



Orijinal Araştırma / Original Research

FOSFAT CEVHERİNDEN KARBONATLI MİNERALLERİN SELEKTİF OLARAK KALSİNASYON-SAKKAROZ LIÇI YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

SELECTIVE REMOVAL OF CARBONATE MINERALS FROM PHOSPHATE ORE BY CALCINATION-SUCROSE LEACHING PROCESS

Mahmut Altınar^{a,*}

^a Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 17 Aralık / December 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 18 Şubat / February 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Fosfat,
Apatit,
Kalsinasyon,
Sakkaroz liçi,
Kalsit,
Aragonit.

Fosfat cevheri, kritik öneme sahip hammaddelerin ekonomik önemini ve tedarik riskini vurgulayan Avrupa Komisyonu raporuna göre, tüm canlılar (bitkiler, hayvanlar ve insanlar) için en kritik hammaddelerden biridir. Bu sebeple; düşük tenörlü fosfat cevherinin değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, fosfat cevherinin içerdiği karbonatlı minerallerin (kalsit ve aragonit) selektif olarak uzaklaştırılması kalsinasyon-sakkaroz liçi yöntemleri uygulanarak araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan cevherin karakterizasyonu X-ışını difraksiyon (XRD), termogravimetrik (TG) ve X-ışını flüoresans (XRF) spektroskopisi ile belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı (750, 850 ve 900 °C) ve süresinin etkisi (15, 30, 60, 90 ve 120 dk) incelenmiştir. Sakkaroz ile yapılan liç işlemlerinde ise karıştırma hızı (0, 150, 300, 450 dev/dk, sakkaroz konsantrasyonu (0, 0,25, 0,50, 1, 1,50 ve 2 M) ve liç süresinin (15, 30, 60, 120, 180 ve 240 dk) etkileri ortaya konmuştur. Sonuç olarak; kuvars içeriğinin yüksek olması, kalsinasyon işlemi sırasında istenmeyen CaSiO₃ minerali oluşmuş olsa da karbonatlı minerallerin selektif olarak cevherden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

ABSTRACT

Keywords:

Phosphate,
Apatite,
Calcination,
Sucrose leaching,
Calcite,
Aragonite.

Phosphate ore is one of the most critical raw materials for all living things (plant, animal, and human), according to the European Commission report which explains the importance of economical and supply risk of raw materials. Therefore, the evaluation of low-grade phosphate ore is of vital importance. In this study, the selective removal of carbonate minerals (calcite and aragonite) from phosphate ore was investigated by using calcination-sucrose leaching processes. The sample used in this study was characterized by X-ray diffraction (XRD), Termogravimetric (TG), and X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, respectively. The effect of calcination temperature (750, 850 and 900 °C) and calcination duration time (15, 30, 60, 90, and 120 min) were examined. Leaching tests were performed with various sucrose concentrations (0, 0.25, 0.50, 1, 1.50, 2 M) at different stirring speed (0, 150, 300, 450 rpm) during several times (15, 30, 60, 120, 180 and 240 min). As a result, the selective removal of carbonate minerals from phosphate rock was provided although unwanted CaSiO₃ mineral was formed during the calcination process due to its high quartz content.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: maltiner@cu.edu.tr • <http://orcid.org/0000-0002-7428-5999>

GİRİŞ

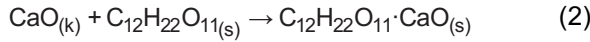
Avrupa Birliği Komisyonu tarafından 2017 yılında yayımlanan kritik hammaddeler raporu incelendiğinde fosfat cevherinin en önemli 21 kritik hammaddeden biri olarak görülmektedir. Dünyada üretilen fosfat cevherinin yaklaşık %85'i gübre olarak kullanılırken, geriye kalan %15'lik kısım fosforik asit ve elementel fosfor üretimi için hammadde olarak değerlendirilmektedir. Canlı yaşamının (bitki, hayvan ve insan) devamlılığı için oldukça hayati bir değeri olan fosfat cevherine olan talebin her geçen yıl artacağı tahmin edilmektedir (AB, 2017). Ancak, fosfat cevherinin içerdiği P_2O_5 miktarı her zaman direk olarak endüstrinin herhangi bir dalında herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılabilecek değerde değildir. Bu nedenle; fosfat cevherinin kırma, öğütme, eleme, yüzey temizleme (scrubbing), ağır ortam ayırımı, kavurma, kalsinasyon, flotasyon ve liç işlemleri gibi çeşitli cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri ile endüstri tarafından talep edilen P_2O_5 değerine sahip olması sağlanmaktadır (Bulatovic, 2015).

