ebadında tali olarak prizmatik konkoidal ve konik şekillerde balık kemiklerinin fosfatlaşmasından oluşan mikrokristalli Frankolit cevherdeki oranı % 3-4 tane iriligi 0.07-3 mm. Bu mineraler karbonat matriks (kalsit-dolemit) ile bir miktar silisli matriks (kalsedon) ile bağlanmıştır.

Yararlı fosfat elemanları (oolit nodül ve taneler) tümüyle fosfat minerallerinden (Frankolit - kollofan) dan ibaret değildir. İçlerinde steril malzemede vardır. (Kuars kalsedon dolomit demir oksitler ve kil mineralleri)

Ayrıca kamalanma adeseleme bantlanma kirlenme ile fosfatın içine bir miktar yantaş karışmaktadır.

Minerolojik ve petrografik minerolojik incelemelerle şu tip cevherlerin oluştuğunu gösterir.

#### - Dolitik fosfat :

Kaliteli fosfat cevheridir. Süper fosfat üretiminde kullanılır. Rezervi büyüktür. Dolitik cevherler ince taneli açık gri ve tuf görünümlüdür. Frankolit ve kollofan kalkerlerden ibarettir.

#### - Silisli fosfat :

Çört ve kalker artıklarını içerir gevşek yapıya sahiptir.

#### - Silisleşmiş fosfat :

Çok sert fosfat cevheridir. Çörtler konsantriktir. Bir kısmı opaldir.

#### - Fosfatlı kalkerler :

Düşük tenörlü ve karbonat ganglı fosfatlardır. Apatit ve fosfatlı organik maddeler içerirler. Batı Kasrık bölgesinin yarısını oluşturur. Kalitesi düşüktür. Zenginleştirilmesi gerekir.

#### - Kalkerli fosfatlar :

Yüksek tenörlü kalker ganglı dolitik fosforit ve fosfatlı organik maddeler içerirler.

(Batı Kasrık bölgesinin değil) Şemikhan bölgesinin önemli bölümünü kapsar.

### 1.7.10 Rezerv

Maden yataklarının değerlendirilmesi ile ilgili yatırımlarda üzerinde en fazla durulan husus işletmeye alınacak cevherin rezerv ve kalitesidir.

Gerek rezerv hesaplarında ve gerekse aramalarda kolaylık olması için bloklara ayrılmıştır.

Yer yer kalınlık 290 cm 'ye tenörde % 30  $P_2O_5$  geçmektedir. Minimum ekonomik ve işletilebilir cevher kalınlığı 70-50 cm, tenör % 15  $P_2O_5$  ile işletilmesi mümkün " Potansiyel Rezerv" ise 50 cm < ve tenör % 15  $P_2O_5$  < arasında olur.

### 1.8. Fosfat Cevherinin Değerlendirilmesi ve Kullanım Alanları

#### 1.8.1. Fosfat Cevherinin Değerlendirilmesi

Dünyada istihsal edilen yüksek tonajdaki fosfat cevherinden çok küçük bir kısmı herhangi bir fabrikasyona tabi tutulmadan kullanılabilir.

Diğer önemli kısmı kimyasal işlemleri gerektiren fabrikasyonla yaşıntımızda kullanılan temel metodlardan başlıca üç bölümde özetlenebilir.

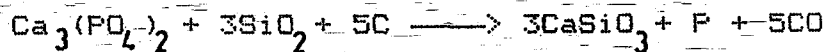
- Yüksek sıcaklıkta karbon redükleme
- Bir veya daha fazla asitle işleme tabi tutulma
- Silis, sodyum tuzları, Mg mineraleri veya az miktarda fosforik asit ilavesi ile yüksek sıcaklıklarda kalsine etme.

Bu değişik metodlarla fosfat cevherinden üretilecek maddeler şöyle sıralanabilir.

- Elementer fosfat
- Fosforik asit
- Fosfatlı gübreler
- Fosfat tuzları ve diğer fosforlu bileşikler.

#### 1.8.1.1. Elementer Fosfor

Kalsiyum fosfat bileşimindeki fosfatlı cevherin  $SiO_2$  ve C ilavesiyle ve yüksek sıcaklıklarda dekompoze edilmesiyle elementer fosfat elde edilir.

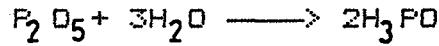


Elementer fosfor, askeri amaçlarla (yangın bombası) haşerat öldürücü zehir, bakır kalay gibi bazı metallerle karıştırılarak alaşım yapmada fosforik asit imalinde kullanılır.

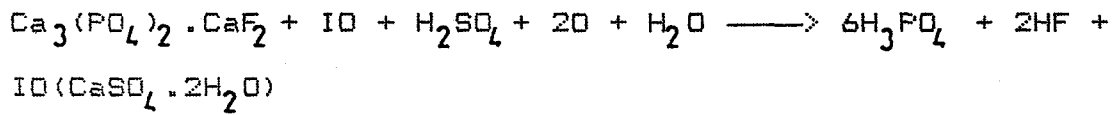
### 1.8.1.2. Fosforik Asit Fabrikasyonu

Fosforik asit iki metodla üretilebilir.

- Elementer fosforun oksidasyonu ve elde edilen ürünün hidratasyonu



- Fosfat cevherinin sülfirik asitle dekompozisyonu eriyiğin katı kısmının kullanılması



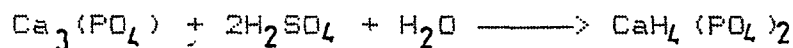
### 1.8.1.3. Fosfatlı Gübreler

Fosfatlı gübreler çok çeşitli bir madde listesi içerir. Bunlardan bazıları toprağa sadece fosfat için verildiği halde diğerleri Azot-Fosfat, Azot-Potasyum, Fosfat-Potasyum elemanlarını içine alan eriyebilen tuzlar halindedir. Fosfat cevherlerinden elde edilen fosfatlı gübreleri üç grupta toplayabiliriz.

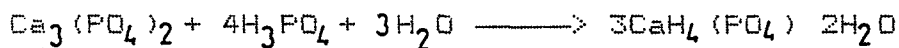
#### - Suda Çözülebilir Fosfatlar :

Çok yüksek erime yetenekleri dolayısıyla tarımda aranan ürünlerdir. Bunlar normal süper fosfat; % 18-22  $P_2O_5$  (eriyebilen) içerir, konsantre süper fosfat (triple) % 25-48 eriyebilen  $P_2O_5$  içerir. Amonyaklaştırılmış süper fosfat; fosfatlı ve nitratlı gübrelerden ibarettir.

a-) Normal Süper Fosfat

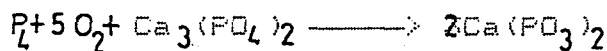


b-) Triple Fosfat

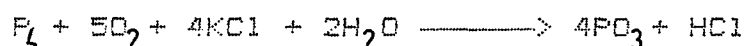


#### - Sitrat Asitinde Çözünebilir Fosfatlar :

a-) Kalsiyum Meta Fosfat



b-) Potasyum Meta Fosfat



#### 1.8.1.4. Endüstride Kullanılan Fosfat Tuzları

Genellikle yüksek saflıkta kimyasal bileşimi olan bu ürünlerin; inorganik fosfatlar, kalsiyum fosfatlar, amonyum fosfatlar, sodyum fosfatlar, fosforklorid, penta oksitler fosforun organik bileşikleridir.

#### 1.8.2. Fosfatın Kullanım Alanları

Dünya bazında fosfat kayacı tüketimine bakıldığında zaman toplam tüketiminin % 90'ninin gübre yapımında kullanıldığı görülmektedir. Geri kalan % 10 luk kısım ise kimya sanayiinde kullanılmaktadır. Gübre yapımında kullanılan Dünya fosfat tüketimi yaklaşık 33.000.000 ton/yıl, gübre dışı tüketim 25.000.000 ton/yıl ve buna ek olarak elementer fosfor tüketimi 500.000 ton/yıl (W.Lawers, 1985) dir. (Çizelge 1.6.)

Son on yıl, veya daha fazla bir süre içerisinde merkezi planlamalı ekonomi politikasını izleyen ülkelerdeki üretim artışının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bununla birlikte batı dünyası için bu ürün basına üretim düşüşü değişimi gerçekte oldukça azdır. (Çizelge 1.7.)

ÇİZELGE 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 Plan. Ekono.	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.-(Çin)	1.4	2.8	+ 1.4
M.P.E. Merkezi Planlamalı Ekonomiler			



ÇİZELGE 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 imalatında elde edilen bir cins fosfatlı gübre			

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

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

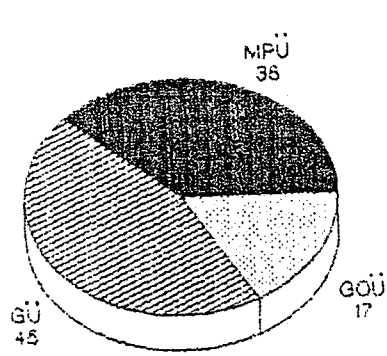
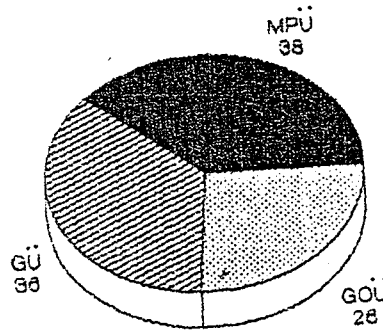
ÇİZELGE 1.8 Dünya Gübre Talebi, 10 ton

	1983-84	2000-01
Azot (N)	66.6	112-118
Fosfat ( $F_2O_5$ )	32.9	50-53
Potas ( $K_2O$ )	25.5	41-43
Toplam	125.0	203-214

Gelişmekte olan ülkelerde fosfatın gübre sanayindeki 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.

1983-1984

2000

Toplam 33.700.000 t  $P_2O_5$ Toplam 51.000.000-54.000.000 t  $P_2O_5$ 

MPÜ : Merkezi Planlamalı Ülkeler

GÜ : Gelişmiş Ülkeler

GOÜ : Gelişmekte Olan Ülkeler

## SEKİL 1.4. Dünya Fosfatlı Gübre Üretimi

Gübre sanayiinde kullanılan fosfatın % 60'ı Süper Fosfat, % 20'si Fosforik Asit, % 20'si Kompleks Gübre yapısında kullanılmaktadır. Dünya istatistikleri incelendiğinde 1970 yılların sonlarında başlayan kapasite kullanımındaki artışın 1980 yıllarına kadar 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)

## ÇİZELGE 1.9. Fosfat Tüketim Miktarına Bağlı Olarak Fosforik Asit Üretimi

	1980	1981	1982	1983	1984
Dünya Fosforik Asit Üretimi $10^6$ t $P_2O_5$	21.63	20.47	19.59	21.34	23.87
Dünya Fosfat Tüketimi $10^6$ t $P_2O_5$	31.09	31.68	30.84	30.82	33.34
Yüzdesi	69.00	64.00	63.00	69.00	72.00



## 1.9. Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Fosfat cevherleri  $P_2O_5$  veya  $Ca_3(PO_4)_2$  B. P. L (Bone Phosphat of line) (Kireçteki Kemik Fosfatı) içeriğine göre değerlendirilir.

$$B.P.L. = 0.458 P_2O_5$$

### - P O içeriklerine Göre ;

a-) % 30 ve daha fazla  $P_2O_5$  ihtiva eden cevherler fosforik asit ve süper fosfat üretiminde

b-) % 24  $P_2O_5$  içerenler elementer fosfor üretiminde

c-) % 20  $P_2O_5$  ihtiva edenler öğütülüp doğrudan doğruya gübre olarak

d-) % 5-10  $P_2O_5$  içerenler de kullanılabilir hale gelmesi için zenginleştirilmeleri gerekmektedir.

Bunlar;

- Tane boyuna göre sınıflandırma ile zenginleştirme
- Gravimetrik metodla zenginleştirme
- Flotasyonla zenginleştirme
- Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme
- Kavurma ve kavurmadan sonra zenginleştirme
- Kimyasal metodla zenginleştirme

### 1 9.1. Tane Boyuna Göre Sınıflama ile Zenginleştirme

Bu metodla belirli bir boyuttan daha iri veya daha ince tanelerin ayrılması sonucu cevher tenöründe bir artış olmaktadır. Kaba bir metod olup daha ziyade % 20-25  $P_2O_5$  içeren fosfat cevherini zenginleştirmede; flotasyon ve gravite metodlarında da yardımcı olarak kullanılan tane büyüklüğüne göre dört ayrı grupta incelenmektedir.

#### 1.9.1.1. Kaba Eleme

20-30 mm boyutunda tüvenan cevher ile çalışılmakta ve fosfat minerallerine nazaran daha sert ve kırılması zor olan silis gibi maddeler elek üzerinde ayrılmaktadır. Böyle bir metod Fas'ta kullanılmaktadır.

#### 1.9.1.2. Orta Dereceli Eleme

4-6 mm boyutundaki tüvenan cevherlere tatbik edilmektedir. Bunun da uygulaması KHOURIBGA (Fas) tadır.

### 1.9.1.3. Hava Sınıflandırıcıları ile Ayırma

100 mikron ve altındaki tanelerin ayrılıp iskarta edilmesi için hava klasifikatörü kullanılmaktadır. Uygulaması KOUIF (Cezayir) dedir.

### 1.9.1.4. Siklon ile Şlam Ayırma

50 mikrondan küçük taneler siklon ile ayrılıp şlam uzaklaştırılması yapılır. Bu yöntem daha ziyade flotasyon öncesi kullanılmaktadır.

Tane boyutuna göre sınıflandırma genellikle çakıllı ve peletik fosfatların zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır

### 1.9.2. Gravimetrik Metoda Zenginleştirme

Fosfat minerallerinin özgül ağırlıkları 2.9-3.2 arasında değişmektedir. Genellikle fosfat ile birlikte bulunan silis ve kalkerin ise özgül ağırlıkları 2.42-2.7 arasındadır. Özgül ağırlık farklarının azlığı nedeni ile gravimetrik metodların endüstriyel uygulaması henüz gelişmemiştir. Ancak ağır sıvılarla yapılan konsantrasyon işlemlerinden olumlu sonuçlar alınmaktadır.

### 1.9.3. Flotasyon ile Zenginleştirme

Dünya fosfat istihsalinin büyük bir kısmı flotasyonla zenginleştirilmektedir. Dünya fosfat üretiminin % 80' i tortul kökenli fosfat yataklarında % 20' si ise magmatik orjinli yataklarda elde edildiği daha önceki bölümlerde açıklanmıştı. Şu halde zenginleştirme proseslerinin üretim yapılacağı yatak türüne göre değişiklikler göstereceği açıktır. Dünyada devam etmekte olan prosesleri iki kısımda inceleyerek;

- Magmatik kökenli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi
- Tortul kökenli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi

#### 1.9.3.1. Magmatik Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Karbonat içerikleri çok az olan magmatik fosfatların konsantrasyonu kırma, öğütme ve apatit flotasyonu kademelerinden oluşur. Cevherde bulunan kalsit, dolomit ve manyetit pH 10 civarında kastikleşmiş aminler ile bastırılmakta ve apatit yağ asidi ve sabunla yüzdürülmektedir.

