

SULU ORTAMDA SO₂ GAZI İLE FOSFAT KAYASINDAKİ KALSİTİN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Ahmet YARTAŞI¹, Yüksel ABALI^{2*}, Hakan TEMUR¹ ve M. Muhtar KOCAKERİM¹

¹Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Bölümü 25240 ERZURUM

²Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 45030 MANİSA

Özet : Yapılan bu çalışmada fosfat kayasında bulunan karbonatlı minerallerin sulu ortamda SO₂ gazı ile çözünme kinetiği incelenmiştir. Çözündürme işlemlerinde reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, tanecik boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının artmasıyla katı/sıvı oranı ve tanecik boyutunun küçülmesi ile çözünme oranı artmıştır. Çözünme reaksiyonunun homojen 1. mertebe olduğu ve aktivasyon enerjisinin 21,70 kJ.mol⁻¹ olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosfat kayası, Kalsit, Çözünme kinetiği, SO₂ gazı.

DISSOLUTION KINETICS of THE CALCITE MINERAL CONTENT of PHOSPHATE ORES USING SO₂ GAS in AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract : In this study, the dissolution kinetics of the calcite minerals of phosphate rock with SO₂ gas in aqueous media were investigated. The effect of reaction temperature, solid-to-liquid ratio, particle size and stirring speed on the dissolution process was determined. It was observed that the dissolution of calcite minerals increased with increasing reaction temperature and stirring speed and with decreasing particle size and solid-to-liquid ratio. It was determined that the dissolution process is controlled by pseudo homogeneous first-order reaction model and Activation energy for the reaction was calculated to be 21.70 kJ.mol⁻¹.

Keywords: Phosphate rock, Calcite, Dissolution kinetics, SO₂ gas.

Geliş Tarihi: 03.04.2006

Kabul Tarihi: 08.05.2006

* Sorumlu yazar

yuksel.abali@bayar.edu.tr

1.GİRİŞ

Yer kabuğundaki belli başlı primer fosfat minerali, mağmatik kayalarda bulunan apatit olup bu mineral yapısındaki flor, klor, karbonat veya hidroksit içeriğine göre isimlendirilir:

<u>Mineral adı</u>	<u>Formülü</u>
Florapatit	$\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Klorapatit	$\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Karbonat apatit	$\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Hidroksi apatit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Ekonomik olarak işletilen fosfat kayası yataklarında genellikle yukarıda verilen mineral türlerinden bir veya birkaçı birlikte bulunur.

Fosfat cevherleri P_2O_5 tenörlerine göre 3 gruba ayrılır:

- Düşük tenörlü cevherler : P_2O_5 miktarı % 12-16
- Orta tenörlü cevherler : P_2O_5 miktarı % 17-25
- Yüksek tenörlü cevherler : P_2O_5 miktarı % 26-34

Yaş Proses'le fosforik asit üreten fabrikalarda kullanılan fosfat cevherinin P_2O_5 içeriğinin en az % 26'dan fazla, CO_2 miktarının % 1,5'tan, flor miktarının % 4,5'tan, klor miktarının % 0,006'dan, demir ve alüminyum miktarının ise % 1,5'tan az olması istenir.

Modern tarım dünyanın artan nüfusunun besin ihtiyacını karşılayabilmek için daha çok ürün alınmasını amaçlamakta ve bunun için de gübre kullanılması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak gübre tüketimi ve dolayısıyla fosforlu gübre tüketimi her geçen yıl artmaktadır. Günümüzde dünya fosfat kayası üretiminin %80-85'i gübre sanayiinde, %10'u kimya sanayiinde, %5-10'u diğer amaçlar için kullanılmaktadır [1].

Dünya fosfat kayası rezervleri 74-192 milyar ton arasında değişmektedir. Dünyanın en

büyük fosfat kayası rezervlerine sahip ülkesi Fas olup, bu cevher Fas'ın başlıca zenginlik kaynağıdır. A.B.D , Fas'tan sonra dünyanın bilinen en büyük fosfat cevheri yataklarına sahip ülkesi olup cevherlerinin tenörü % 29-35 P_2O_5 'tir.

Türkiye'de ekonomik olarak işletilmesi mümkün olabilecek fosfat yataklarının tümü Mardin-Mazıdağı, Aşağı Fırat ve Bitlis-Bingöl Bölgesinde bulunmaktadır. 242 milyon ton olan görünür rezervin 177 milyon tonunu düşük tenörlü (% 11 P_2O_5), geri kalanını da orta tenörlü (% 18 P_2O_5) yataklar oluşturmaktadır [2].

Türkiye'nin petrol ve demirden sonra dışarıya en çok döviz ödediği maddelerin başında yapay kimyasal gübreler ve gübre hammaddeleri gelmektedir. Bunlar içinde ise fosfat kayası ve fosfatlı gübrelere ödenen döviz büyük miktarlar arz etmektedir. Bu sebeple mevcut fosfat kayası yataklarının değerlendirilip işletmeye açılmasında büyük yararlar ve zorunluluklar vardır [1,3].

Günümüzde fosforlu gübrelerin önemi dolayısıyla fosfat kayalarının değerlendirilmesi birçok araştırmanın konusu olmuştur:

Sulc and Hegner (1982), SO_2 gazı kullanarak düşük tenörlü fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesini inceleyerek birçok doğal alkali karbonatları uzaklaştırmayı başarmışlar ve bu cevheri zengin fosfat cevheri haline getirmek için normal metotlar kullanılabileceğini belirtmişlerdir [4].