Yukarıda verilen zenginleştirme yöntemlerinden hangisinin seçileceği fosfat cevherinin karakteristik özelliklerine göre belirlenmektedir. Örneğin; sedimanter kökenli fosfat cevherinin içerdiği karbonat miktarı zenginleştirme yöntemini oldukça etkilemektedir. Flotasyon işlemi sırasında apatit ve kalsit mineralleri benzer özellik göstermektedir olup, apatit mineralinin kalsit mineralinden verimli bir şekilde flotasyon ile ayrılması oldukça güçtür. Anyonik ya da katyonik toplayıcı kullanıldığında kalsit ve apatit mineral taneciklerinin davranışları neredeyse birbiri ile aynıdır. Yapılan çalışmalar kalsit ve apatit minerallerinin birbirinden düz flotasyon ile ayrılmasında etkin faktörlerin ortamın pH değeri ve sodyum silikat konsantrasyonu olduğunu göstermektedir. Ortamın pH seviyesi 9 olduğunda apatit mineralinin kazanma verimi kalsite göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Hanumantha vd., 1993). Ancak; yine de istenilen verimde ayırım apatit ve kalsit minerallerinin birbirinden ayırımı gerçekleşmemektedir. Önceki yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde kalsit ile apatit minerallerinin birbirinden ayrılmasında ters flotasyon işleminin oldukça yaygın bir şekilde uygulandığı görülmektedir (Mohammadkhani vd., 2011; Fang ve Jun, 2011; Abouzeid vd., 2009). Fosforik asit, sülfürik asit (Liang ve Zhang, 1983),

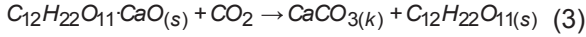
amonyum sülfat, potasyum tartarat (Smani vd., 1975), sodyum sülfat (Al-Fariss vd., 2014) ve hidroflosilik asit (Rule vd., 1982) gibi kimyasallarla, apatit mineralinin pH 5 seviyesinde bastırılması sağlamakta, toplayıcı olarak Na-oleat kullanılması durumunda kalsit minerali belirtilen pH seviyelerinde oldukça kolay yüzmektedir. Böylece; flotasyonla kalsit ile apatit minerallerinin ayırımı başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Fosfat cevherinin bünyesinde bulunan kuvars mineralleri de flotasyon yöntemleri ile oldukça kolay bir şekilde ayrılmaktadır. Fosfat cevherinin bünyesinde manyetit, ilmenit gibi demirli safsızlıklar ise yüzey temizleme, gravite ayırma, manyetik ayırma ve flotasyon ile uzaklaştırılabilmektedirler.

Sedimanter kökenli fosfat cevherinin bünyesindeki kalsitin uzaklaştırılması için uygulanan bir diğer yöntem ise organik asit liçi yöntemidir. Bu çalışmalarda asetik asit (Şengül vd., 2006; Gharabaghi vd., 2009), süksenik asit (Ashraf vd., 2005), formik asit, laktik asit (Zafar ve Ashraf, 2007; Heydarpour vd., 2011), tartarik asit (Bakry vd., 2015), oksalik asit (Bakry vd., 2015), sitrik asit (Jian-rui ve Jie., 2016) ve fosforik asit (Ashraf vd., 2005; Soussi-Baatous vd., 2016) gibi organik asitler kullanılarak kalsitin selektif olarak çözünmesi sağlanmıştır.