### 1.9.3.2. Tortul Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

#### 1.9.3.2.1. Silikat Ganglı Cevherlerin Zenginleştirilmesi

A.B.D.'nin güneyindeki fosfatlı havzalar örnek tiplerden biridir. Bu yataklar için geçerli yöntem flotasyondur

- Kullanılan yağ asidi miktarının azaltılması veya yağ asidinin belirli bileşimi ve sabit toplayıcı özellikleri olan sentez reaktifleri ile yer değiştirmesi Polikarboksilik asit esterleri, Sulfosüksinik asit türevleri (Alkylamidoalkylmonoeester) ve yağ asidi bazlı sülfat türevleri.

- Yağ asidi bazlı flotasyonda, ürünleri notrolize etmek için kireç kullanılarak  $H_2SO_4$  ile yapılan yağ giderme işlemlerinden sonraki yıkama fazının elimine edilmesi.

- Yağ asidi bazlı Anionik Perfluoralkil bileşikleri

#### 1.9.3.2.2. Karbonatça Zengin Gang İçeren Cevherlerin Zenginleştirilmesi

Rezervlerin büyük bir çoğunluğunun dolomitik karbonatlar içermesi araştırmacıların özellikle Apatit ve Kalsitin etkin ayrılması üzerine yoğunlaşmasına neden olmaktadır.

- Karbonatlı gangin çöktürülmesi fosfatın direkt flotasyonu

- Fosforik asit, Flosilisik asit, Aluminyum-tartarat kompleks sülfatıyla fosfatlı elemanların çöktürülerek karbonatlı gangin ters flotasyonu

#### 1.9.3.2.3. Karışık Gang İçeren Fosfatların Zenginleştirilmesi

Bu kısımda karbonat ve silis karışık gang içeren tortul fosfat cevherleri üzerinde yapılan zenginleşme çalışmalarından örnekler verilmiştir. Bu konuda en belirgin örnek Idaho (A.B.D.) Konda zenginleştirme tesisidir. Flotasyon prosesi fosfat minerallerinin fluosilişik asit ile bastırılmalarının ve karbonat minerallerinin anyonik flotasyonu'nu takiben pulp koşullarında hiç bir değişiklik yapılmaksızın, katyonik silikat flotasyonunu içermektedir. % 30  $F_2O_5$  in üzerinde tenörlü flotasyon konsantreleri % 70-80  $F_2O_5$  verimiyle elde edilmiştir.

### 1.10 Fosfat Konsantresinde Aranılan Özellikler

#### - $P_2O_5$ Değeri :

Süper fosfat ve fosforik asit üretimi için konsantre tenehrünün % 30  $P_2O_5$  , elementer fosfat üretimi için % 24  $P_2O_5$  ve öğütülüp gübre olarak kullanılabilmesi için % 20  $P_2O_5$  olması gerekmektedir.

#### - $R_2O_3$ Değeri :

$R_2O_3$  terimi demir oksit ve alüminyum oksit içeriği toplamını ifade etmektedir. Bu iki bileşik fosforik asit üretiminde filtrasyonu zorlaştırır. Ayrıca fosforik asitte tortu meydana getireceğinden asitin nakliyesinde zorluklara neden olur. Bunun değeri % 5 'i geçmemelidir.

#### - $MgO$ Değeri :

Fosfat konsantresinde  $MgO$  içeriği % 0.6 'yı geçmemelidir. Bu değerin % 1 civarında olması diamonyum fosfat üretiminde enerji sarfiyatının arttırır.

#### - $CaO/P_2O_5$ Oranı :

Bu oran konsantrenin karbonat içeriğine göre değişir. Bu oranın yüksekliği fosforik asit üretiminde  $H_2SO_4$  sarfiyatını etkilediği gibi üretim esnasında  $CO_2$  kabarcıklarının oluşumuna neden olacağından antifoan reaktifinin kullanılmasını gerektirecektir. Bu oran 1.4-1.6 civarında olması istenmektedir.

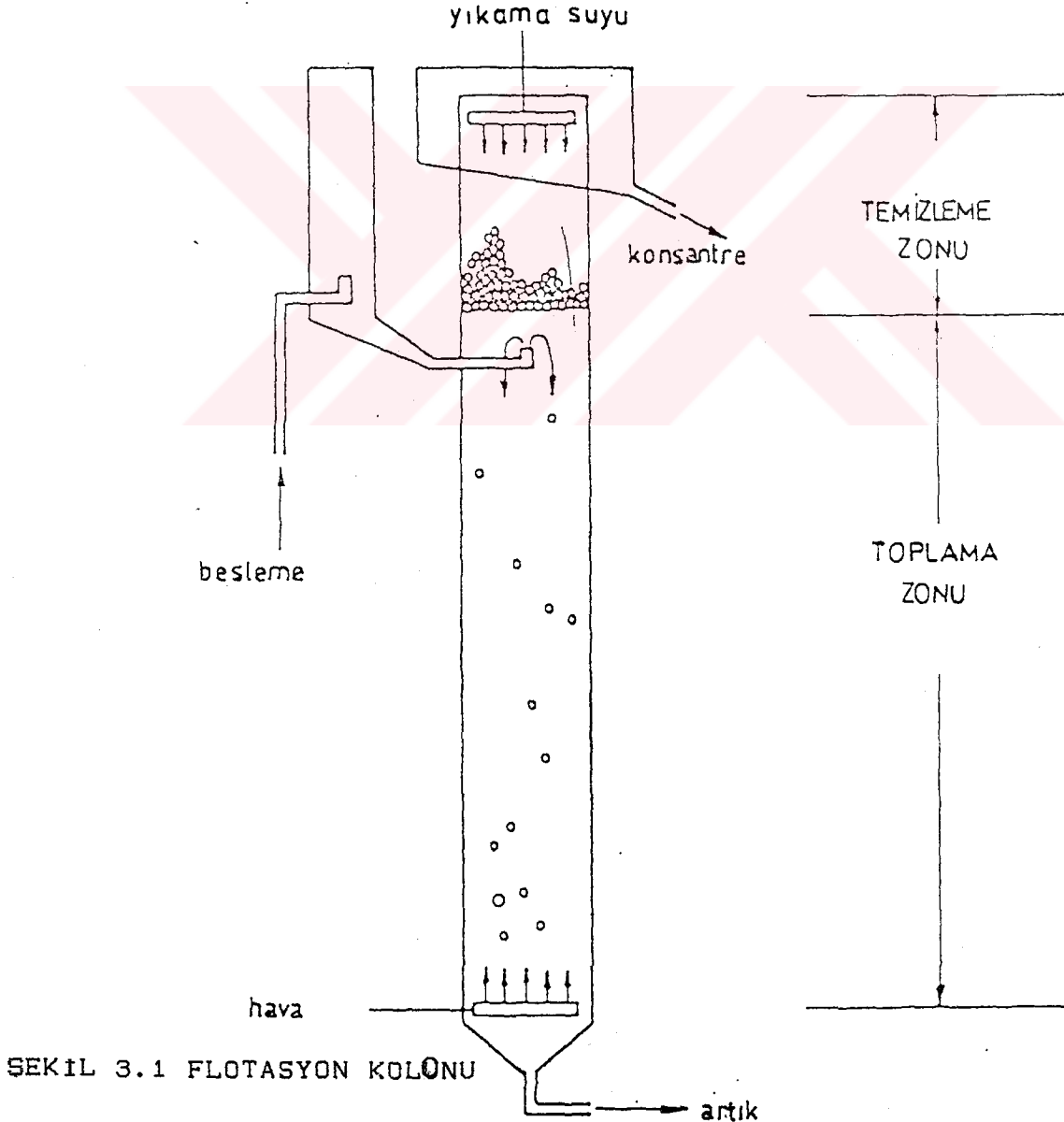
#### - $Cl$ Değeri :

Klor fosforik asit imalinde  $HCl$  meydana getireceğinden bu oran % 0.04 'ün altında olması istenir.

## II. FLOTASYON KOLONUNUN TANITIMI

Endüstriyel flotasyon kolonları son zamanlarda çeşitli literatürlerde açıklanmıştır.

Şekil 2.1 'de bir flotasyon kolonu şematik olarak gösterilmiştir. Temel olarak kolon iki ayrı zon içerir, ara yüzeyin altındaki toplama zonu ve arayüzeyin üzerindeki temizleme zonedur. Toplama zonunda, besleme pulp'ındaki parçacıklar kolonun dibinde gaz dağıtıcısı tarafından üretilen ters akıntılı gaz kümesi ile karşılaşırılar. Hidrofobik parçacıklar kolonun dibinden uzaklaştırılırlar. Temizleme zonunda köpüğün üstüne temiz su ilavesi yapılır. Bu aşağıya doğru pozitif ters akıntı (pozitif Bias) olarak adlandırılan bir sıvı akışı sağlar. Pozitif bias'ın varlığı konsantre içersinde ince hidrofilik parçacıkların sıkışmasını engellediği gibi köpüğe fiziksel olarak yapışmış hidrofilik parçacıklarında temizlenmesini sağlar.



SEKIL 3.1 FLOTASYON KOLONU

## II.1. Kolon Değişkenleri

### II.1.1. Hava Akış Oranı ve Türetilmiş Nicelikler

Yüzebilen (hirofobik) mineraller kazanma zonunda seçimli olarak toplanırlar. Parça toplama mekanizmasının temeli parçacıkların köpük yüzeyine çarparak yapışmasından ibarettir. Sonuç olarak yüzebilen minerallerin üst akıma transferi için hava gereklidir.

Yaklaşık hava akış oranı :  $J_g$ , cm/sn

Yaklaşık hava akış oranı,  $J_g$ , kabarcık kolon operasyonunu açıklamakta geniş olarak kullanılır, çünkü değişik kolon boyutları için hava akış oranı kıyaslamada kullanılabilir. Yaklaşık hava akış oranı birim kesitten geçen hacimsel hava akış miktarı olarak tanımlanır. Tipik operasyon şartlarında  $J_g = 1-2$  cm/sn dir. (Çizelge 2.1)

Kolondaki gerçek hava akış oranını ölçmek için referans (tanımlar) standart şartlara göre yapılır. İyi bir tahmin için aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilebilir.

$$J_g = \frac{P_c J_g^* \ln(P_t/P_c)}{P_t - P_c} \dots\dots\dots[1]$$

Burada;

$J_g^*$  : Atmosferik şartlardaki (köpüğün üst noktasındaki) yaklaşık hava akış oranı,

$P_t$  : Hava giriş seviyesindeki basınç, kPa

$P_c$  : Konsantre köpük seviyesindeki (atmosferik) basınç, kPa

Örnek olarak 10 m yüksekliğindeki bir kolon için  $P_t \approx 2 P_c$  dir. Böylece  $J_g = 0.69 J_g^*$

Parçacık transfer ortamı kabarcık yüzeyidir. Bunun sonucu olarak mantıksal bir yaklaşımla gerekli hava yüzeyi tahmin ile gerekli olan hava miktarı tespit edilebilir. Bu tahminler taşınacak parça limitlerine göre kolon kapasitesinin de kabaca hesaplanmasına kadar genişletilebilir. Bu ise aşağıdaki türetilmiş niceliklerden elde edilir. Bu konuda bir örnek Ek I de açıklanmıştır.

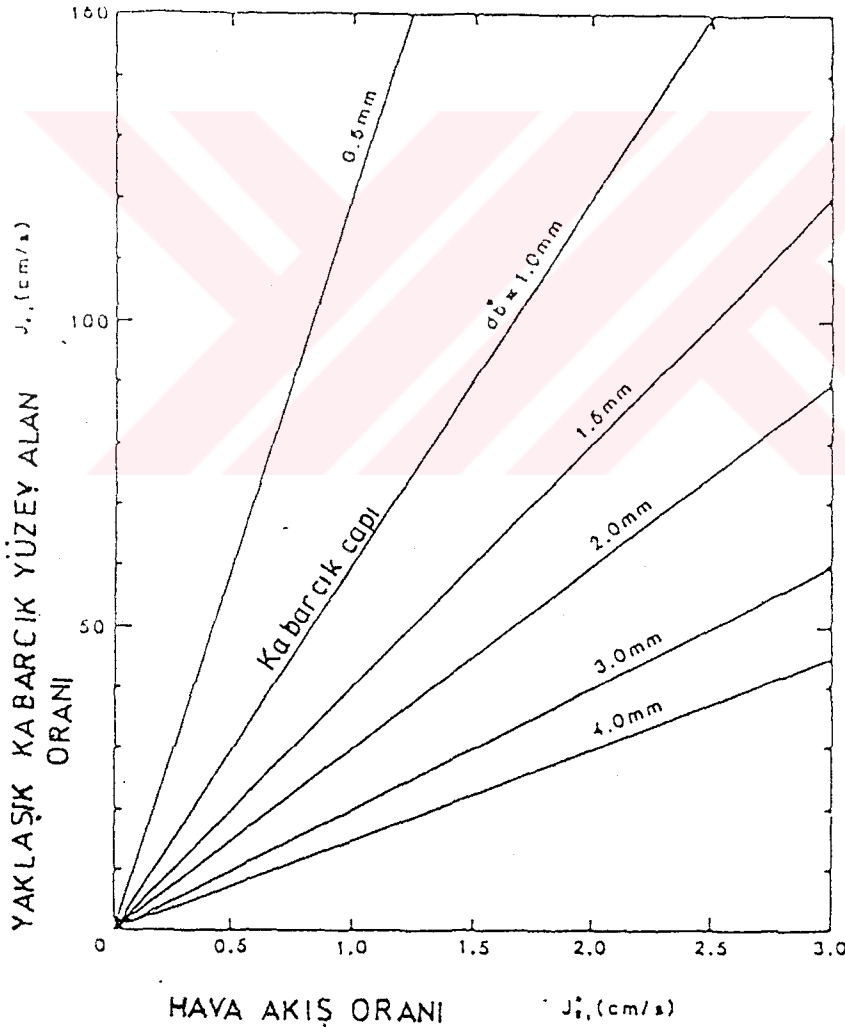
### II.1.1.1. Yaklaşık Kabarcık Yüzey Alanı Oranı, $J_s$ , cm/sn

$$J_s = \frac{6 J_g^*}{db^*} \dots\dots\dots [2]$$

Burada;

$db^*$  = Köpüğün üst noktadaki hava kabarcık çapı, cm

$db$  nin (kabarcık çapının) en büyük olduğu yerde yani köpüğün en üst noktasında,  $J_s$  limittir. Bunun sonucu olarak uygun gaz akış oranı  $J_g^*$  dir. Şekil 2.2. de değişik  $db$  ler için  $J_s$  ve  $J_g^*$  lar gösterilmektedir.



ŞEKİL 2.2 Elde Edilebilen Yaklaşık Kabarcık Yüzey Oranı

Db küçüldükçe kabarcık boyutunun etkisi daha belirgin hale gelmektedir; genellikle db 0.3 - 0.4 arasında olacaktır, burada Js üzerine olan etkileri daha az olarak farkedilir.