Enüstün (1972), kalkerli fosfat cevherlerinin elektron mikroskobu ile mikro yapısını ve değişik koşullarda sitratta çözünürlüğünü inceleyerek, fiziksel zenginleştirmede karşılaşılan güçlükleri açıklamıştır. Kalkeri pH 4.7'de çözerek uzaklaştırmakla sitrat çözünürlüğünün arttığı ve üç değerlikli kationlar mevcudiyetinde bu artışın daha fazla olduğunu göstermiştir [5].

Düşük tenörlü fosfat kayalarındaki karbonat minerallerinin, seyreltik asetik asit çözeltisi kullanılarak, çözülüp uzaklaştırılması ve bu şekilde fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi konusunda bir çok çalışma yapılmıştır [6-9].

Su, SO₂ ve karbonil bileşikleri kullanarak fosfat kayalarından dikalsiyum fosfatın üretimi ile ilgili yapılan patentli bir çalışmada [10], bu dönüşüm ile ilgili gerekli teorik minimum SO₂ miktarının sabit olup, 1 mol SO₂ / 1 mol P₂O₅ olduğu belirtilmiştir.

Direkt fosforik asit üretimini sağlayan patentli bir çalışmada [11] ise, kırılmış fosfat kayaları bir çamur oluşturmak üzere seyreltik H₃PO₄ ile reaksiyona sokulmuştur. Çamur daha sonra mono kalsiyum fosfat oluşturmak üzere ısıtılmış ve daha sonra ortamdaki kalsiyumu çöktürmek amacıyla çamura oksalik asit ilave edilmiştir. Böylece kalsiyumun, kalsiyum oksalat halinde çökerek ayrıldığı ve geriye kalan sıvıdan H₃PO₄'in normal yöntemlerle elde edilebileceği rapor edilmiştir.

Fosfat kayasının sulu ortamda Cl₂ gazında [12], SO₂ gazında [13], Cl₂ -SO₂ gaz karışımında [14], fosforik asitte [15], sülfürik asitte [16,17], hidroklorik asitte [18,19], nitrik asitte [20,21] ve amonyum bi sülfatta [22] çözüldürülerek fosforik asit ve gübre üretimleri incelenmiştir.

Bu çalışmada ise, fosfat kayası sulu ortamda SO₂ gazı ile çözüldürülerek karbonat apatit yapısındaki cevherden öncelikle karbonat mineralleri çözeltilmeye alınmış daha sonra cevherin yapısındaki diğer kalsiyum iyonları çözeltilmeye alınarak, kağıt sanayinde lignini çözmek için kullanılan kalsiyum bisülfid ve gübre olarak kullanılan mono kalsiyum ve di kalsiyum fosfat elde edilmiştir. Sunulan bu çalışmanın amacı ülkemizin en önemli fosfat yataklarını oluşturan Mardin-Mazıdağı fosfat yataklarından fosfat bileşikleri ve fosfat gübreleri üretimine esas olacak kinetik bilgilerin elde edilmesidir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

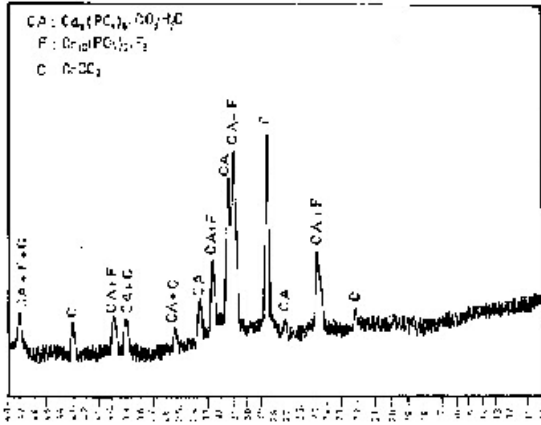
Araştırmada kullanılan fosfat cevheri Mardin-Mazıdağı (Şemikan) fosfat yataklarından temin edilmiştir. Cevher görünür safsızlıklardan elle iyice temizlendikten sonra, bir çeneli kırıcıda kırılmış ve bilyalı değirmende tanecikler küresel olacak şekilde öğütülmüştür. Daha sonra ASTM standart eleklerle -12+14, -16+18, -20+25 ve -30+35 mesh'lik fraksiyonlara ayrılmıştır. Cevher örneği yaş metoda göre [22] analiz edilmiş olup analiz sonuçları Tablo 2.1'de verilmiştir. Ayrıca cevherin X-Ray Difraktogramından karbonat apatit, flor apatit ve kalsit içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.1). Denemelerde kullanılan SO₂ gazı Yalova'daki AKKİM tesislerinden tüp halinde temin edilmiştir.

Tablo 2.1. Çalışmada Kullanılan Fosfat Kayasının Kimyasal Bileşimi

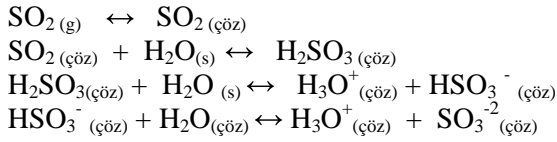
Bileşen	% (Ağırlıkça)
P ₂ O ₅	24.560
CaO	55.040
SiO ₂	1.700
SO ₃	1.005
Al ₂ O ₃	0.500
MgO	0.690
Fe ₂ O ₃	1.090
Nem	1.090
Kızdırma Kaybı	14.300
Diğerleri	0.025

2.2. Kükürt Dioksit (SO₂) Gazının Genel Özellikleri

Kükürt dioksit; renksiz, keskin kokulu havadan ağır bir gazdır. Suda çözüldüğü zaman aşağıdaki denge reaksiyonları meydana gelir:

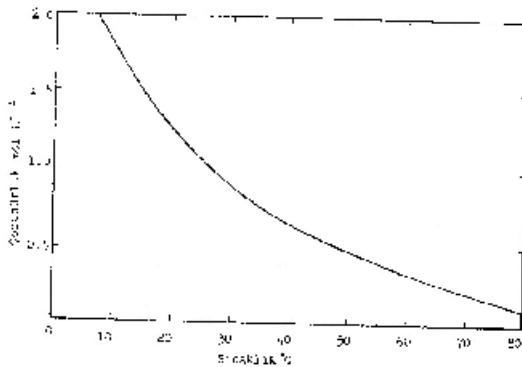


Şekil 2.1. Araştırmada kullanılan fosfat kayasının X-ışınları difraktoğramı



Kükürt dioksitin sudaki çözünmesi ile oluşan sülfüroz asitin 25 °C'deki asit sabitleri $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$ ve $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7}$ 'dir. Kükürt dioksitin sudaki çözünürlüğü diğer gazlara göre yüksektir ve sıcaklık arttıkça azalır. Erzurum şartlarında SO_2 'nin sudaki çözünürlüğü Şekil 2.2'de görülmektedir [24].

Kükürt dioksit, sudaki çözünürlüğünün yüksek olması ve çözeltisinin asidik özellik göstermesi nedeniyle, kimya endüstrisinde mineraller için liçing maddesi olarak geniş şekilde uygulama alanı bulmuştur [25].



Şekil 2.2. SO_2 'nin sudaki çözünürlüğü (P= 610 mmHg)

2.3. Çözme İşlemlerinin Yapılışı

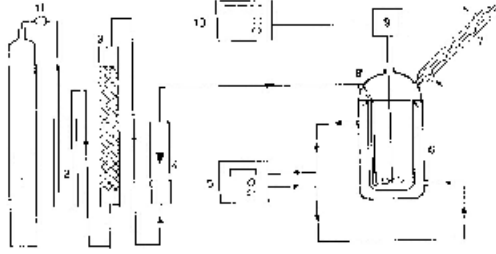
Çözme işlemleri 250 mL'lik termostatik reaksiyon kabında ve atmosfer basıncında yapılmış olup, çözme işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 2.3'te verilmiştir. Reaksiyon kabına her defasında 100 mL. saf su konulup içinden, çalışılan reaksiyon sıcaklığında kükürt dioksit gazı geçirilmiştir. Kükürt dioksit gazı ile doyurulduktan sonra reaksiyon kabına belirli oranda numune ilave edilip, istenilen süre boyunca kap muhtevası belirli bir hızda mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözme işlemi sonunda kap muhtevasından bir miktar alınıp süzülüş ve süzüntüden kompleksometrik yöntemle Ca^{+2} tayini yapılmıştır [23].

2.4. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

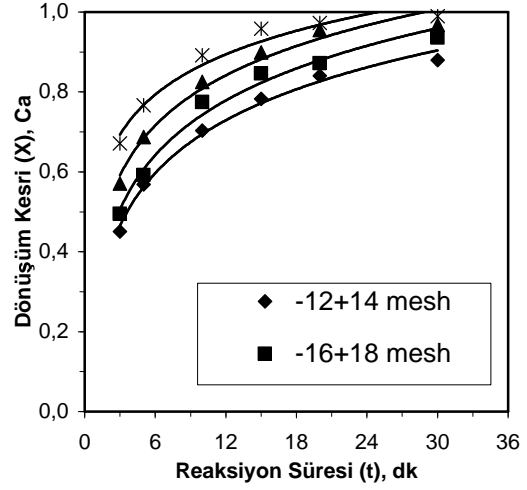
Çözme işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen parametre değerleri Tablo 2.2'de verilmiş olup, bu parametreler 3-30 dk. Arasında değişen reaksiyon sürelerinde yapılan denemelerle incelenmiştir.

Tablo 2.2. Çözme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Parametreler	Seçilen Parametre Değerleri
Tane Boyutu (Mesh)	-12+14;-16+18; -20+25;-30+35
Karıştırma Hızı (Devir/dk.)	300, 500, 700, 900
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	5, 10, 15, 20, 25, 30
Katı / Sıvı Oranı (g./mL.)	1.5/100, 3/1000, 6/100, 10/100



Şekil 2.3. Çözme işlemlerinin yapıldığı düzenek
1. SO₂ tüpü 2. Nem tutucu 3. Dolgulu kolon 4. Flovmetre
5. Sabit sıcaklık sirkülatörü 6. Cam reaktör 7. Geri soğutucu
8. Gaz besleme ve numune alma girişi 9. Mekanik karıştırıcı
10. Hız ayarlayıcı 11. Basınç göstergesi



Şekil 3.1. Tane boyutunun çözünme oranı üzerine etkisi

3. DENEL KISIM

3.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

Fosfat cevherinin çözünme oranı üzerine tane boyutunun etkisi -12+14, -16+18, -20+25 ve -30+35 mesh'lik fraksiyonlarla incelenmiştir. Bu fraksiyonların μm cinsinden boyutları ile P₂O₅ ve Ca içerikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

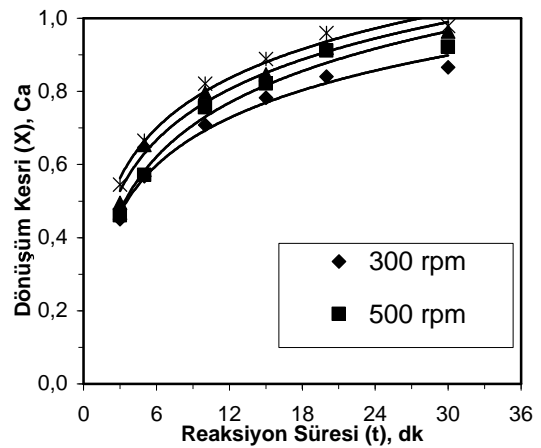
Denemeler, sıcaklık 15 °C'de, katı/sıvı oranı 3/100 g./mL.'de, karıştırma hızı 300 devir/dk.'da sabit tutularak kükürt dioksitle doymuş sulu çözeltilerde yapılmış olup bulunan sonuçlar Şekil 3.1.'de grafik edilmiştir.