Sonuç olarak; yukarıda bahsedilen zenginleştirme yöntemleri tek başına uygulanabildiği gibi, cevherin içerdiği safsızlık türüne ve miktarına bağlı olarak farklı akım şemaları oluşturularak zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada ise; literatürde yapılan çalışmalardan farklı olarak karbonatlı minerallerin kalsinasyon ve sakkaroz liçi yöntemleri ile selektif olarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Uygulanan bu yöntemde organik asit ile karbonatlı kısmın uzaklaştırılması yerine; kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen kalsine ürünün içerdiği CaO'in sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ile çözünmesi ve suda-çözünabilir kalsiyum suktrat çözeltisine dönüşmesi sağlanmıştır. Cevherin bünyesindeki karbonatlı minerallerin kalsinasyon işlemi ile CaO'a dönüşümü ve elde edilen CaO'in kalsiyum suktrata dönüşüm mekanizması aşağıda verilen Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kimyasal reaksiyon gereği gerçekleşmektedir (Seil, 1943).



Bu çözeltiliye CO₂ gazı beslendiğinde ise sakkarozun tamamı geri kazanılmakta ve kalsiyum iyonlarının çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK) olarak çökmesi sağlanmaktadır (Eşitlik 3). Bu yöntem kalsine dolomit cevherinden MgO elde edilmesi için uygulanmaktadır (Mantilaka vd., 2014).



Bu çalışma kapsamında Adıyaman bölgesinden getirilen fosfat cevheri farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Cevherin içerdiği karbonatlı minerallerin (kalsit ve aragonit) dekompoze olması sağlanmış ve CO₂ uzaklaştırılmıştır. İkinci aşamada ise; kalsine işlemi sonucunda elde edilen numunenin içerdiği kalsiyum oksit (CaO) sakkaroz liçi ile suda-çözünabilir kalsiyum sükrata dönüştürülerek çözeltiliye alınmıştır.

1. MALZEME VE YÖNTEM

Deneylerde kullanılan fosfat cevheri (100 kg) Adıyaman bölgesinde bulunan ve henüz işletilmeyen bir maden sahasından alınmıştır. Numunenin kimyasal içeriğinin belirlenmesi için temsili numune alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çeneli kırıcı yardımı ile tane boyutu (d₁₀₀) 5 mm'nin altına indirilen numune konileme/dörtleme işlemine tabi tutulmuş ve numune miktarı azaltılmıştır. Temsili olarak hazırlanan numune gerçekleştirilecek olan deneyler öncesinde karakterizasyon analizleri için agat havan ile öğütülmüştür. Çalışmalarda kullanılacak olan cevherinin kimyasal içeriği ve bünyesinde bulunan minerallerinin belirlenmesi için sırasıyla X-ışını floresans (XRF, Minipal4) ve X-ışını difraksiyon (XRD, Rigaku Miniflex II) analizleri gerçekleştirilmiştir. Numuneye ait XRD grafiği Cu-K radyasyonu kullanılarak 15 ve 85° aralığında dk'da 2° tarama hızında taranmıştır. Elde edilen veriler PDXL programı kullanılarak değerlendirilmiş olup ve mineral tanımlaması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; numunenin termogravimetrik analizi inert ortamda dakikada 15°C'lik sıcaklık artışıyla 1100 °C'ye kadar Mettler Toledo Flash DSC 3+ cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

1.1. Kalsinasyon

Sahadan getirilen numunenin karakteristik özellikleri belirlendikten sonra; kalsinasyon ve sakkaroz liç işlemleri için numune bilyalı değirmen kullanılarak öğütülmüştür. Yaş elek analizi ile numunenin tamamının -200 + 45 µm tane boyut aralığında hazırlanmıştır. Farklı sıcaklık (750, 850 ve 900 °C) ve sürelerde (15, 30, 60, 90 ve 120 dk) kalsinasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için 10±0,01 g numune kullanılmıştır. Aşağıda verilen eşitlik kullanılarak kalsinasyon sonucu numunenin ağırlık kaybı değerleri belirlenmiştir.

$$X = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (4)$$

Burada X; ağırlık kaybı değeri (%), a; deneyde kullanılan numune miktarı (g), b; kalsinasyon işlemi sonucunda geriye kalan numune miktarı (g)'dir.