Db, kabarcık zonundaki kabarcık boyutlarından, db tahmin edilebilir, minerallerin kabarcıklara yapıştığı zaman kabarcık yüzeyinde % 50 lik kayıp olduğu kabul edilir.

$$db = 2 db \dots\dots\dots [3]$$

db; gaz dağıtıcısına, köpürtücü dozajına, hava akış oranına ve katı yüzeyine bağlıdır. db' nin tipik değerleri db = 0.1-0.16 cm arasındadır.

#### II.1.1.2. Her Gram Katı İçin Gerekli Kabarcık Yüzeyi, $Sr, cm^2/g$

Bütün parçacıkların dairesel oldukları ve kabarcık yüzeyinde db kadar yer kapladıkları ve kabarcığın iyice yüklü olduğu kabul edilirse;

$$Sr = \frac{6}{\pi db qp} \dots\dots\dots [4]$$

Burada;

dp = parçacık çapı  
qp = parçacık yoğunluğu

Şekil 2.3 te değişik qp değerleri için dp ye karşı gelen Sr değerleri gösterilmektedir.

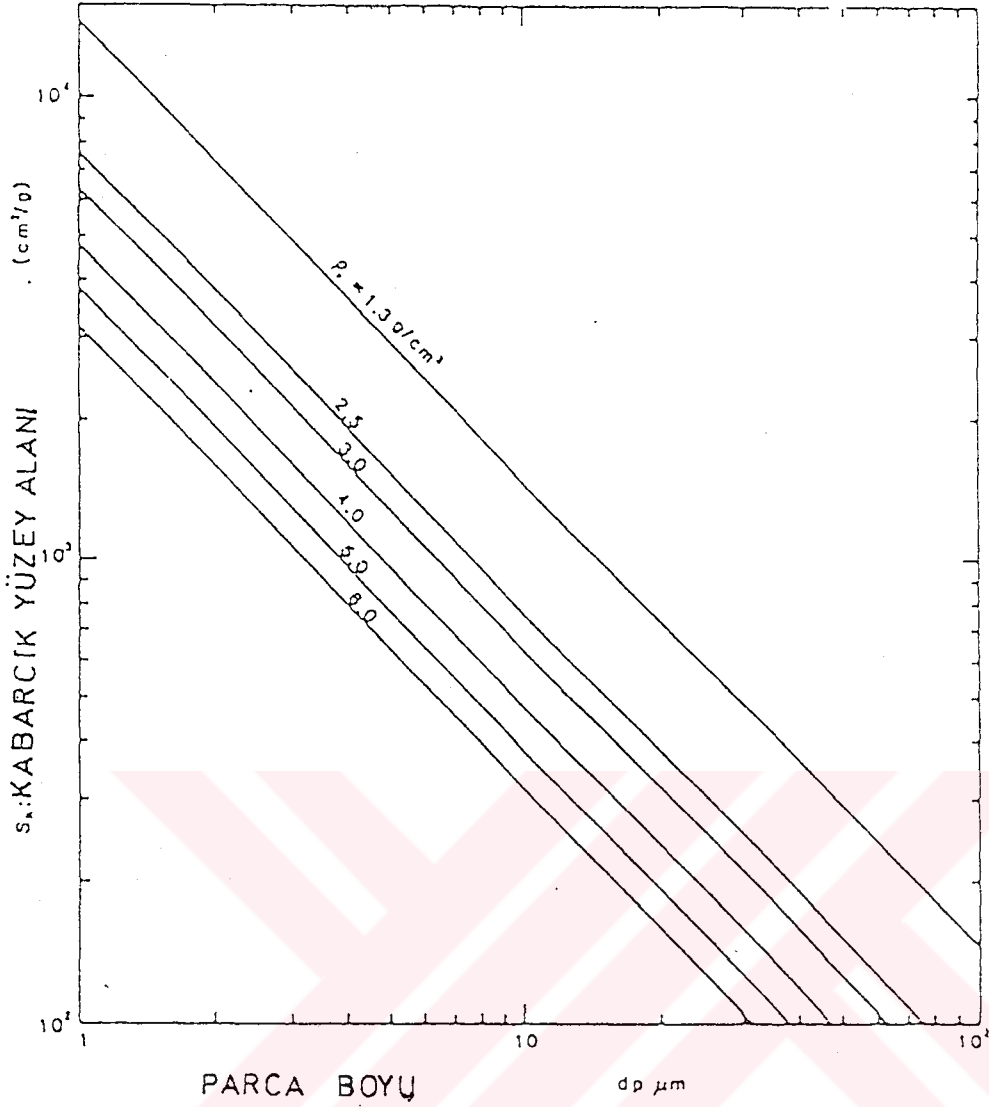
Açıkça görüldüğü gibi küçük ve düşük yoğunluklardaki parçacıklar daha fazla kabarcık yüzeyine gereksinim duymak tadırlar.

Bir boyut dağılımında dp'nin tahmini zordur. Bunun için dp aşağıdaki gibi alınır.

$$dp = 0.30 d80 \dots\dots\dots [5]$$

Burada d80 bilindiği gibi taneciklerin % 80 ninin geçtiği boyuttur.





ŞEKİL 2.3 Her Gram Katı İçin Gerekli Kabarcık Yüzey Alanı

### II.1.1.3. Yaklaşık Yüzdürülmüş Parçacık Akış Oranı, J<sub>pf</sub>

Üst çıkışta her parçacığın iki kabarcık tarafından paylaşıldığı kabul edilir. (Köpük modellerinde genellikle kabul edildiği gibi)

Bunun sonucu olarak efektif yaklaşık kabarcık yüzey alanı oranı J<sub>se</sub>;

$$J_{se} = 0.5 J_s \dots\dots\dots [6]$$

Burada;

J<sub>s</sub> = Yaklaşık kabarcık yüzey alanı oranı,

Böylece J<sub>pf</sub> aşağıdaki gibi verilir,

$$J_{pf} = \frac{3600 J_{se}}{S_r} , \text{ gr/h/cm}^2 \dots\dots\dots[71]$$

Sekil 2.4 te  $J_{pf}$  değerleri için  $J_{se}$  ve  $S_r$  değerleri gösterilmektedir.

#### II.1.1.4. Konsantredeki Katı Miktarı Akış Oranı, W

$$W = \frac{J_{pf} A_c}{1000} \dots\dots\dots[81]$$

(2) ve (8). denklemlerin birleştirilmesi ile kolon kesitinin ilk tahminleri elde edilmektedir.

$$A_c = \frac{1.18 \cdot 10^4 W \text{ db}}{J_g^* q_p d_{80}} \dots\dots\dots[91]$$

#### II.1.2. Yıkama Suyu

Yıkama suyu köpük stabilitesini attırır ve derin bir köpük yatağının oluşmasını sağlar. Köpük yatağı boyunca aşağıya doğru su akışı devam ettirilir. Bu flote edilmeyen parçacıkların konsantre içinde sıkışarak yükselmesini engeller.

Yıkama suyu miktarının yaklaşık olarak tahmin etmek için şu denklem kullanılabilir.

$$J_w = \frac{J_g^* E_c}{1-E_c} + J_b \dots\dots\dots[10]$$

Burada;

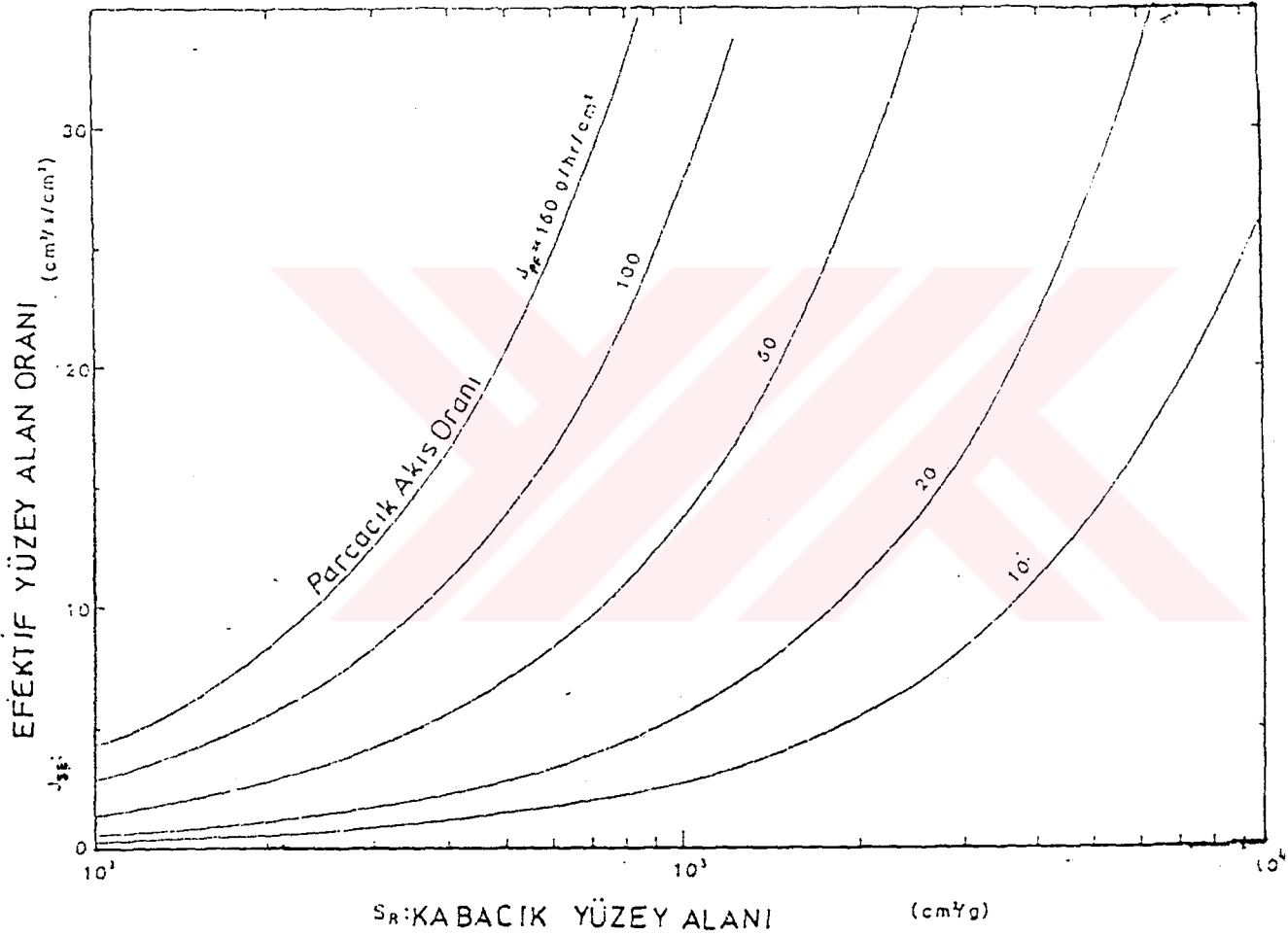
$$E_c = \frac{J_c}{J_c + J_g^*} \dots\dots\dots[11]$$

ve kolonun üst noktasındaki tutulan konsantre fraksiyonunu gösterir. Tesislerde tipik  $E_c$  değerleri 0.1-0.2 arasındadır.

Minimum su oranı,  $J_w$ , köpük yatağını çıkışa ulaştırarak kadar olmalıdır. ( $J_c=0$ ) Bu şart sağlandığında  $J_w = J_b$  dir. Yıkama suyundaki bir artış hem  $J_c$  'yi hemde  $J_b$  'yi arttıracaktır.

$J_b$  yaklaşık ters kinti oranının kabul edilebilir bir seçimi  $J_b > 0.10$  cm/sn olmalıdır.

Şekil 2.5 'te  $J_b = 0.15$  cm/sn olduğu durumda denklem (10) ve (11) 'e göre eklenmesi gereken yıkama suyu miktarını verir.

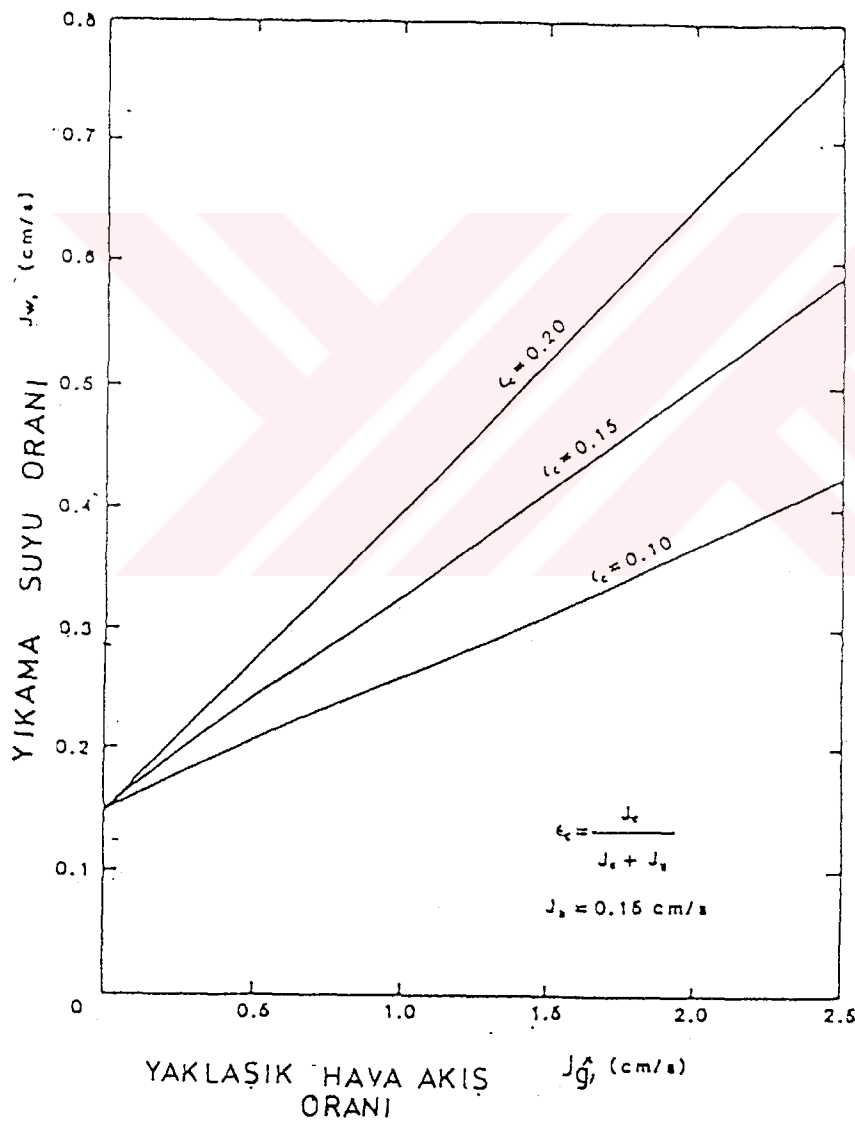


ŞEKİL 2.4. Yaklaşık Yüzdürülmüş Parçacık Oranı

### II.1.3. Köpük Yüksekliği

Tesis operasyonlarında tipik köpük yükseklikleri 1.0-1.5 m dir. Laboratuvar ölçeklerinde ise bu 0.-1.0 m arasında olarak rapor edilmiştir. Çizelge 2.1 de değişik kolon

boyutları ve bunların uygulamaları için değişen köpük yüksekliklerini verir. Köpük yüksekliğini gösterir genel bir kural yoktur. Eğer flotasyonda tek problem yüzdürülmeyecek minerallerin yüzen mineraller arasına sıkışarak konsantreye karışması (fiziksel tutunma ile yüzebilme) ise sıg köpük yükseklikleri yeterli olabilir, bu durumda fiziksel tutunma ile yüzdürme olayı, köpük ve kabarcık oluşma zonlarının ara yüzeyinin yakınında engellenmiş ve kabarcık hız oranında düşüktür. ( $J_g < 1.5 \text{ cm/sn}$ ) Eğer hidrofobik parçacıklar arasında bir seçicilik gerekiyorsa veya yüksek kabarcık oranları gerekiyorsa ( $J_g > 2 \text{ cm/sn}$ ), derin köpük yükseklikleri gerekir.