Tablo 3.1. Cevher Örneğinin Çeşitli Fraksiyonlarındaki P₂O₅ ve Ca Dağılımları

Tane Boyutu Mesh	μm	% Ağırlıkça	
		P ₂ O ₅	Ca
-12+14	1700-1400	23.42	39.15
-16+18	1180-1000	24.31	39.00
-20+25	850-710	24.79	39.70
-30+35	600-550	25.72	39.40

3.2. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi

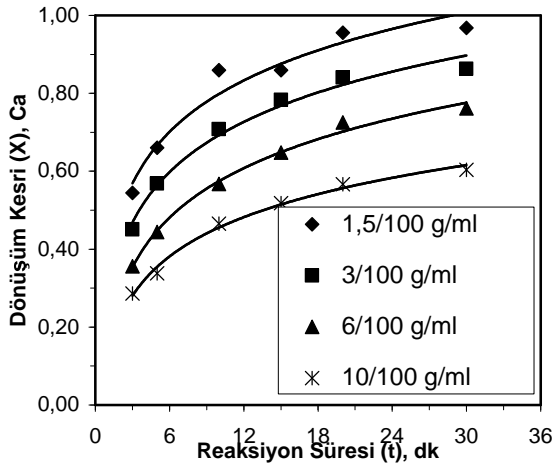
Fosfat cevherinin çözünme oranı üzerine karıştırma hızının etkisi 300, 500, 700 ve 900 devir/dk.'lık karıştırma hızlarında incelenmiştir. Denemelerde -12+14 mesh'lik cevher fraksiyonu kullanılmış olup, reaksiyon sıcaklığı 15 °C'de ve katı/sıvı oranı 3/100 g./mL.'de sabit tutularak kükürt dioksitle doymuş sulu çözeltilerde yapılmış ve bulunan sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Karıştırma hızının çözünme oranına etkisi

3.3. Katı/Sıvı Oranının Değiştirilmesi

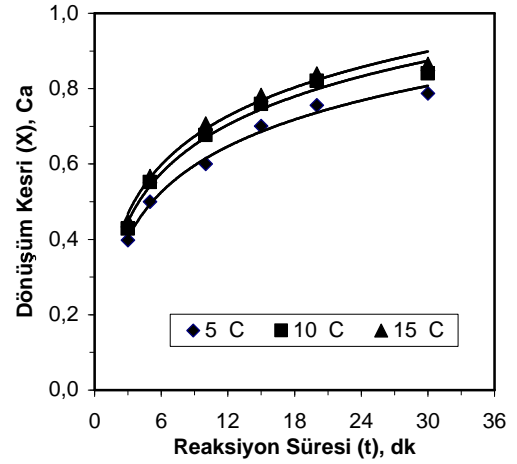
Fosfat cevherinin çözünme oranı üzerine katı/sıvı oranının etkisi 1.5/100, 3/1000, 6/100, 10/100 g./mL.'lik katı/sıvı oranlarda incelenmiştir. Denemelerde -12+14 mesh'lik cevher fraksiyonu kullanılmış olup, reaksiyon sıcaklığı 15 °C'de ve karıştırma hızı 300 devir/dk.'da sabit tutularak kükürt dioksitle doymuş sulu çözeltilerde yapılmış ve bulunan sonuçlar Şekil 3.3.'de verilmiştir.



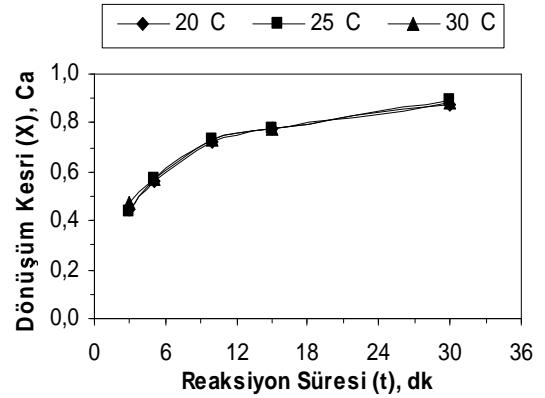
Şekil 3.3. Katı/sıvı oranının çözünme oranı üzerine etkisi

3.4. Reaksiyon Sıcaklığının Değiştirilmesi

Fosfat cevherinin çözünme oranı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 °C'lerde incelenmiştir. Denemelerde -12+14 mesh'lik cevher fraksiyonu kullanılmış olup, karıştırma hızı 300 devir/dk.'da ve katı/sıvı oranı 3/100 g./mL.'de sabit tutularak kükürt dioksitle doymuş sulu çözeltilerde yapılmış ve bulunan sonuçlar reaksiyon sıcaklığı 5-15 °C için Şekil 3.4.'de, 20-30 °C için Şekil 3.5.'de, verilmiştir.



Şekil 3.4. Reaksiyon sıcaklığının çözünme oranına etkisi (5-15 °C için)



Şekil 3.5. Reaksiyon sıcaklığının çözünme oranına etkisi (20-30 °C için)

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. Parametrelerin Değerlendirilmesi

Tane boyutu küçüldükçe çözünme oranı artmıştır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan reaktan ile katı tanecik temas yüzeyi artacağından çözünme hızının da orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur.

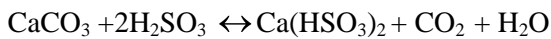
Karıştırma hızının artırılması çalışılan karıştırma hızı aralığında çözünme oranını artırmıştır. Heterojen bir sistemde karıştırma hızının artırılması ile film kalınlığı azalacağından çözünme hızı artmaktadır. Ayrıca; karıştırma hızı arttıkça, genellikle katı taneciklerin hızının sıvının hızına nispi oranı artar, böylece çözünme oranı da artar.