1.2. Sakkaroz Liçi

Deneylerde kullanılan sakkaroz (C₁₂H₂₂O₁₁) veya diğer adıyla çay şekeri Merck firmasından temin edilmiştir. Liç deneylerinde sakkaroz konsantrasyonu (0,25, 0,50, 1,00, 1,50 ve 2 M), reaksiyon süresi (5, 10, 15, 30, 60, 90, 180 ve 240 dk), ve karıştırma hızlarının (0, 100, 200, 300 ve 400 dev/dk) etkileri araştırılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranı her bir deney için sabit tutulmuştur (k/s oranı: 1:4). Her bir deney sonunda katı-sıvı ayrımı yapılarak çözünmeyen kısım karakterizasyon testleri için önceden 105 °C sıcaklığa getirilen etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Ağırlık tartımı yapılarak yukarıda verilen formül ile numunenin liç işlemi sonrasında kaybettiği ağırlık hesaplanmıştır. Elde edilen ürünün XRF ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. ARAŞTIRMA BULGULARI

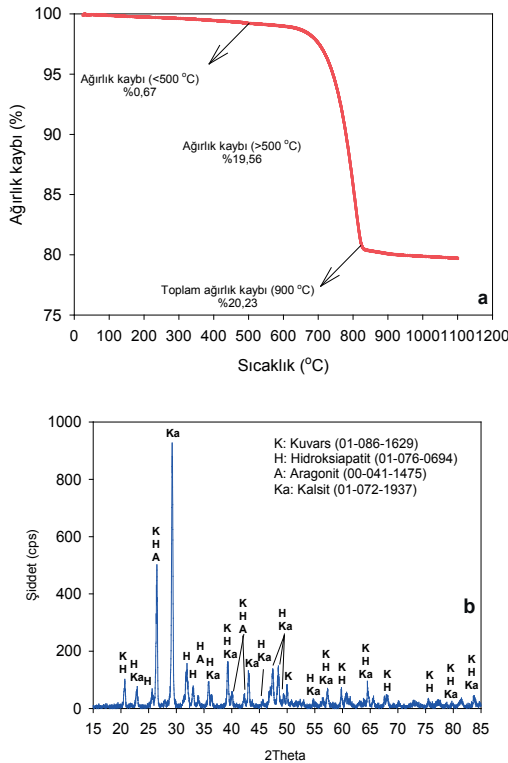
2.1. Karakterizasyon Testleri

Deneylerde kullanılan fosfat cevherinin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan fosfat cevherinin kimyasal bileşimi

Element	Miktar (%)
SiO ₂	11,80
P ₂ O ₅	8,01
SO ₃	1,32
CaO	58,24
Fe ₂ O ₃	0,62
CuO	0,03
Kızdırma kaybı	20,23

Şekil 1(a)'da verilen TG analizi ise; numunenin ağırlık kaybı değerini göstermektedir. Bu grafik; 25 – 105 °C sıcaklıkları arasında oluşan kayıp numunenin bünyesindeki suyun buharlaşmasına işaret ederken, sırasıyla 105 – 500 °C ve 500 – 900 °C sıcaklıkları arasında oluşan kayıplar numunenin bünyesinde bulunan kristal suyu (hidroksit) ve karbonatların bozunarak açığa çıkmasına işaret etmektedir. Görüldüğü gibi; bu çalışmada kullanılan numunenin 500 °C'den daha düşük sıcaklıklardaki ağırlık kaybı değeri %0,67 olarak belirlenirken, 500 ile 900°C sıcaklıkları arasında numunede oluşan ağırlık kaybı değeri %19,56'dır. Bu değer, numunenin karbonatlı yantaş içeriğinin oldukça yüksek olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 1. Numuneye ait (a) TG grafiği (b) XRD grafiği

Numunenin XRD tanımlaması; TG grafiği ile oldukça uyum göstermektedir. Şekil 1 (b)'de görüldüğü gibi; numune ana mineraller sırasıyla kuvars, kalsit, aragonit ve hidroksiapatit mineralerinden oluşmaktadır. Cevher içindeki kalsit ve aragonit varlığı TG grafiğinde 500 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşan ağırlık kaybı değerinin doğru olduğunu, aynı şekilde 500 °C'den daha düşük sıcaklıklarda oluşan kayıp ise hidroksiapatit mineralinin bünyesinde bulunan hidroksit kristalinin dekompoze olarak ortamdan uzaklaştığını göstermektedir.