ŞEKİL 2.5. Yıkama Suyunun Hesaplanması

#### II.1.4. Flotasyonda Kalma Süresi

Beslemenin flotasyonda kalma süresi verimi etkiler. Çizelge 2.1 de laboratuvar ve tesis ölçeklerindeki flotasyonda kalma sürelerinin tipik değerleri verilmiştir. Ortalama flotasyonda kalma süresi, boşalan artığın hacminin verim zonunun hacmine olan oranı ile kabaca hesaplanabilir.

Pulp 'ın flotasyonda kalma süresi;

$$\gamma_1 = \frac{A_c L (1-E_g)}{T} \dots\dots\dots[12]$$

Burada;

L = Hava giriş seviyesi ile köpük/kabarcık oluşma zonlarının arayüzeyi arasındaki mesafeyi

E<sub>g</sub> = Tutulan kabarcığı

gösterir.

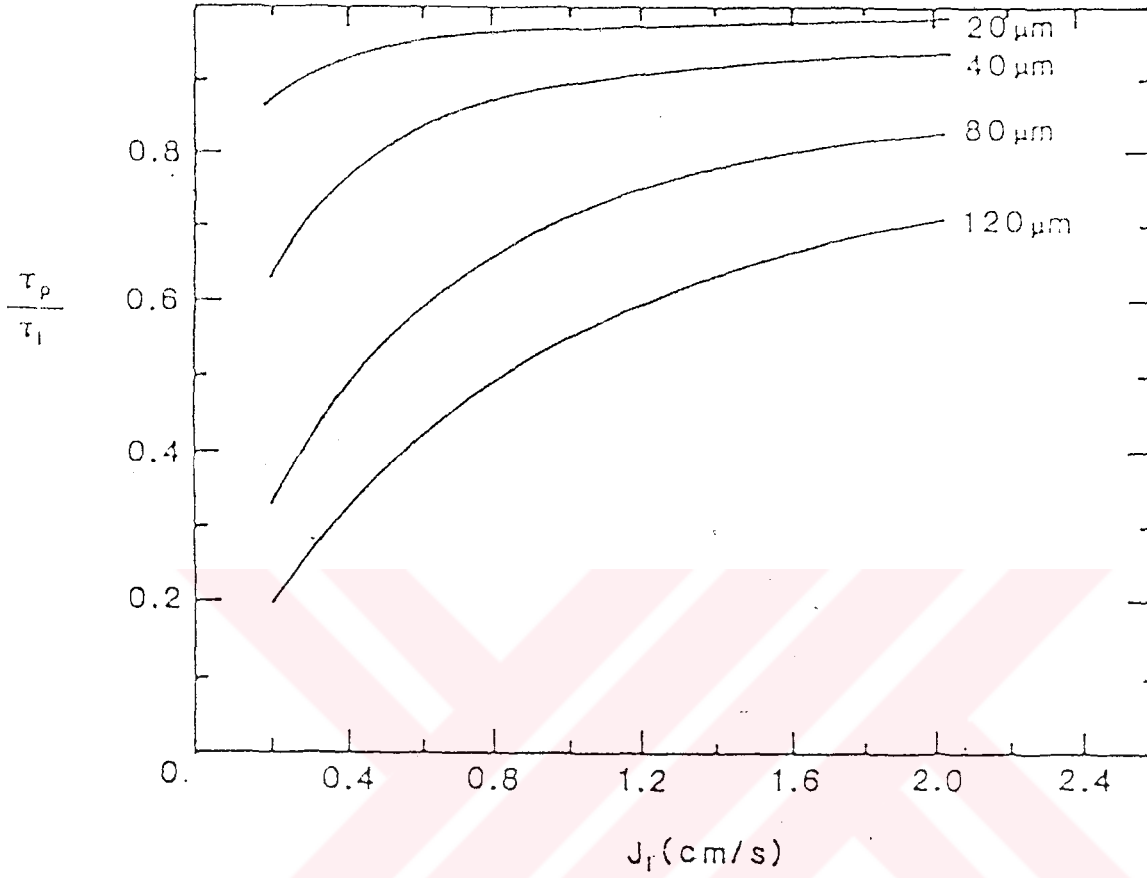
Bir flotasyon kolonunda parçacıkların flotasyonda kalma süresi kullanılan sıvının flotasyonda kalma süresine eşit yada ondan daha düşük olabilir, bu parçacığın çökme hızına ve sıvının aşağıya doğru akma hızına bağlıdır.

$$\frac{\gamma_p}{\gamma_1} = \frac{J_1}{J_1 + U_p} \dots\dots\dots[13]$$

Burada;

U<sub>p</sub> = Köpük kabarcıkları ve parçacık içindeki parçanın çökme hızını gösterir.

Şekil 2.6 da parça boyutu bir parametre olarak alındığında  $\gamma_p/\gamma_1$  'nin J<sub>1</sub> 'ya karşılık olan değişimini göstermektedir.



ŞEKİL 2.6. Ortalama Parçacık Flotasyon Zamanının, Ortalama Sıvı Flotasyon Zamanına :Oranına Karşılık Sıvı Hızı

#### II.1.5. Kolon Yüksekliği

Bir tesiste kullanılacak kolon yüksekliği  $H$ , aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$H = L + 2 \dots\dots\dots [14]$$

Burada;

$H$  = Toplama için gerekli uzunluğu ( $L$ ) ve 1.5 m lik köpük yüksekliğini vede 0.5 m gaz dağıtıcısının alt yüksekliğini kapsar.

Toplama zonu yüksekliği (L) denklem (12) den hesaplanabilir.

$$L = \frac{T}{Ac (1-Eg)} \dots\dots\dots [15]$$

Burada;

$$T = F - W / qp + Jb Ac \dots\dots\dots [16]$$

dir.

ilk yaklaşım olarak  $Eg = 0.15$  ve  $Jb = 0.15$  cm/sn olarak kabul edilebilir.

#### II.1.6. Yıkamasuyu ve Kontrol

Temizleme olayı köpük zonu içersindeki aşağıya doğru var olan ters akıntıya dayandırılmıştır. Bu, artığın hacimsel olarak beslemeden çok olması ile başarılır. Bunun kontrolü için bir yol sabit bir farkı muhafaza etmektir. Yani Bias (B).

$$B = T - F > 0 \dots\dots\dots [17]$$

ikinci bir yol da; artığın beslemeye oranını (hacimsel olarak) 1' den daha büyük bir sabitle muhafaza etmektir. Bu " Bias oranı " (BR) olarak adlandırılır.

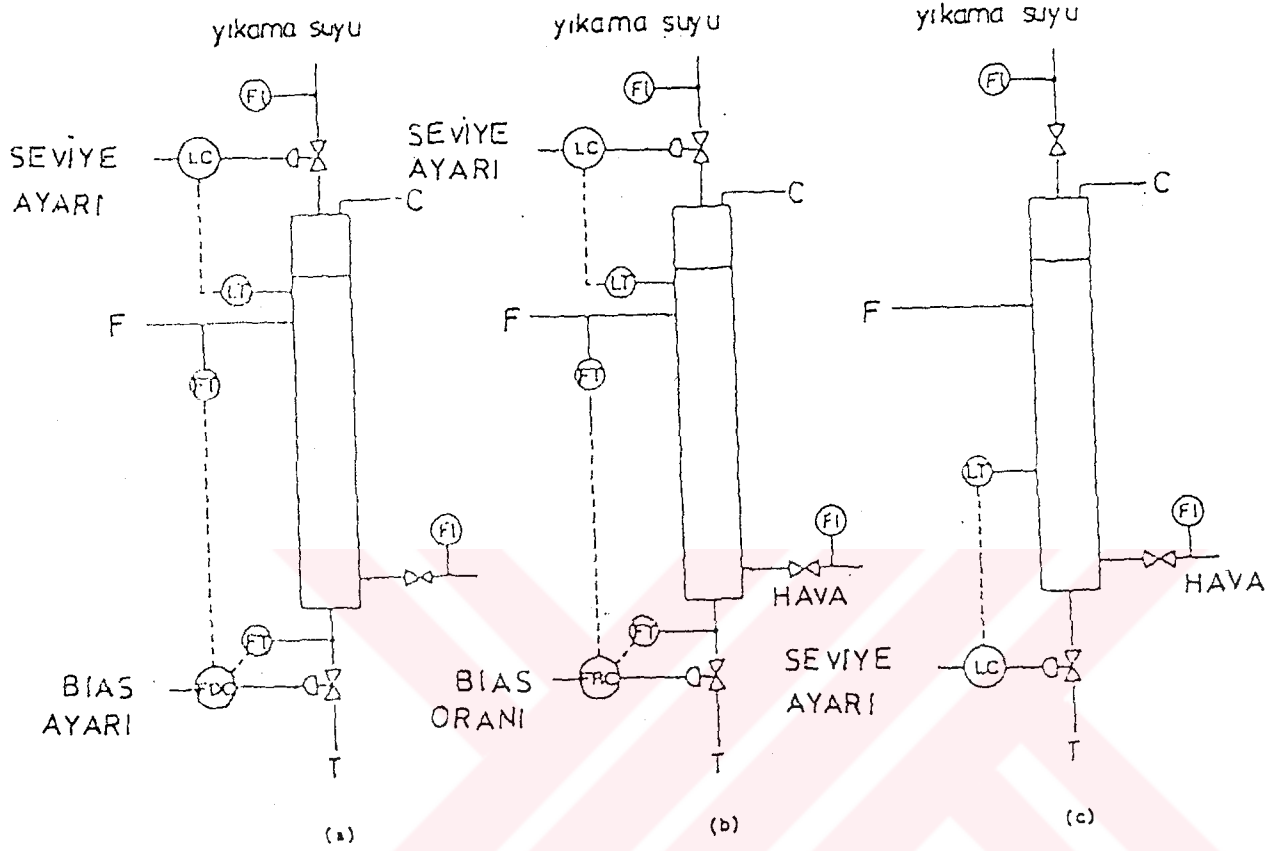
$$BR = \frac{T}{F} > 1 \dots\dots\dots [18]$$

BR değerleri için 1.05 - 1.15 değerleri önerilir. Ancak tesis ölçeğindeki işlemlerde bu oran büyük olabilir. (BR =1.05-1.5) BR 'nin bu yaygınlığı kolon flotasyonunda bir kontrol sistemi olduğunu gösterir.

Şekil 2.7 ' de tesis uygulamalarında kullanılan üç ayrı kontrol modunun gösterir.

Alternatif (a) da hacimsel bias farkının sağlandığı orjinal kolonu gösterir; burada ayrı bir seviye kontrol halkası yıkama suyunu kontrol eder. Alternatif (b)'de aynı kontrol stratejisini gösterir. Fakat burada bias oranı BR kullanılmak tadır. Alternatif (c) ayrı bir operasyon yöntemini gösterir, burada yıkama suyu akış oranı sabit tutulmuş ve artık çıkışına bağlı olarak seviye kontrolü sağlanmıştır.





ŞEKİL 2.7. Kolon Flotasyonu Kontrol Şekiller

Her üç alternatifte pozitif ters akıntı (pozitif bias) korunarak amaca ulaşılmıştır. Ancak sabit bias (B) farkı ile gelişen alternatif (a) da beslemedeki karışımlar yıkama suyu akış oranını doğrudan etkilemezler, böylece daha sabit köpük karakteristiği elde edilir. Alternatif (b) de beslemenin hacimsel oranındaki bir değişiklik yıkama suyu akış oranında etkileyecektir. Bu birbirini etkileyen kontrol sisteminin ayarlanması daha zordur. (b) sistemi, beslemenin akış oranına bağlı olarak değişen biaslar da çalışır. (c) durumu ise, besleme akış oranı kolaylıkla ölçülemediği zaman bir alternatif olarak kalır. Bu durumda, eğer yıkama suyu ilavesi boşalan konsantreyi durduramayacak kadarı, bias açısından işlem stabildir.

Laboratuvar ölçümlerinde sabit bir bias (B), kullanımı tavsiye edilir. Bu uygulama özellikle, flotasyonda kalma süresinin limitlediği düşük besleme oranlarının kullanıldığı yerlerde yararlıdır. Bu gibi durumlarda yıkama suyu oranı, besleme oranına bağlı olarak belirlemekten ziyade uygun bir

köpük zonu oluşturulması ihtiyacına göre belirlenir. Bunun sonucu olarak, bias oranı genellikle yüksek olacaktır. ( BR  $\rightarrow$  2 ) Fakat bu tesis ölcüklerinde BR 'nin bu şekilde yansımalarını gerektirmez.

## II.2. Laboratuvar Kolonunun Kurulması

Sekil 2.8 de tipik bir labotaruvar kolonunun kuruluşu gösterilmiştir. Bu bir kolon ve dört yardımcı sistemden meydana gelir. Besleme, yıkama suyu, gaz enjeksiyonu ve artık boşaltmasıdır.

### II.2.1. Kolonun Kuruluşu

Kolon, basitlik ve kolay gözleyebilmek için mikadan imal edilmiştir. Boyutları genellikle istenilen parçaların flotasyonda kalma süresine ( $\gamma_p$ ) bağlı olarak seçilir.

Pulp 'in flotasyonda kalma süresinde ( $\gamma_s$ ) tahmin edilebilir. Sekil 2.6. da değişik sıvı hızlarında değişik parça boyutları için ve arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Dp nin 40 mikrondan büyük olması durumlarında,  $\gamma_p/\gamma_s$  oranı 1 den önemli oranda küçük olduğu görülür. Aşağıya doğru akan sıvının hızı 1.2 cm/sn olarak kabul edilirse,

$\gamma_p/\gamma_s$  oranı 120 mikron için 0.6, 80 mikron için 0.74 40 mikron için ise 0.9 olacaktır. Aşağıdakiler ile değiştirilebilir.