Katı/sıvı oranının artması ile çözünme oranının azaldığı gözlenmiştir. Katı/sıvı oranının artması ile ortamdaki katı miktarı artmakta ve böylece birim miktar katıya düşen sıvı miktarı azalmakta olduğundan çözünme oranının azalması beklenen bir sonuçtur.

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça (15 °C'ye kadar) çözünme oranı da artmıştır. Ancak 15 -30 °C sıcaklık aralığında yapılan denemelerde çözünme oranı sabit kalmıştır. Reaksiyon sıcaklığının artması genel olarak çözünme oranını artırır. Gazların sıvılardaki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azaldığından dolayı düşük sıcaklıklarda çözünme oranının daha fazla olduğu gözlenmiştir.

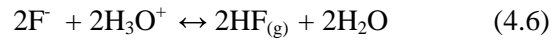
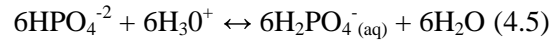
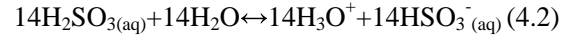
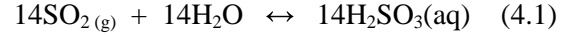
4.2. Çözünme Reaksiyonları

Çözme işlemleri kükürt dioksitle doymuş sulu çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. 15 °C'de gerçekleştirilen denemelerin başında ve sonunda çözeltilerin pH değerleri ölçülmüş olup, bu değerlerin sırasıyla yaklaşık, 0,60-0,62 ve 1,20-1,70 olduğu belirlenmiştir. SO₂'nin suda çözünmesi ile oluşan sülfüroz asit (H₂SO₃)'in ortamı yeterli derecede asidik yaptığı, yukarıda pH değerlerinden anlaşılmaktadır. Çözünme olayında önce cevher içindeki serbest kalsit (CaCO₃), sülfüroz asitle reaksiyona girmekte ve kalsiyum bisülfid (Ca(HSO₃)₂) oluşmaktadır.

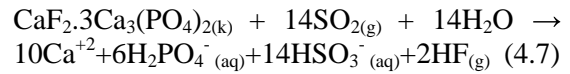


Fosfat kayasının çözünmesine ait reaksiyonlar aşağıdaki gibi verilebilir.

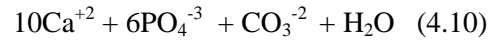
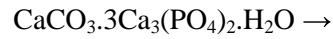
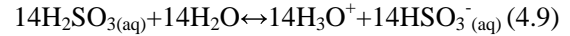
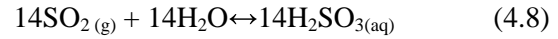
Florapatit halinde :



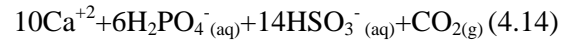
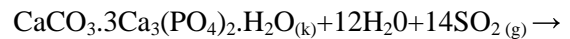
Toplam reaksiyon :



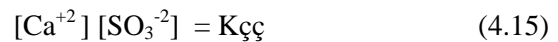
Karbonat apatit halinde :



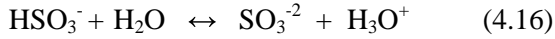
Toplam reaksiyon :



Ca⁺² iyonu konsantrasyonu



ifadesine göre belli limit değere ulaşınca ortamda ;



reaksiyonuna göre oluşmuş olan sülfid iyonları



reaksiyonuna göre çökmeye başlamaktadır. Bu limite Ca^{+2} konsantrasyonunun yaklaşık olarak 0.5,-0.6 M olduğu tespit edilmiştir. Bu limitten sonra CaSO_3 'ün çöktüğü deneysel olarak gözlenmiştir.

Çözme işlemleri yapıldıktan sonra, oluşan ürünlerin neler olabileceği aydınlatılmaya çalışılmıştır. Cevher kükürt dioksitle doyurulmuş sulu çözeltide çözündürüldükten sonra süzülerek çözünmeyen kısım ayrılmıştır. Çözeltinin pH'sının 1.2-1.7 arasında değiştiği daha önce belirtilmişti. Bu pH'ta monokalsiyum fosfatın oluşacağı, ayrıca ortamda bisülfid ve kalsiyum iyonlarının bulunacağı düşünülmüştür. Monokalsiyum fosfatın uygun şartlarda, aşağıdaki reaksiyona göre ısı ile ayrıştığı ifade edilmiştir [10].

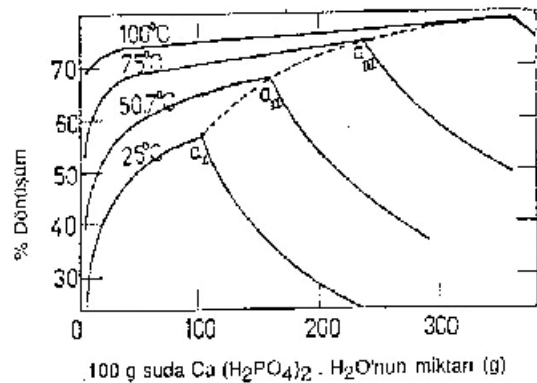


Bu reaksiyon sulu çözeltilerde incelenmiş ve P_2O_5 , H_2O , CaO sistemine ait faz diyagramı çıkarılmıştır. Şekil 4.1'de 25,50.7, 75 ve 100 derecede monokalsiyum fosfatın, dikalsiyum fosfata denge dönüşümü verilmektedir.