2.2. Karakterizasyon Testleri

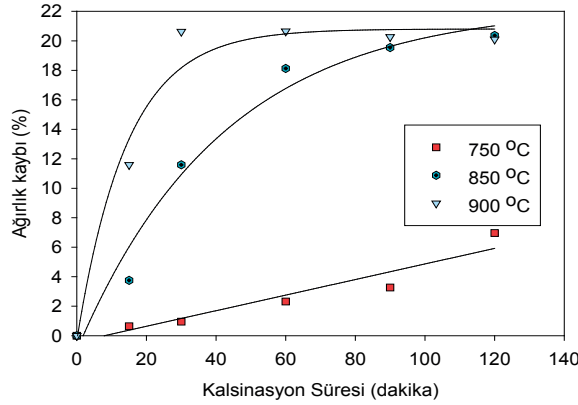
Fosfat cevherinin bünyesinde bulunan kalsit minerali kalsinasyon işlemi sırasında aşağıda verilen kimyasal reaksiyon gereği CaO ve CO₂'e dönüşmektedir. Bu reaksiyon Çizelge 2'de görülen entalpi ve entropi değerleri kullanılarak termodinamik açıdan değerlendirildiğinde; Gibbs serbest enerji (denge şartlarında $\Delta G=0$ olduğu kabul edildiğinde) değerine göre en düşük kalsinasyon sıcaklığının en az 841 °C olması gereklidir.

Ancak, bu çalışmada kalsinasyon işlemleri 750, 850 ve 900 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, belirlenen reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli reaksiyon süresi hakkında bilgi verilmemektedir. Bu nedenle farklı sıcaklık ve sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 2, fosfat cevherinin farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak ağırlık kaybı değerlerini göstermektedir.

Beklendiği gibi; kalsinasyon sıcaklığının artması ile birim zamanda açığa çıkan CO₂ miktarı da artmaktadır. Örneğin; 15 dk kalsinasyon işlemi gerçekleştirildiğinde fosfat cevherinin ağırlık kaybı 750 °C için %0,64, 850 °C için %3,75 ve 900 °C için %11,59'dur. Kalsinasyon sıcaklığı 750 °C ve süresi 240 dk olarak gerçekleştirilen deneylerde ağırlık kaybı değeri %6,96 olurken; bu değer diğer yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere göre oldukça düşüktür. Şekil 2'de görülen sonuçların termodinamik açıdan yapılan değerlendirme (Çizelge 2) ile uyumlu olduğu kanaatine varılmıştır.

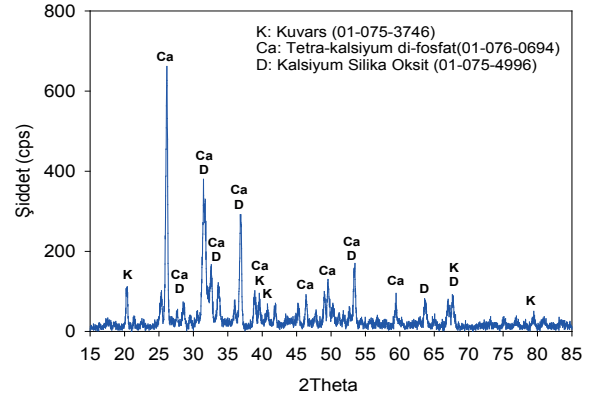
Çizelge 2. Kalsinasyon işleminin termodinamik değerlendirilmesinde kullanılan değerler

Bileşik	Entalpi (kJ/mol)	Entropi (J/mol·K)
CaCO ₃	-1207	92,40
CaO	-635,10	39,75
CO ₂	-394	213,4



Şekil 2. Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen kalsinasyon testlerinde elde edilen sonuçlar