- Kolonun yüksek ve/veya çapını değiştirerek,
- Katı akış oranı (F) değiştirilerek.

F nin azaltılarak  $\gamma_p$  'nin arttırılması gravite açısından bazı limitleride beraberinde getirir, belirli bir F miktarına bağlı olan parçaçıkları yukarı doğru pompalayan hız parçaçıkların çökme hızından daha yüksek olmalıdır.

$\gamma_p$  nin hesaplanmasında kullanılan diğer önemli değişkenler;

- Hava hacmi (tutulan gaz fraksiyonu) 0.07-0.15
- Yıkama suyunun hızı 0.2-0.6 cm/sn
- Köpüğün derinliği 20-50 cm

Dizayn için büyük değerlerin kullanılmasının düşünlmesi iyidir.

Standart bir laboratuvar kolonunun iç çapı 5.08 cm (2 inc) tir. Yükseklik ise 8.5 m (28 feet) 'ye kadar olabilir ken 3.5 m ye kadar kısaltılabilir.

#### II.2.1.1. Besleme Sistemi

Besleme sistemi beslenen malzemeyi karıştıran karıştırıcı ve pompadan (tercihan hızı ayarlanabilen) meydana gelir. Bunlardan ilki pulp'a kimyasal olarak uygun ve homojen

hale getirilmesini, ikincisinde sabit bir akış oranını sağlar.

#### II.2.1.2. Yıkama Suyu Sistemi

Bu suyun ilavesi değişebilen hızla sahip bir pompa ve akış oranını ölgen bir metre ile ayarlanır. Su minimum bir basınç ile bir püskürtme şeklinden elde edilir. Jet şeklindeki bir su püskürtmesinden kaçınılmalıdır. Bu suyun eldesindeki en uygun yol delikli bir bakır tel kullanmaktır.

#### II.2.1.3. Gaz Sistemi

Hava, sıkıştırılmış bir hava tankından sağlanır. Kalibre edilmiş bir metre kullanılarak belirli bir basınca muhakkak ayarlanmalıdır. Hava kabarcıkları dağıtıcılar kullanılarak üretilir. Bunun iki ticari tipi poroz paslanmaz çelik ve gaz yayıcı taşlardır. (Fisher Scientific Limited tarafından üretilen) Filtre bezleri kullanılarak elde yapılacak aletlerde bir olasılıktır.

#### II.2.1.4. Artık Boşaltması

Artıkların boşaltılması, hızı değişebilen pompalar kullanılarak kolaylıkla sağlanabilir. Bazen özellikle besleme malzemesi çok ince olduğu zaman iğne tipli vanalar ile de artıklar uzaklaştırılabilir.

### II.3. Kolonun Çalıştırılması

#### II.3.1. Kolonun Su ve Köpürtücü ile Yükleneşi

Su + köpürtücü solusyonunun çalıştırılması sırasında şu adımların izlenmesi pratik olarak uygulanır.

- Hava sistemi açılır. Bu kolondan, hava deposuna su kaçmasını önlenir.

- Yıkama suyu sistemi açılır ve deney şartlarında istenilen konsantrasyonlarda köpürtücü ihtiva eden ve pH ' ı ayarlanmış su + köpürtücüyü ilave edilir.

- İstenilen arayüzey seviyesi oluşuncaya kadar beklenir bu noktada artığı boşaltan pompa açılır, bunu hızı arayüzeyi sabit bir yerde tutabilecek şekilde ayarlanabilir. Ara yüzeyin seviyesinin stabil olduğundan emin olununcaya kadar beklenir.

### II.3.2. Kolonun Pulp ile Yükleneşisi

- Su + köpürtücü solusyonu durdurulur ve boşalanları ayrı ayrı kaplarda toplanır. Bu anda pulp 'ın kondisyonu' nun hazır olması ve gerekli reaktifleri içermesi gerekmektedir.

- Pulp pompalanır.

- Tüm malzemenin beslenmesi hemen hemen bittikten sonra su + köpürtücüyü besleme tankına, kolonda malzeme kalma yincaya kadar eklenir.

### II.3.3. Kolonun Yıkanması

Hava kapatmadan kolon boşaltılır. Sadece su kullanılarak kolon bir kaç defa yıkanır ve hava kapatılır.

### II.3.4. İşlemin Başında Köpük Oluşturulmasında Karşılaşılacak Zorluklar

Bazen ilk başta köpük oluşturulması imkansız gibi görülebilir. Bunun bir sebebi kolondaki kirler olabilir, bu kirler köpürtücü ile reaksiyona girerek köpük oluşmasına engel olabilir. Bu problem kolonun sabun kullanılarak iyice yıkanması ve su ile iyice durulanması ile giderilir.

### II.3.5 Pulp 'ın Eklenmesinden Sonra Stabil Köpük Kararlığında Karşılaşılacak Zorluklar

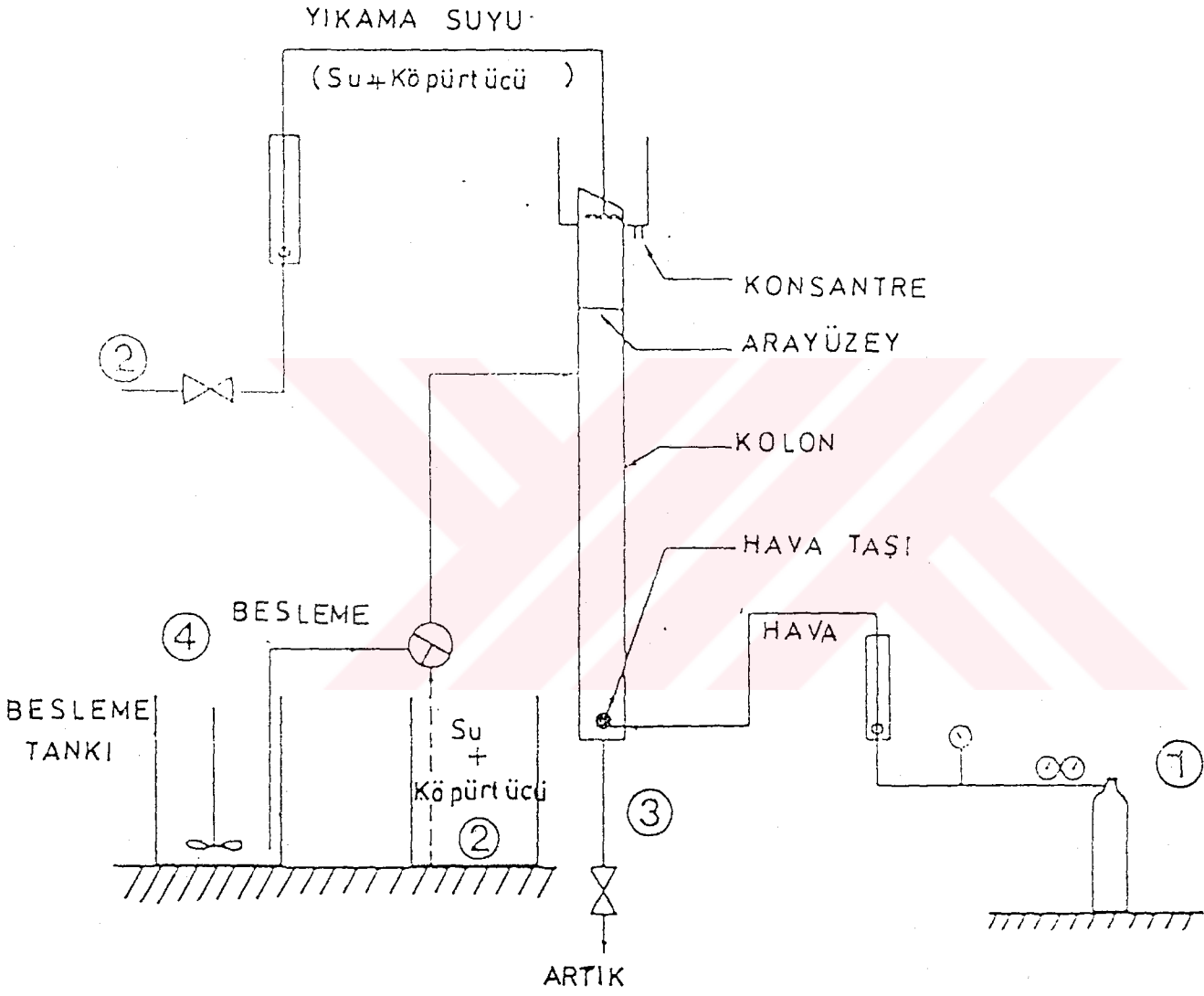
Bazen katı malzemenin ilavesinden sonra köpük stabil olmaktan çıkar. Köpüğün karakteristiğini değiştirmeye neden olabilecek iki neden şunlardır.

- Pulp ta yeterince köpürtücü yok,

- Sistemde hidrofobik parçacıkların tamamını yüzdürebilecek yeterince hava yok, bu kabarcıkların gereğinden çok yüklenmesine sebep olur. Buda kabarcıkların birleşmesini arttırır. (Bu olay özellikle çok ince parçaların -10 mikron içeren malzemelerde sık görülür.)

Bunlardan ilki daha çok köpürtücü ilavesi ile giderilir, ikinciside sisteme daha çok hava verilerek engellenebilir.

Genellikle pulp 'ın ilk ilavesi sırasında, köpüklere minerallerin yapışmaları esnasında geçici bir stabil olmayan durumu gösterir. Ancak bu durum bir kaç dakika içinde kaybolur ve stabil bir hale erişir. (Yianatos, Espinosa, 1988)



ŞEKİL 2.8 Laboratuvar Kolonunun Kuruluşu

**ÇİZELGE 2.1 KOLON FLOTASYONU KARAKTERİSTİKLERİ**

YÜTLER EKTİ	AVERAJ HAVA AKIS ORANI cm/sn	YAKLAŞIK YIKAMA SUYU AKIS ORANI cm/sn	KOPUK YÜKSEKLİĞİ cm	SIVININ FLOTASYON SÜRESİ	HAVA DAĞITICI	AVERAJ KABARCİK BOYUTU	MUAMELE EDİLEN MALZEME
----------------	------------------------------------	--	---------------------------	--------------------------------	------------------	------------------------------	------------------------------

**TESİS KOLONLARI**

aire...kenar: 45.7 yükseklik: 1200	0.5-1.0	0.3	110-130	12.5-15	Lastik	1.0	
aire...kenar: 91.4 yükseklik: 1200	1.3	0.4	110-130	15-20	Lastik	1.0	
aire...çap : 91.4 yükseklik: 945	0.5-2.5	0.2-0.8	70-130	15-20	Filtre kağıdı	1.2-1.8	Bakır... temizleme

**LABORATUVAR KOLONLARI**

aire...çap : 6.4 yükseklik: 549	—	—	90	4-7	Kabarcık üretici	0.5-3.0	Kromit... Florit Kaba Flotasyon
aire...çap : 3.8 yükseklik: 184	0.2-0.8	fazla miktarda	0	0.8-1.3	Poroz çelik	0.8-1.3	Galen... Sfalerit
aire...çap : 2.5 yükseklik: 128	0.4	fazla miktarda	0-36	0.5-1.2	Poroz seramik	0.9	Hematit... Sfalerit
aire...çap : 3.8 yükseklik: 200	0.7	0.6	20	2-2.5	Poroz seramik	0.9	Piraklit..
ikdörtgen kenar yükseklik : 200	1.0-2.0	0.1-0.5	50-100	2-3	Poroz çelik	1.0-1.8	Kati yak...

### III. NUMUNENİN CEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ

Zenginleştirme deneylerinde kullanılan fosfat numunesi Etibank tarafından Mardin Mazıdağı fosfat işletmesinden sağlanmış olan fosfat şlamıdır. Numunenin öncelikle minerolojik ve kimyasal analizleri saptanmış daha sonra zenginleştirmeye geçilmiştir. Orjinal cevher - 400 mesh boyutunda olduğu halde havadaki nemin etkisi ile topaklanmış durumdaydı. Merdane ile bu topaklar parçalanmış ve 400 meshlik elekten geçirilmiştir.

#### III.1. Numunenin Petrografik Etüdleri

Numune toz halinde olduğundan mikroskopik incelemesini yapabilmek için numunenin çeşitli bölümlerinden örnekler alınıp serpmeler yapılmıştır. Numunenin tane boyut dağılımına bakmak için temsili olarak alınan 20 gr numune Kimya Mühendisliğinde MALVERN Series 2600 C Droplet and Particle Sizes Laser Diffraction methods aletinde numunenin parça boyut dağılımı incelenmiş ve sonuç Çizelge 3.1. de verilmiştir. Alet 0-1880 mikron arasında ölçüm yapmaktadır.

Numune makroskopik olarak çok açık kahverengi görünümündedir. Yapılan incelemeler esnasında aşağıdaki minerallerden oluştuğu saptanmıştır. (Etibank, Mazıdağı Fosfat İşletmesi oryantasyon raporu, 1989.)

Kollofanit  
Dahlit  
Apatit  
Kalsit  
Kuars  
Feldspat



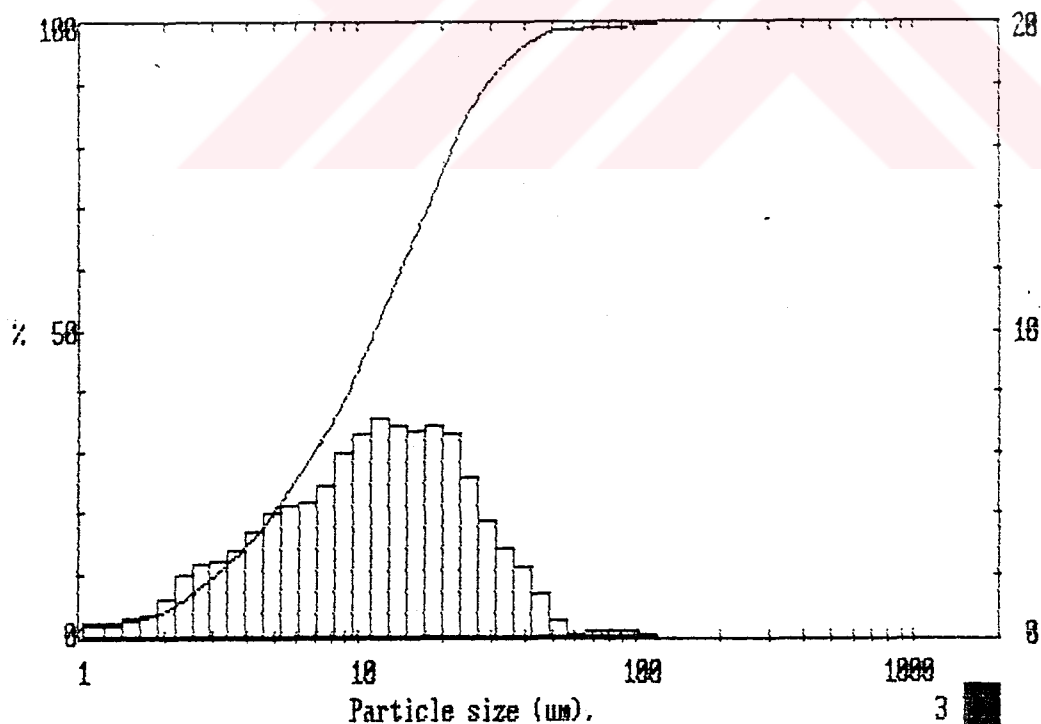
### ÇİZELGE 3.1 Numunenin Tane Boyut Dağılımı

Malvern Instruments MASTER Particle Sizer M6.10 Date 01-01-80 Time 00-31

Size microns	% under	Size band microns	%	Result source= Sample
118.4	100.0	118.4	54.9	Record No. = 0
54.9	99.3	54.9	33.7	Focal length = 63 mm.
33.7	93.7	33.7	23.7	Experiment type pil
23.7	83.8	23.7	17.7	Volume distribution
17.7	76.3	17.7	13.6	Beam length = 2.2 mm.
13.6	58.2	13.6	10.5	Obscuration = 0.2308
10.5	46.1	10.5	8.2	Volume Conc. = 0.0261 %
8.2	35.6	8.2	6.4	Log. Diff. = 2.63
6.4	27.5	6.4	5.0	Model indp
5.0	20.2	5.0	3.9	D(v,0.5) = 11.4 um
3.9	14.2	3.9	3.0	D(v,0.9) = 28.7 um
3.0	9.9	3.0	2.4	D(v,0.1) = 3.1 um
2.4	6.1	2.4	1.9	D(4,3) = 13.6 um
1.9	3.7	1.9	1.5	D(3,2) = 7.5 um
1.5	2.6	1.5	1.1	Span = 2.2
1.2	2.0	1.2	0.6	Spec. surf. area = 0.9576 sq.m./cc.