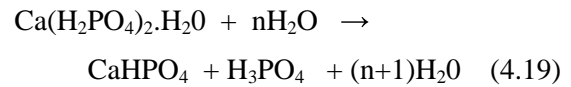
Buna göre sıcaklık arttıkça monokalsiyum fosfatın hidroliz dönüşüm yüzdesi artmaktadır. Şekil 4.1'deki a noktalarında çözelti monokalsiyum fosfatça doymun hale gelmekte ve daha yüksek konsantrasyonlarda monokalsiyum fosfatın bir kısmı katı fazda kaldığından hidroliz dönüşüm yüzdesi relatif olarak azalmaktadır.

Aynı çalışmada dikalsiyum fosfatın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla ters, monokalsiyum fosfatın çözünürlüğünün ise sıcaklıkla doğru orantılı olduğu ifade edilmiştir. 25-100 °C'de monokalsiyum fosfat mono

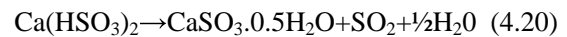
hidratın su ile reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyona göre susuz dikalsiyum fosfat, H_3PO_4 ve suya dönüştüğü belirtilmiştir [10]:



Şekil 4.1. Çeşitli sıcaklıklarda mono kalsiyum fosfatın dikalsiyum fosfata hidrolizi



Ayrıca, trikalsiyum fosfatın kükürt dioksitle doymun sulu çözeltilerde çözündürülmesi sonucu oluşan $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 'in ılımlı bir ısıtma ile aşağıdaki reaksiyonu verdiği bulunmuştur.



Bu nedenle, fosfat kayasının sülfüroz asitte çözündürülmesi sonu elde edilen çözelti, bir geri soğutucu altında ısıtmaya tabi tutulmuştur. Çözelti içerisindeki SO_2 tamamen uçurulmuştur. Daha sonra çökelek ve çözelti birbirinden ayrılmıştır. Çökelekte bulunan maddelerin neler olduğunu anlamak için bu katının X-ray difraktometre analizi yapılmış ve elde edilen difraktogramlar Şekil 4.2 de görülmektedir. Çökelek kısmında dikalsiyum fosfat dihidrat, kalsiyum sülfid sülfat hidrat ve jips bulunduğu X-ray difraktogramlarından tespit edilmiştir. Çözelti kısmında ise H_3PO_4 ve az miktarda mono kalsiyum fosfat olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak sulu ortamda SO₂ ile fosfat kayası reaksiyon sonucunda monokalsiyum fosfat, kalsiyum bisülfid (eğer yüksek katı-sıvı ortamlarında çalışılırsa) kalsiyum sülfidin oluştuğu bu çalışmada tespit edilmiştir.

Buna karşılık cevherin aynı ortamda çözünmesi halinde CaHPO₄.2H₂O yanında Ca₃.(SO₃)₂.SO₄.12H₂O ve CaSO₄.2H₂O görülmesi (Şekil 4.2), cevher içindeki demir ve mangan gibi metallerin katalitik etkisi ile sulu çözeltide SO₂'nin SO₄⁻²ye oksitlenmesinden dolayıdır [26].

4.3. Kalsiyumun Dönüşüm Kinetiği

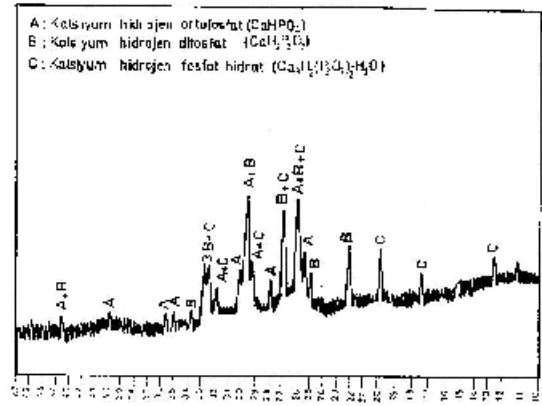
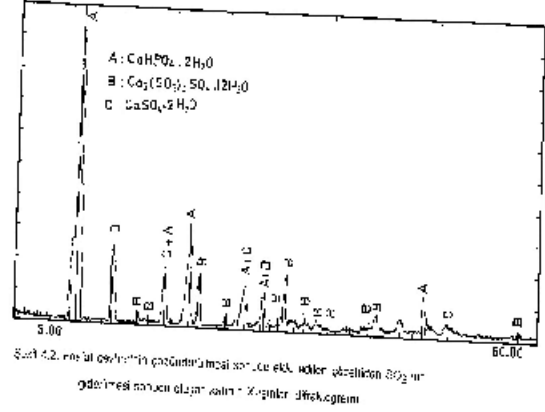
Kalsiyumun dönüşüm hızına ait veriler, akışkan-katı reaksiyon modellerinden buzulan tanecik modelleri dikkate alınarak kinetik analizler yapılmaya çalışılmıştır. Ancak bu modellerin uygun olmadığı istatistik olarak tespit edilmiştir. Dönüşüm reaksiyonunun homojen reaksiyon modeline göre;

$$dX/dt = k(1-X) \quad (4.21)$$

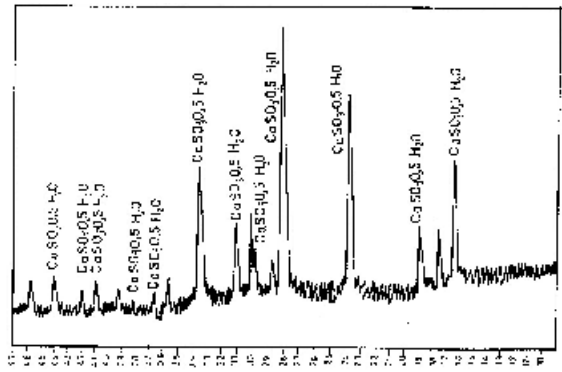
şeklinde ifade edilebileceği tespit edilmiştir. Eşitlikte; X, katı maddenin t anındaki dönüşüm kesri, k ise reaksiyon hız sabitidir. Bu eşitlik integre edildiğinde;

$$-\ln(1-X) = kt \quad (4.22)$$

ifadesi elde edilir. Gerek deneysel verilerin böyle bir modele uygunluğu ve gerekse çeşitli parametrelerin etkileri göz önüne alındığında reaksiyonların iki kademe meydana geldiği düşünülmüştür:



Şekil 4.2. Fosfat cevherinin çözündürülmesi sonucu elde edilen çözeltiden SO₂'nin giderilmesi sonucu oluşan katının X-ışınları difraktogramı.