Teorik olarak hesaplanan kalsinasyon sıcaklığından (841 °C) daha düşük sıcaklıklarda kalsinasyon işleminin yapılması ile fosfat cevherinin bünyesindeki CO₂'in tamamının bozunarak açığa çıkması mümkün olmamıştır. Nitekim 850 °C ve 900 °C'de yapılan sıcaklıklarda 240. dk süre sonunda fosfat cevherinin ağırlık kaybı değeri sırasıyla %20,36 ve %20,22'dir. Bu değerler TG grafiğinde (Şekil 1) elde edilen değere oldukça yakındır. Kalsinasyon süresi 240 dk olduğunda; 850 °C sıcaklığında cevherin bünyesindeki CO₂'in tamamı uzaklaştırılmaktadır. Sıcaklığın 850 °C'den 900 °C'e yükseltilmesi ise; kalsinasyon işleminin çok daha kısa sürede olmasını sağlamak ve 30 dk süre sonunda cevherin bünyesindeki CO₂'in tamamı açığa çıkmaktadır. Bu sebeple; 900 °C'de ve 30 dk süre ile yapılacak kalsinasyon işleminin bu çalışmada kullanılan numune için en uygun şartlar olduğu açıktır. Şekil 3'de ise; kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen yeni ürünün XRD grafiği görülmektedir. Beklendiği gibi; kalsit ve aragonit minerallerini temsil eden pikler kaybolmuştur.



Şekil 3. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen yeni ürünün XRD grafiği (kalsinasyon sıcaklığı: 900 °C, kalsinasyon süresi: 30 dk)

Benzer şekilde; hidroksiapatit mineralinin bünyesindeki kristal suyunun bozunarak açığa çıkması nedeniyle tetrakalsiyum difosfat mineraline ait yeni XRD pikleri tespit edilmiştir. Karbonatlı kısmın bozunarak açığa çıktığında kireç (CaO) pikinin gözlemlenmesi beklenirken, yüksek sıcaklıkta cevherin bünyesindeki kuvars ile yeni oluşan CaO tanecikleri sinterleşerek kalsiyum silikat oksit mineraline ait pik değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca; yapılan XRF analizine göre numunenin P₂O₅ değeri %8'den %10,13'e yükselmiştir.

2.3. Sakkaroz Liçi

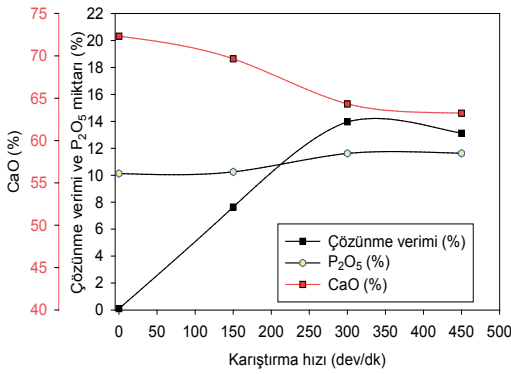
Bu aşamada; liç deneyleri, en iyi kalsinasyon koşullarında üretilen numuneler kullanılarak aşağıda belirtilen sıra ile gerçekleştirilmiştir.

Literatür incelendiğinde; kalsine dolomitin içeriğinde bulunan CaO'in selektif olarak sakkaroz ile başarılı bir şekilde çözültüye alındığı görülmektedir (Mantilaka vd., 2014).

2.3.1. Karıştırma Hızının Etkisi

Şekil 4, karıştırma hızının liç işlemine olan etkisini göstermektedir. Karıştırma hızının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için karıştırma işlemi yapılmadan da kontrol amaçlı bir deney gerçekleştirilmiştir. Sakkaroz çözeltisi içinde eklenen fosfat cevherinin çözünmesi herhangi bir karıştırma işlemi olmadan gerçekleşmemiştir. Ağırlık kaybı değeri,

P_2O_5 ve CaO miktarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Buna karşın, çözelti 150 dev/dk ile karıştırıldığında, ağırlık kaybı değeri %8'e yaklaşırken; 300 dev/dk olduğunda bu değer yaklaşık %14 olmuştur. Daha hızlı karıştırma (450 dev/dk) ile yapılan deneyde ise; benzer sonuç elde edilmiştir. Bu nedenle; bu çalışma için en uygun karıştırma hızının 300 dev/dk olduğu tespit edilmiş olup, bir sonraki aşamada bu değer sabit olarak alınmıştır.