System number 2463 Diode as763

Malvern Instruments MASTER Particle Sizer M6.10 Date 01-01-80 Time 00-34



System number 2463 Diode as763

### III.2 Numunenin Kimyasal Analizi

Temsili olarak alınan 100 gr numune 100 meshlik elekten geçirildikten sonra 105 derecede sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Daha sonra bu numuneden 5.0000 gr alınıp bölümümüz kimya laboratuvarında kimyasal analize tabi tutulmuş, bu analizler sonucun da elde edilen değerler Cizelge 3.2 de verilmiştir.

CİZELGE 3.2 Numunenin Kimyasal Analizi

$P_2O_5$	26.95
$SiO_2$	6.09
$CaO$	43.20
$Al_2O_3$	1.86
$Fe_2O_3$	1.60
$MgO$	4.04
Atas kaybı	25.23

### III.3. Deneyleerde Kullanılan Kolonun Tanıtılması

#### III.3.1. Laboratuvar Kolonunun Boyulandırılması

Kolonu dizayn etmeden önce çeşitli parametrelerinin tespit edilmesi gerekmektedir.

- Besleme Malzemesinin Özellikleri :

$P_2O_5$ tenörü	: % 26.95
Parça yoğunluğu $q_p$	: 2.9 gr/cm
d80	: 38 mikron
Besleme (% 12.5 katı ağırlıkça) katı	: 500 gr/h
Pulp (% 12.5 katı 1 lt pulp ta 15 dk flote ediliyor.)	: 4000 ml/h

- İstenen Özellikler :

Tanıdır (α) : % 30

Verim (R) : % 80

$$C = \frac{R F f}{c} = \frac{0.80 \cdot 500 \cdot 0.2895}{0.3} = 360 \text{ gr/h}$$

1-) Köpük Zonundaki Minerallerin Transferi İçin Gerekli Kesit Alanı

$$W = 360 \text{ gr/h} = 0.360 \text{ kg/h}$$

$$d_b = 0.15 \text{ cm}$$

$$J_g = 2 \text{ cm/sn}$$

$$A_c = \frac{1.18 \cdot 1000 \cdot W \cdot d_b}{J_g \cdot q_p \cdot d_{80}} = \frac{1.18 \cdot 1000 \cdot 0.360 \cdot 0.15}{2 \cdot 2.9 \cdot 38} = 2.89 \text{ cm}^2$$

2.5 cm uzunluğundaki bir kare kolonun kesiti :

$$2.5 \cdot 2.5 = 6.25 \text{ cm}^2 \text{ dir.}$$

Bu ise yukarıdan da anlaşılacağı üzere yeterli bir kesit alanıdır.

2-) Flotasyonda Kalma Süresi

a-) Artık Akış Oranı

$$T = F \cdot m / dk - \frac{W \cdot m / dk}{q} + J_b \cdot A_c$$

$J_b = 0.15 \text{ cm/sn}$  kabul edilmiştir.

$$T = \frac{4 \cdot 10^3}{60} - \frac{360 \cdot 10^6}{60 \cdot 2.9} + \frac{0.15 \cdot 6.25}{10^6 \cdot 1/60} = 6.4619 \cdot 10 \text{ m/dk}$$

$$T = 6.4619 \cdot 10^5 \text{ lt/dk}$$

$$T = 64.619 \text{ ml/dk}$$

b-) Pulpın Flotasyonda Kalma Süresi  $E_g = 0.15$

$$\tau_1 = \frac{A_c L (1 - E_g)}{T}$$

$$\tau_1 = \frac{6.25 \cdot 135 (1 - 0.15)}{6.4619 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6}}$$

$$\tau_1 = 11 \text{ dk} = 660 \text{ sn}$$

c-) Parçaçıkların Flotasyonda Kalma Süresi

$$J_1 = T \cdot 10^6 / (60 \cdot N \cdot A_c)$$

$$J_1 = 6.4619 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} / (60 \cdot 1 \cdot 6.25) = 0.17 \text{ cm/sn}$$

Sekil 2.6 dan  $J_1$  'ya karşılık gelen değer okunur.

$$\tau_p / \tau_1 = 0.9$$

$$\tau_p / 600 = 0.9$$

$$\tau_p = 596 \text{ sn} = 10 \text{ dk}$$

Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere yüzdürülecek parçaçıkların (38 mikron da)  $596 < \tau_p < 660$  sn lik bir flotasyonda kalma süresine sahip olacaktır.

### III.3.2. Laboratuvar Kolonunun Dizaynı

III.3.1. de elde edilen sonuçlar ışığında 2.5 cm lik bir kare kolon kesitinin yeterli olacağı anlaşılmış kolon boyu olarakta 135cm, 15 dakikalık flotasyon süresi için uygun bulunmuştur. Kolonun içinin görülebilmesi için fiberglass'tan imal edilmiştir. Sekil (3.1)

- Besleme Sekli :

Besleme sistemi olarak cevheri düzenli olarak karıştılabilmesi için laboratuvar tipi flotasyon makinesi kullanılmış buradan kolona pulp' ı basabilmek için ise otomobillerin süpürge pompasından faydalanılmıştır.

- Yıkama Suyu Sistemi :

Deneyin başlangıcında bir pisetten sıkılan su ile yıkama suyu sağlanılmak istenilmiş fakat suyun jet etkisi gösterip köpükleri parçalamasından dolayı bu sistemden vazgeçilip kolonun üstüne yerleştirilen bir haznedan elde edilen su ile duş şeklinde yıkama suyu sağlanılmıştır.

- Gaz Sistemi :

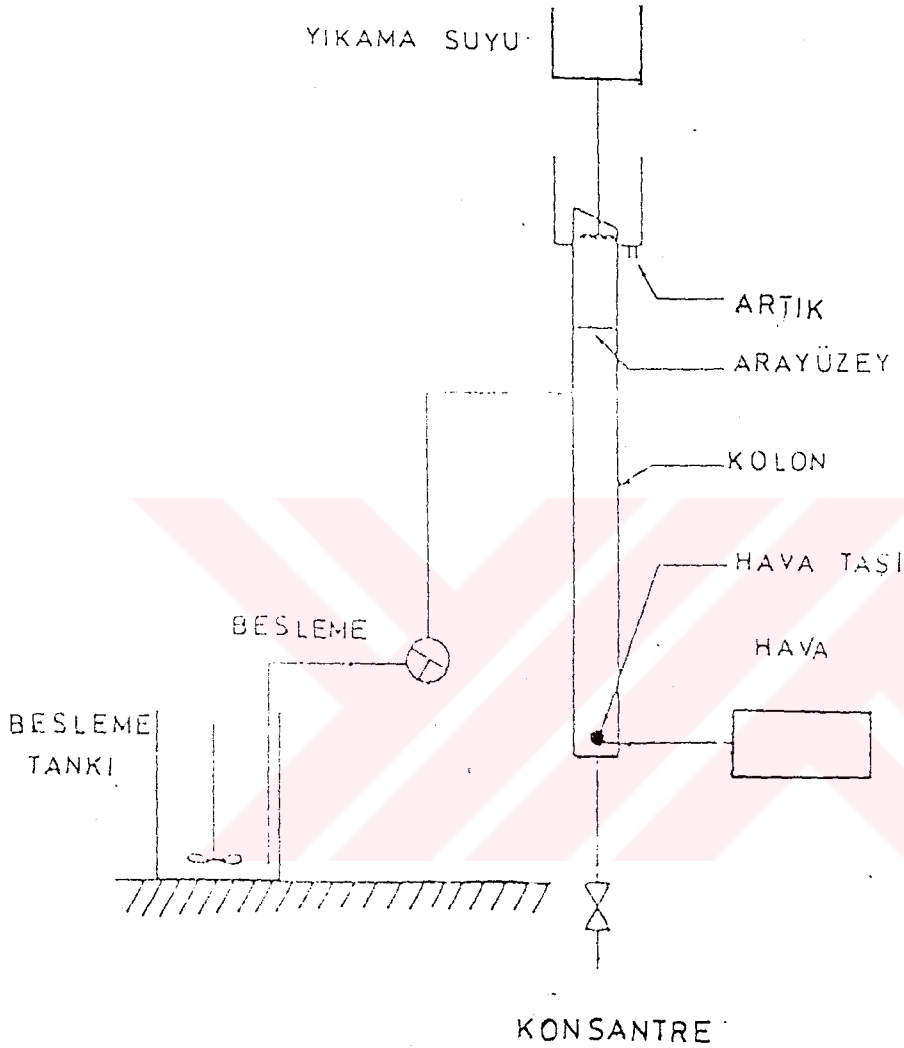
Laboratuvar kolonuna basınçlı havayı, bir akvaryum pompası kullanılarak sağlanılmıştır. Giren havadan kabarcık elde etmek için ise bir akvaryum taşı kullanılmıştır. Bunda dikkat edilecek husus oluşan hava kabarcıklarının aynı boyutta olmasının sağlanmasıdır.

- Atık Sistemi :

Kolonun altına yerleştirilmiş bir vana sistemi ile artığın (bu deneye de konsantre olmaktadır) akışı istediğimiz miktarda ayarlanabilmektedir.

- Kontrol :

Besleme bittikten sonra kolonun içersinde hiç bir malzeme kalmayınca kadar su pompalanır.



SEKİL 3.1 DENEYDE KULLANILAN LABORATUVAR KOLONU

#### III.4. Flotasyonla Zenginleştirme

Kalker ve fosfatlar polar tuz tipi mineraller grubuna dahil olduklarından, flotasyon karakterleri aynıdır. Bu yüzden flotasyon ile ayrılmaları güçlükler doğurmakta ve ince boyutlarda selektivite tamamen ortadan kalmaktadır. Bu minerallerin anionik kolektörlere (karboksil grubu) karşı duyarlılıkları fazladır. Yüzeylerindeki kimyasal aktivite yüksek olduğundan, kolektörün yüzeye ilişmesi kimyasal adsorpsiyon ile olmaktadır.

Kalker ile fosfatın ayrılması için ya kalker gangirini yada fosfatları yüzdürmek suretiyle flote edilebilir. Bundan da kalker gangirinin yüzdürülmesi asit, fosfatın yüzdürülmesi için ise alkali ortamlarda gerçekleştirilir. Yapılan çalışmalar esnasında fosfatı yüzdürebilmek mümkün olmadığından tüm çalışmalar esnasında ters flotasyon üzerinde durulmuştur.

### III.4.1. Fosfatın Bastırıldığı Ters Flotasyon Deneyleri

Fosfatın bastırılıp kalker gangirini yüzdürmeyi esas alan bu yöntemde asit ortam flotasyon deneyleri yapılmış pH kontrol reaktifi olarak fosfatın bastırıcı etkisinden dolayı fosforik asit kullanılmıştır.

Fosforik asitin fosfatı bastırıcı etkisi şu şekilde olmaktadır.

Pulp içerisinde bulunan fosfat tanelerinin kırık yüzeylerinde (kristal latisinin parçalanması sonucunda),  $(PO_4)^{-3}$  ve  $Ca^{+2}$  iyonları mevcuttur. Pulp içersine fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ilave edildiğinde, fosfat tanelerinin yüzeyindeki Ca iyonları disosiyasyon olan fosforik asitin  $(PO_4)^{-3}$  iyonu ile birleşerek kalsiyum fosfat meydana getirir.



Böylece tane yüzeyindeki negatif iyon miktarı  $(PO_4)^{-3}$  fazlası yüzünden artmakta (çünkü fosforik asitin  $PO_4^{3-}$  u ile birleşen  $Ca^{+2}$  elektrik yükünün kaybetmektedir) ve fosfat tanelerinin yüzey işaretleri negatif olmaktadır.

Kalker flotasyonunda kullanılan anyonik kollektörler, negatif işaretli fosfat yüzeylerini kapladıklarından, fosfat tanelerinin yüzmelerini önlemektedir.

Fosfatın ters flotasyon denemeleri sırasında çeşitli faktörlerin flotasyona tesirleri denenmiştir.

- Uygun kollektörün seçimi
- Kollektör sarfiyatının tespiti
- pH değeri
- Pulpta katı oranı

#### III.4.1.1. Uygun Anyonik Kollektörün Seçimi İçin Yapılan Deneyler

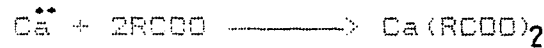
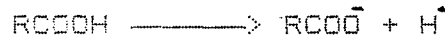
Kalker flotasyonunda karboksil grubu kollektör reaktifleri kullanılmaktadır. Bunların genel formülü  $RCOOX$  şeklindedir.

- R : Bir hidrokarbon kökü
- X : Hidrojen, sodyum ve potasyum



Bu gruba dahil kollektörler, organik asitler (yağ asitleri) ve bunların tuzlarıdır. Karboksilik asitler kalkere kimyasal adsorpsiyon ile etki etmekte ve kalker yüzeyini hidrofobik yapmaktadır. Bu olayı şöyle açıklanabilir.