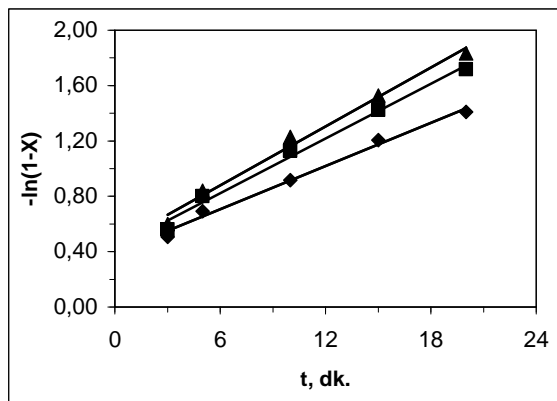


Şekil 4.3. Ca₂(PO₄)₂'nin çözündürülmesi sonucu elde edilen çözeltiden SO₂'nin giderilmesi sonucu oluşan katının X-ışınları difraktogramı.

1. Kademe (Çözünme kademesi): Bu kademe önce fosfat kayası içerisindeki serbest kalsit çözünmekte daha sonra frankolit yapısından kalsiyum ve fosfat iyonları (4.11) – (4.14) nolu reaksiyonlar ile çözeltiye geçmektedir. Kalsiyumun çözünmesine ait kinetik (4.21) ve (4.22) eşitlikleri ile verilen birinci mertebe homojen reaksiyon kinetiğine uymaktadır.

2. Kademe (Çökme kademesi): Bu kademe (4.17) nolu reaksiyon meydana gelmektedir. 1. kademede çözünme olayları neticesinde Ca^{+2} ve SO_3^{-2} konsantrasyonları artıp (4.15) nolu eşitlikte belirtilen çözünürlük çarpımı değerine ulaşıncaya $CaSO_3 \cdot 0.5H_2O$ çökmektedir. Bu çökmenin sıvı filminin katı tarafında olduğu ve katı yüzeyini kapattığı tahmin edilmektedir. Bu da belirli bir süreden sonra reaksiyonun son derece yavaş olmasına neden olmaktadır.

Çözünme hızı değişiminin 5, 10 ve 15 °C'lik reaksiyon sıcaklıkları ile yapılan denemelere ait sonuçlardan yararlanılarak $-\ln(1-X)$ değerleri t'ye karşı grafik edilmiştir (Şekil 4.3). Şekil 4.3'deki doğrulardan her reaksiyon sıcaklığı için görünür hız sabitleri (k) hesaplanmış olup, bu değerler ve bu değerlere karşılık gelen reaksiyon sıcaklıkları Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen $-\ln(1-X)$ değerlerinin zamanla değişim grafiği

Reaksiyon hız sabiti k ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki değişimi veren Arrhenius denklemi;

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.23)$$

göz önüne alınarak $\ln k$ 'ya karşılık $(1/T)$ değerleri Tablo 4.2'de verilmiş olup Şekil 4.4'de grafik edilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden Aktivasyon enerjisi $21,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ve Arrhenius sabiti ise $614,00$ olarak bulunmuştur.

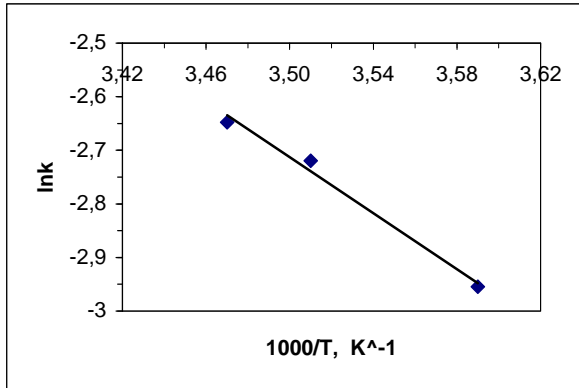
Tablo 4.1. Çeşitli Reaksiyon Sıcaklıklarına Karşı $-\ln(1-X)$ ve Hesaplanmış Hız Sabitleri

Sıcaklık (T), K	Süre (t), dk.	$-\ln(1-X)$	k	r
278	3	0,5075	0,0521	0,99
	5	0,6923		
	10	0,9163		
	15	1,2070		
	20	1,4089		
	30*	1,5488		
283	3	0,5598	0,0659	0,99
	5	0,8018		
	10	1,1298		
	15	1,4234		
	20	1,7181		
	30*	1,8351		
288	3	0,5984	0,0708	0,99
	5	0,8400		
	10	1,2303		
	15	1,5274		
	20	1,8338		
	30*	2,0092		

*Kinetik hesaplamalarda dikkate alınmamıştır

Tablo 4.2. Değişik Reaksiyon Sıcaklıklarında Elde Edilen Hız Sabitleri

Sıcaklık (T), K	1/T	k	$\ln k$	r
278	$3,59 \times 10^{-3}$	0,0521	-2,9545	0,99
283	$3,51 \times 10^{-3}$	0,0659	-2,7196	
288	$3,47 \times 10^{-3}$	0,0708	-2,6479	