Pulp içerisinde kırılmış kalker tanelerinin yüzeyinde  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları mevcuttur. Pulp içerisindeki karboksilik asit ilave edildiğinde, bunun dissosiyonu sonucu ayrılan karbositat grubu ( $\text{RCOO}^-$ ), kalker yüzeyindeki  $\text{Ca}^{2+}$  ile reaksiyon yapıp kalsiyum karbositat meydana gelmektedir. Bunun sonucu olarak kalsiyum karbositat tabakası ile kaplanan tane suda ıslanmaz hale gelmekte ve köpüğe yapışarak yüzmektedir. Reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



Kollektör olarak karboksilik asitin bir sabununu kullanılıyorsa, ilk önce bu tuz suda hidrolize uğrayıp karboksilik asit vermekte bu ise, yukarıdaki şekilde dissosiyasyon olarak, kalsiyum ile reaksiyon yapmaktadır.

Bu deney serisinde kollektör aşağıdaki reaktifler kullanılmıştır.

Yağ asit	: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	2 kg/ton
Na-oleat	: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	2 kg/ton

Tüm deney süresi boyunca kollektör 2 kademede verilmiş ve her kademe sonunda 5 dk kıvamlanmıştır.

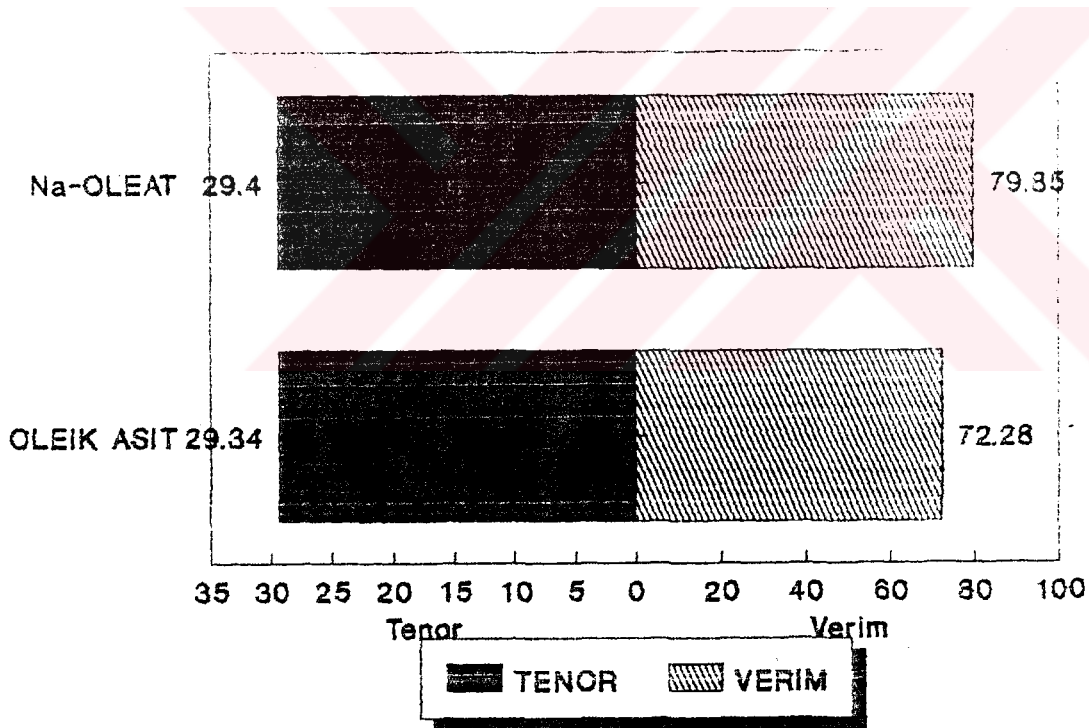
Deney koşulları;

Kollektör miktarı	: 2 kg/ton
Fosforik asit	: 73.44 kg/ton
pH	: 4.8
Pulp katı oranı	: % 12.5
Kıvamlama zamanı	: 5+5+5 dk
Flotasyon süresi	: 15 dk

Çizelge 3.3'teki sonuçlar incelendiğinde en iyi sonucun Na-oleat ile gerçekleştirildiği gözlenmiştir.

CİZELGE 3.3 Kalker Flotasyonuna En Uygun Kolektörün Tespiti İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

		% N	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N*P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% R
Na-oleat	K	73.17	29.40	2152.00	79.85
	A	26.81	20.15	543.00	20.15
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
Oleik asit	K	66.40	29.34	1948.18	72.28
	A	33.60	22.23	746.82	27.72
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00



SEKİL 3.2 Fosfat Konsantresindeki % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve % Verimin Kolektör'e Göre Değişimi

### III.4.1.2. Kollektör (Na-oleat) Miktarının Tespiti

Değişik miktarlarda Na-oleat kullanılarak yapılan deneyler de aşağıdaki koşullar sabit tutulmuştur.

Deney Koşulları :

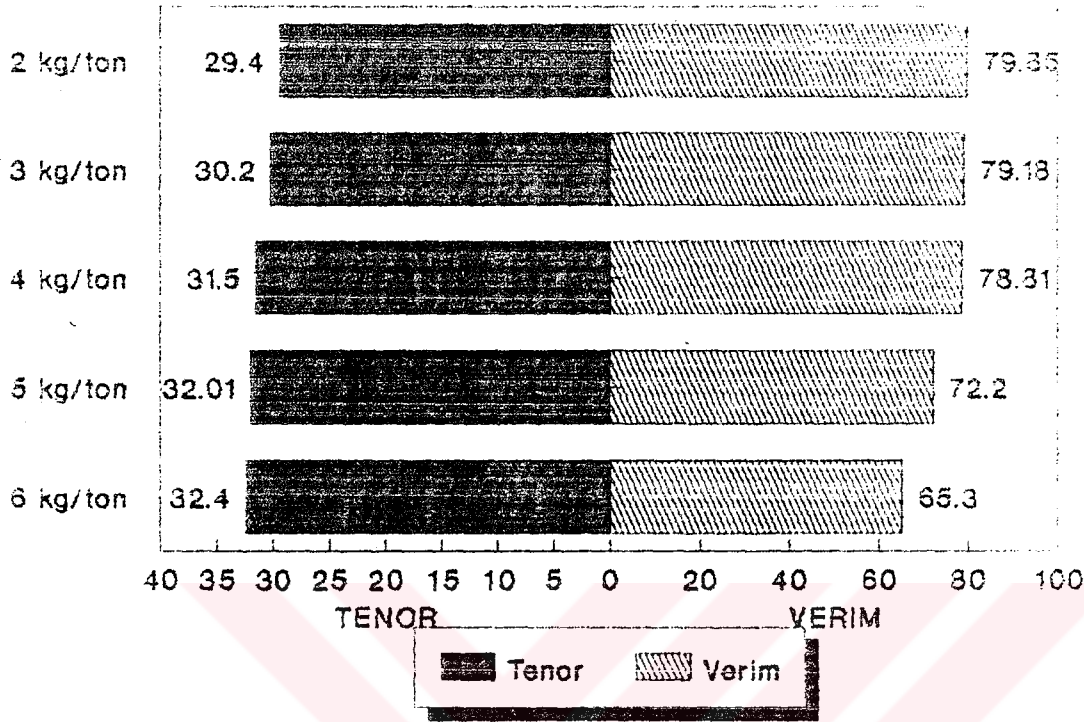
Fosforik asit	: 73..44 kg/ton
pH	: 4.8
Fülp katı oranı	: % 12.5
Kıvamlaşma zamanı	: 5+5+5 dk
Flotasyon süresi	: 15 dk

Bu seri deneylerde, Çizelge 3.4 ve Şekil 3.3 te verilen sonuçları gözlediğimizde %  $F_{2O5}$  artışının Na-oleat ile doğrusal olarak arttığı ancak verimin 4 kg/ton 'a kadar yavaş 4 kg/ton dan sonra hızla düştüğü gözlenmiştir.

Bu sonuçlar göz önüne alındığında en iyi sonucun 4 kg/ton Na-oleat ile gerçekleştirildiği gözlenmiştir.

**ÇİZELGE 3.4 Na-oleat Sarfiyatının Flotasyon 'a Tesirinin İncelemek İçin Yapılan Deneyler**

Na-oleat kg/t		% N	% $F_{2O5}$	$N * F_{2O5}$	% R
2 kg/ton	K	73.19	29.40	2152.00	79.85
	A	26.81	20.15	543.00	20.15
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
3 kg/ton	K	70.66	30.20	2134.00	79.18
	A	33.60	19.12	561.00	20.83
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
4 kg/ton	K	67.42	31.50	2124.00	78.81
	A	32.58	17.52	571.00	21.19
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
5 kg/ton	K	60.79	32.01	1946.00	72.20
	A	39.21	19.10	749.00	27.80
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
6 kg/ton	K	54.32	32.40	1760.00	65.30
	A	45.68	20.46	935.00	34.70
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00



SEKİL 3.3 Fosfat Konsantresindeki %  $P_2O_5$  Tenör ve Verimin Na-oleat Miktarına Göre Değişimi

#### III.4.1.3. PH Değerinin Flotasyona Tesirini İncelemek İçin Yapılan Deneyler

PH değeri ve fosforik asit miktarı dışındaki aşağıdaki koşullar sabit tutulmuştur.

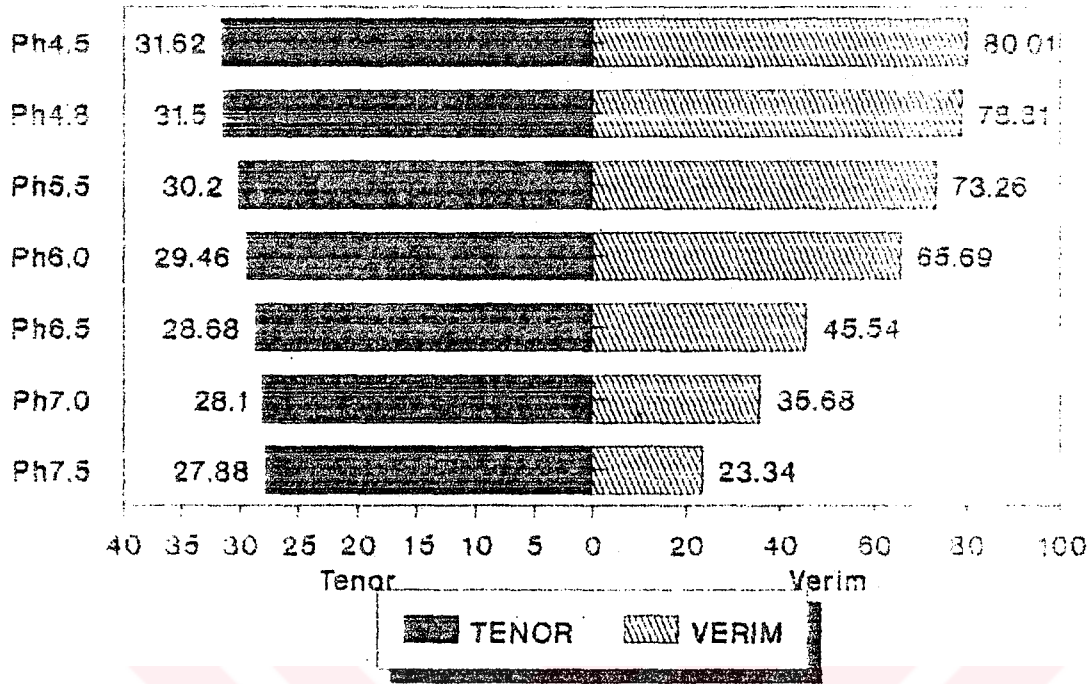
Deney Koşulları;

Na-oleat sarfiyatı : 4 kg/ton  
 Kivamlama zamanı : 5+5+5 dk  
 Pulp katı oranı : % 12.5  
 Flotasyon zamanı : 15 dk

En iyi sonuç pH 4.5 te deney selektivite bakımından en iyi sonucu vermiştir. Ancak fosforik asit sarfiyatının çok yüksek olması vade pH 4.8 de iyi bir netice alındığından dolayı bundan sonraki denemelerde pH 4.8 baz alınmıştır. Ortama hızlı bir kalker gözünmesi olduğundan pH 4.5 'in altına inilememiştir. Alkali ortamlarda hem tenörün hemde verimin düştüğü gözlenmiştir.

CİZELGE 3.5 PH Degerinin Flotasyona Tesirini Incelemek İçin Yapılan Deneyler

Fosforik Asit		% N	% F <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N*F <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% R
pH 4.5 135.60 k/t	K	68.20	31.62	2156.48	80.01
	A	31.80	16.93	538.52	19.99
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
pH 4.8 73.44 k/t	K	67.42	31.50	2124.00	78.81
	A	32.58	17.52	571.00	21.19
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
pH 5.5 27.20 k/t	K	65.38	30.20	1974.48	73.26
	A	34.68	20.77	720.52	26.73
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
pH 6.0 10.88 k/t	K	60.10	29.46	1770.54	65.69
	A	39.90	23.16	924.46	34.31
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
pH 6.5 3.4 k/t	K	42.80	28.68	1227.50	45.84
	A	57.20	25.65	1467.50	54.16
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
pH 7.0 1.36 k/t	K	34.23	28.10	961.80	35.68
	A	65.77	26.35	1773.20	64.32
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
pH 7.5 -	K	22.56	27.68	628.97	23.34
	A	77.44	26.67	2066.03	76.66
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00



SEKİL 3.4. Fosfat Konsantresindeki %  $P_2O_5$  Tenör ve Verimin pH Değerine Göre Değişimi

#### III.4.1.4. Pulpta Katı Oranının Flotasyona Tesirini İncelemek İçin Yapılan Deneyler

Deney sırasında çeşitli pulp yoğunlukları denenirken aşağıdaki koşullar sabit tutulmuştur.

#### Deney Koşulları;

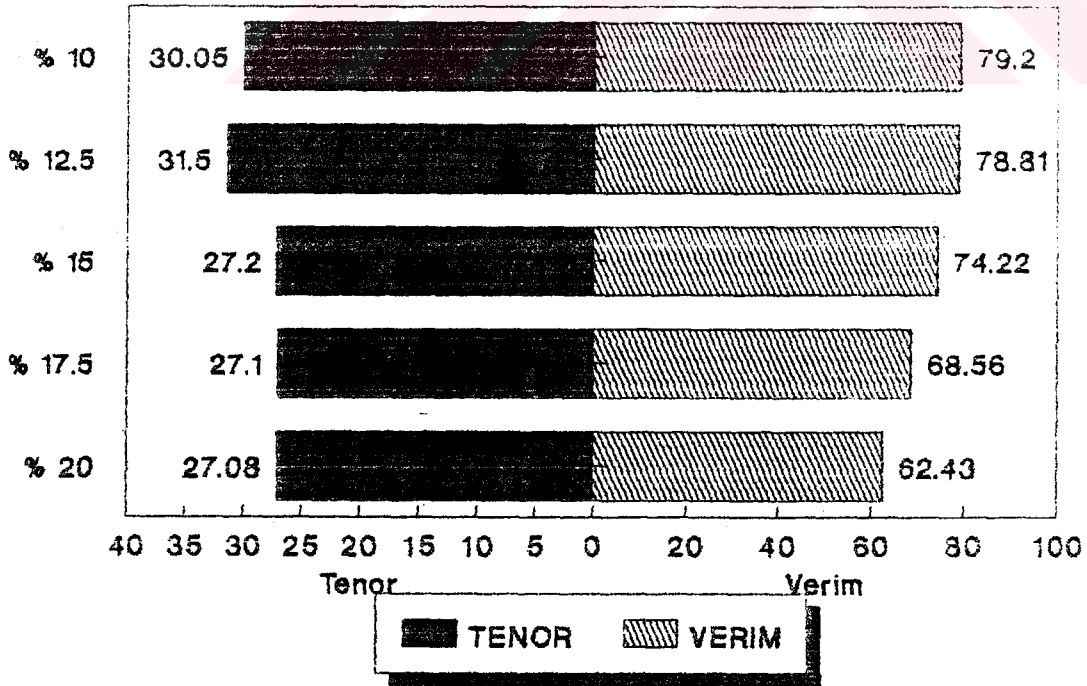
Na-oleat sarfiyatı : 4 kg/ton  
 pH : 4.8  
 Fosforik asit : 73.44 kg/ton  
 Kivamlama zamanı : 5+5+5 dk.  
 Flotasyon zamanı : 15 dk.