Şekil 4.4. lnk'nın 1/T ile değişimi

Kaynaklar

1. Anonymous, "Kimya Sektör Araştırması: Fosfat", Türkiye Sınai kalkınma Bankası Yayını, 17, 1-57, (1979).
2. Sanıgök, Ü., "Anorganik Endüstriyel Kimya", İstanbul Üniversitesi Yayını, İstanbul, 211-245, (1987).
3. Önal, G., "Mazıdağı Fosfat Cevherlerinin Petrografik Etüdü ve Zenginleştirilmesi", İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul, (1970).
4. Sulc, J. And Hegner, P., "Enriching of phosphates using sulfur dioxides", Chem. Prum., 32 (10), 521-523, Chem. Abs., 98, 18822c, (1982).
5. Enüstün, V., "Güneydoğu Cevherlerinin Mikro Yapısı ve Çözünürlüklerinin İslah İmkânı", TÜBİTAK Araştırma Raporu MAG 29, Ankara, (1972).
6. Economou, E.D., Vaimakis, T.C. and Papatmichael, E.M., "The kinetics of dissolution of the carbonate minerals of phosphate ores using dilute acetic acid solutions: The case of pH range from 3.96 to 6.40", Journal of Colloid and Interface Science, 245, 133-141, (2001).
7. Sadeddin, W. and Abu-Eishah, S.I., "Minimization of free calcium carbonate in hard and medium hard phosphate rock using dilute

acetic acid solution", International Journal of Mineral Processing, 30, pp 113-125, (1990).

8. Abu-Eishah, S.I., El-Jallad, I.S. and Muthaker, M., "Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions", International Journal of Mineral Processing, 31, pp 115-126, (1991).

9. Economou, E.D. and Vaimakis, T.C., 1997, Beneficiation of Greek calcareous phosphate ore using acetic acid solutions, Ind. Eng. Chem. Res., 36, pp (1491-1497).

10. McCullough, J., Philips, J. F. and Tate, L. R., "Preparation of dicalcium phosphate from phosphate rock by the use of sulfurdioxide, water and carbonil compounds, U.S. Pat. 4, 113, 842, (1978).

11. Michel, R., "Method for manufacture of phosphoric acid from phosphate rock", U.S. Pat. 4, 108, 957, (1978).

12. Abalı, Y., Çolak, S. and Yartaşı, A., "Dissolution kinetics of phosphate rock with Cl₂ gas in water", Hydrometallurgy, 46, 13-25, (1997).

13. Yartaşı, A., "Fosfat kayasının sulu ortamda SO₂ gazı ile çözünme kinetiği", Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Erzurum, (1993).

14. Abalı, Y.; Çolak, S. and Yapıcı, S., "The optimisation of the dissolution of phosphate rock with Cl₂-SO₂ gas mixtures in aqueous medium", Hydrometallurgy, 46, 27-35, (1997).

15. Calmanovici, C.E. and Giulietti, M., "Technological optitude of some Brazillian phosphate rocks for acid decomposition", Ind. Eng. Chem. Res., 29 (3) 428-8, Chem. Abs. 112 (14), 121594 m. (1990).

16. Fitch, E.B., Roberts, E.J. and Weber, W.C., "Phosphoric acid by the acidulation of the phosphate rock with sulfuric acid", U.S. Pat. 3, 552, 918. Chem. Abs., 74, 66162 p. (1971)

17. Treushchenko, N.N., Belyakov, V.A. and Pozin, M.E., "Interaction of components of

phosphate raw material with dilute sulfuric acid solutions”, *Zh. Prikl. Khim.* 60 (8), 1681-5, Chem. Abs. 107, 179391 f., (1987).

18. Tennakonei K., Weerasooriya, S.V.R., Jayatissa, D.L., Domayanthi, M.L. W.D. and Silva, L.H.K., “Nonhygroscopic superphosphate fertilizer from apatite and hydrochloric acid”, *Inst. Fund. Stud., Kandy, Sri Lanka Fert. Res.*, 16(1) 87-96, Chem. Abs. 109 (17), 148508 m., (1988).

19. Konyukhova, L.I. and Belokoskov, V.L., “Recovery of phosphoric acid from an apatite concentrate by extraction with 1-butanol”, *Khim. Technol. Pererab. Redkometal Syr’ya Kol’sk. Poluostrava* 3-11, Chem Abs. 80 (10), 49792 a., (1972).

20. Parlea, G., Iovi, A. and Parlea, M., “Studies on the decomposition process of phosphate rocks with nitric acid”, *Timisoara, Ser. Chim.* 23 (1), Chem. Abs. 92. 163300 7 w., (1978).

21. Zhang, Yu. and Muhammed, M., “An integrated process for the treatment of apatite obtained from dephosphorization of iron ore”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 4747-60, (1989).

22. Hussein, M. and Aglan, S., “Extraction of Egyptian rock phosphate with ammonium bisulfate. Part 2. factors affecting dissolution of sibaia rock in ammonium bisulfate”, *Chem. Econ. Eng. Rev.* 11(10-11), 49-51 Chem. Abs. 92, 163016 y., (1979).

23. Furman, N. H., “Standart Methods of Chemical Analysis”, D. Van. Nostrand Company, Inc., Newyork (Six. ed.), (1963).

24. Alkan, M., “Bazı bor minerallerinin kükürt dioksitli sulardaki çözünürlükleri”, *Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum*, (1985).

25. Abalı, Y.; Çolak, S. ve Ekmekyapar, A., “Mağnezit mineralinin sulu ortamda kükürt dioksit gazı ile çözünme kinetiği”, *Doğa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, 16, 319-324, (1992),

26. Moore, J.W. and Moore, E.A., “Environmental Chemistry”, Academic Pres, Inc., London, p.210-211, (1976).