Çizelge 3.4 ve Sekil 3.6 da verilen deney sonuçları gözlemlendiğinde pulp oranı arttıkça %  $P_2O_5$  ve Verimin düştüğü gözlemlenmiştir. En iyi sonuç % 12.5 katıda elde edilmiştir.



CİZELGE 3.6 Pulp ta Katı Oranının Tespiti İçin Yapılan Deneş Sonuçları

Pulp Oranı		% N	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% R
% 10 katı	K	71.03	30.05	2134.45	79.20
	A	28.97	19.34	560.55	20.80
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
% 12.5 katı	K	67.42	31.50	2124.00	78.91
	A	32.58	17.52	571.00	21.19
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
% 15 katı	K	73.53	27.20	2000.23	74.22
	A	26.47	26.24	694.77	25.78
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
% 17.5 katı	K	68.18	27.10	1847.69	68.56
	A	31.82	26.62	847.31	31.44
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
% 20 katı	K	62.13	27.08	1682.48	62.43
	A	37.82	26.73	1012.52	37.57
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00



SEKIL 3.5 Fosfat konsantresindeki % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve % Verimin Pulp Oranına Göre Değişimi



### III.4.1.5. En İyi Sonucun Alındığı Kolon Flotasyonu Deneyi ile Selül Flotasyonunun Karşılaştırılması

En iyi sonucun alındığı kolon flotasyonunun deneyindeki koşullar aynen selül flotasyonuna uygulanmıştır.

#### Deney Koşulları:

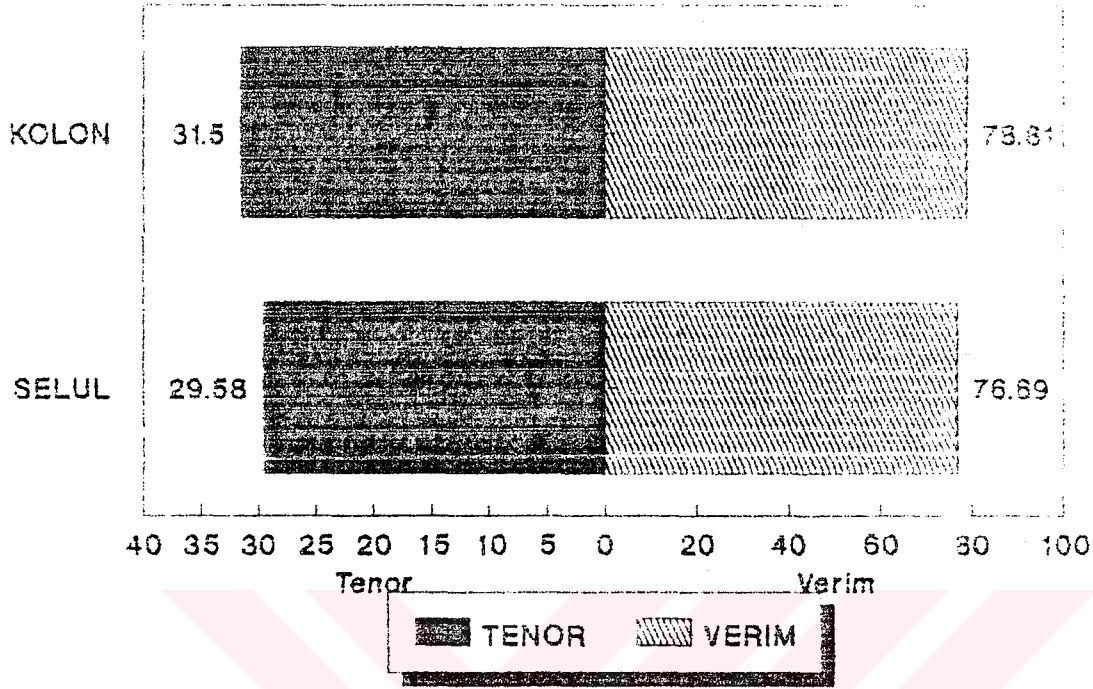
Na-oleat sarfiyatı	: 4 kg/ton
pH	: 4.8
Fosforik asit	: 73.44 kg/ton
Pulp katı oranı	: % 12.5
Kivamlama zamanı	: 5+5+5 dk
Flotasyon zamanı	: Kolon flotasyonu için (15 dk) Selül flotasyonu için (5 dk)

Cizelge 3.7 ve Şekil 3.6 dan da anlaşılacağı üzere kolon flotasyonu selül flotasyonundan gerek %  $F_2O_5$  gerekse Randıman açısından daha avantajlıdır. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir.

Kolon boyunun selül boyuna oranla çok daha uzun olması sebebiyle flotasyon süresi artmakta, parçacığın transferinin uzamasından dolayı köpüğe fiziksel olarak bağlanmış olan hidrofilik parçacıklar üst zonalara transferleri sırasında yavaşlığının artmasından dolayı ya kendiliklerinden kurtulmakta ya da yukarıdan pozitif bias olarak verilen yıkama suyunun etkisi ile kurtulmaktadır. Bu da hem tandra hemde ran dimanda oldukça fazla artış sağlamaktadır.

**CİZELGE 3.7 Kolon Flotasyonu ile Selül Flotasyonunu Gösterir Deney Sonuçları**

		% N	% $F_2O_5$	N* $F_2O_5$	% R
Kolon ft.	K	67.42	31.50	2124.00	78.81
	A	32.58	17.52	571.00	21.19
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00
Selül ft.	K	69.88	29.58	2067.00	76.69
	A	30.12	20.85	628.00	23.30
	B	100.00	26.95	2695.00	100.00



SEKİL 3.6 Fosfat Konsantresindeki %  $P_2O_5$  ve Verimin Kolon Flot. ve Selül Flot. 'a Göre Değişimi

#### III.4.2. En İyi Sonucunun Sağlandığı Deney Koşulları ve Kimyasal Analiz Sonuçları

Deney koşulları:

Na-oleat sarfiyatı	: 4 kg/ton
pH	: 4.8
Fosforik asit	: 73.44 kg/ton
Pulp katı oranı	: % 12.5
Kıvamlama zamanı	: 5+5+5 dk
Flotasyon zamanı	: 15 dk

CİZELGE 3.8 Kimyasal Analiz Sonuçları

$F_2O_5$	31.50
$SiO_2$	7.90
$CaO$	40.17
$Al_2O_3$	0.96
$Fe_2O_3$	1.92
$MgO$	1.83
Ates Kaybı	21.44

### III.5 SONUÇLAR

- 1-) % 26.95  $P_2O_5$  içeren kalker çimentolu Marıdağ fosfat şlamının fosfat minerali dahlit ve kollafanit olup, gang kalsiyum karbonattır.
- 2-) Yapılan tane boyu analizlerinde şlamın tane boyunun -400 mesh'in (38 mikron) altında ve tanelerin serbestleşmiş olduğu saptanmıştır.
- 3-) Kalkerin yüzdürülüp, fosfatın bastırıldığı flotasyon deneylerinde fosfatı bastırıcı özelliğinden dolayı pH ayarlayıcı olarak fosforik asit ve toplayıcı olarak Na-oleat kullanılmış ve bu deneylerde % 78.81 verim ve % 31.50  $P_2O_5$  lik bir konsantrane elde edilmiştir.
- 4-) Kolon flotasyonu koşullarında elde edilen sonuçlar selül flotasyonu-nunda denenmiş ancak % 76.69 verim ve %29.58 lik bir konsantrane üretilmiştir. Bu sonuçlardan anlaşıldığı üzere kolon flotasyonu daha avantajlıdır.
- 5-) Tane boyutunun çok düşük olması yüzey alanını artırdığından reaktif tüketimi fazla olmaktadır.
- 6-) Elde edilen konsatranın fosforik asit üretimi için kabul edilebilir bir değerdedir.

## KAYNAKLARIN DİZİNİ

- Akar, A., 1983, Fosfat zenginleştirilmesi, Ders notları, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 50.s.
- Bozkurt, R., 1986, Endüstriyel hammaddeler, Ders notları, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 57-73.s.
- Çözert, M.T., 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, 1-319.p.
- Fuerstenau, D.W., 1962, Froth flotation 50 th Anniversary Volume, A.I.M.E., Newyork, 1-666.s.
- 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 madencilğine toplu bakış, Madencilik TMMOB, TMO yayın organı, 8-122.s.
- Notholt, A.J.B. ve Higley, D.E., 1985, World phosphate resources, With particular reference to potential low-grade ores, institution of mining and metallurgy, A125-A131.p.
- Onal, G., 1970, Mazıdağ fosfat cevherlerinin petrografik etüdü ve zenginleştirilmesi, doktora tezi, i.T.U., İstanbul
- Rule, A.R., Kirby, D.E., Dahlin, D.C., January 1978, Recent Advances in beneficiation of western phosphates, mining engineers, 37-40.p.
- Yener, L., 1981, Güneydogu Anadolu fosfatları değerlendirme çalışmaları uygulamalar-politikalar, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 7.kongresi, TMMOB MMO Yayın Organı, 187-212.s.
- Yianatos, J.B. Espinosa-Gomez, R. ve Finch, J.A., 1988, Column flotation manual, Mc Gill University, Montreal, Canada.

Ek 1.

a-) Yaklaşık kabarcık yüzey alanı oranı :  $J_s, \text{cm}^2/\text{sn}/\text{cm}^2$

$$V_b = \text{Kürenin hacmi} = \frac{\pi d_b^3}{6} \text{ cm}^3$$

$$S_b = \text{Kürenin yüzey alanı} = \pi d_b^2 \text{ cm}^2$$

$N_b$  = Birim kesitteki birim zamandaki kabarcık sayısı,  
kabarcık/sn/cm<sup>2</sup>

$J_g$  = Yaklaşık hava akış oranı cm/sn

$$N_b = \frac{J_g [\text{cm}^3/\text{sn}/\text{cm}^2]}{V_b [\text{cm}^3/\text{kabarcık}]}$$

Buradan,

$$J_s = \frac{J_g S_b}{V_b} = \frac{6 J_g \pi d_b^2}{\pi d_b^3}$$

$$J_s = \frac{6 J_g}{d_b} \text{ cm}^2/\text{sn}/\text{cm}^2$$

Şekil 2.2. de  $d_b$  parametresine göre  $J_s$  ye karşın  $J_g$  çıkartılır.

b-) Her gram katı için gerekli kabarcık yüzey alanı,  $S_r, \text{cm}^2/\text{g}$

Kabuller : Her kabarcık  $d_p$  kadar kabarcık yüzeyine ihtiyaç duyar ve kabarcıkların tamamı iyice yüklenmiştir.

$$N_p = \text{Her gramdaki parçacık sayısı} = \frac{6 [\text{parçacık}/\text{cm}^3]}{\pi d_p^3 q_p [\text{gr}/\text{cm}^3]}$$

$$S_r = \text{Her gram için yüzey} = N_p d_p = \frac{\delta c_p^2}{\pi d_p^3 q_p}$$

Buradan,

$$S_r = \frac{\delta}{\pi d_p q_p}$$

Şekil 2.3 te parametrelerine göre  $d_p$  ya karşı  $S_r$  yi göstermektedir.

c-) Yaklaşık, yüzdürülmüş, parçacık oranı,  $J_{pf}$ , g/h/cm

Kabuller : Köpük üzerinde her parçacık iki parçacık tarafından paylaşılır. Efektif yüzey alanı  $J_{se}$  şu şekilde hesaplanır.

$$J_{se} = 0.5 J_s$$

ve

$$J_{pf} = \frac{3600 J_{se}}{S_r}$$

## EK II

$A_c$	=	Kolon kesiti, cm
$B$	=	Bias (tere akıntı) hacimsel akış oranı, cm/dk
$BR$	=	Bias oranı
$db$	=	Hava kabarcık çapı, cm
$db$	=	Hava kabarcık çapı, köpüğün üst noktasındaki, cm
$d_{80}$	=	% 80 'inin geçtiği boyut, mikron
$d_p$	=	Parçacık çapı
$F$	=	Besleme (pulp) hacimsel akış oranı, m/dk
$H$	=	Toplam kolon yüksekliği, m
$J_b$	=	Yaklaşık bias akış oranı, cm/sn/cm
$J_c$	=	Yaklaşık konsantre akış oranı, cm/sn/cm
$J_e$	=	Köpük zonundaki yaklaşık sıvı hızı, cm/sn/cm
$J_g$	=	Yaklaşık hava akış oranı, cm/sn/cm
$J_g$	=	Köpüğün üst noktasındaki, yaklaşık hava akış oranı cm/s
$J_p$	=	Yaklaşık yüzdürülmüş parçacık akış oranı, gr/h/cm
$J_s$	=	Yaklaşık kabarcık yüzey alanı oranı cm/sn/cm
$J_{se}$	=	Elde edilen efektif yüzey alanı oranı, cm/sn/cm
$J_w$	=	Yaklaşık yıkama suyu akış oranı, cm/sn/cm
$L$	=	Hava giriş seviyesi ve ara yüzey arasındaki mesafe, m
$P_c$	=	Konsantre köpük seviyesindeki (atmosferik) basınç, kPa
$S_r$	=	Her gram katı için gerekli hava kabarcık yüzey alanı
$U_p$	=	Parçacık gökme hızı, cm/sn
$T$	=	Artık hacimsel akış oranı, m/dk
$W$	=	Konsantredeki katının kütleel (gravimetrik) akış oranı
$E_c$	=	Kolonun üst noktasında tutulan konsantre fraksiyonu
$E_g$	=	Tutulan gaz fraksiyonu
$\tau_s$	=	Sıvının flotasyonda kalma süresi, dk
$\tau_p$	=	Parçacığın flotasyonda kalma süresi, dk
$\rho_p$	=	Parçacık yoğunluğu, gr/cm