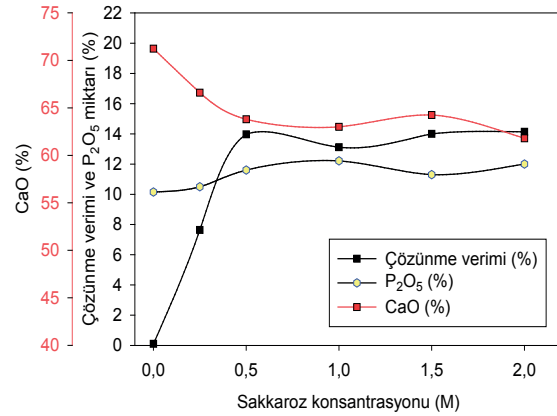
Şekil 4. Karıştırma hızına bağlı olarak cevherin çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarı (liç süresi: 30 dk, sakkaroz konsantrasyonu: 1 M, sıcaklık: 20 °C, katı-sıvı oranı: 1:4)

2.3.2. Sakkaroz Konsantrasyonunun Etkisi

Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen numunenin içerdiği CaO'un selektif olarak çözeltilmeye alınmasında sakkarozun etkisinin belirlenmesi için değişik konsantrasyonlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'de sakkaroz konsantrasyonuna bağlı olarak numunenin çözünme verimi grafiği görülmektedir.

Sakkarozun etkisinin ortaya daha net bir şekilde konulabilmesi için sadece saf su ile de deney gerçekleştirilmiş olup, bu deney sonucunda cevherin çözünmediği ve P_2O_5 değerinde bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Sakkarozun ilavesi ile birlikte görüldüğü gibi cevher çözünmeye başlamış olup, ağırlık kaybı değeri kullanılan konsantrasyona bağlı olarak %8 ile %14 arasında değişmiştir. Ancak, çözelti içindeki sakkaroz konsantrasyonu 0,5 M' dan 2 M' a yükseldiğinde elde edilen sonuçlarda çok önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu sebeple cevherin bünyesinden CaO'un selektif

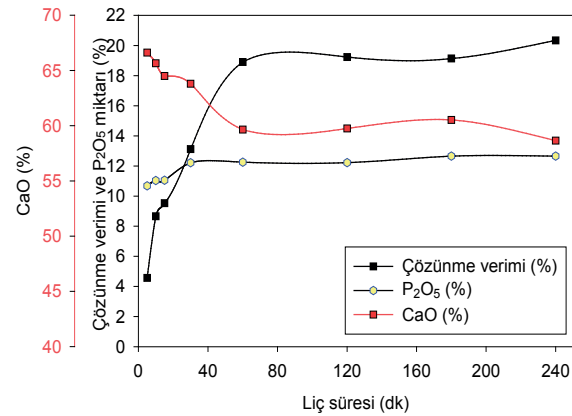
olarak uzaklaştırılabilmesi için en uygun değer olarak 0,5 M olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. Sakkaroz konsantrasyonuna bağlı olarak cevherin çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarı (reaksiyon süresi: 30 dk, karıştırma hızı 300 dev/dk, sıcaklık: 20 °C, katı-sıvı oranı: 1:4)

2.3.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Fosfat cevherinden CaO'un selektif olarak çözeltilmeye alınması işlemi sırasında reaksiyon süresinin etkisinin belirlenmesi için sırasıyla 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 ve 240 dakikalarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. Liç süresine bağlı olarak cevherin çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarı (sakkaroz konsantrasyonu: 0,5 M, karıştırma hızı 300 dev/dk, sıcaklık: 20 °C, katı-sıvı oranı: 1:4)

Şekil 6'dan da görüldüğü gibi; 60. dk sonunda yapılan deneylerde elde edilen çözünme verimi, P_2O_5 ve CaO miktarlarında bir değişim olmamıştır. Bu nedenle, en uygun süre 60 dk olarak belirlenmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fosfat cevherinin bünyesinde bulunan karbonatlı minerallerin (kalsit ve aragonit) selektif olarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Deneyler öncesinde numunenin karakterizasyon analizleri XRF, XRD ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Cevherin mineralojik ve kimyasal analiz incelemelerinden hidroksiapatit, kuvars, kalsit ve aragonit minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Kalsinasyon ile bünyesinde bulunan CO₂ bozunarak açığa çıkarken, bunu takiben ise sakkaroz ile CaO içeriğinin selektif olarak çözünmesi sağlanmıştır. En uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresi sırasıyla 900 °C ve 30 dk olarak belirlenmiştir. Kalsine işleminden uygulanan sakkaroz içi için ise en uygun deney şartları sırasıyla: 0,50 M sakkaroz, 1:4 katı:sıvı oranı, 300 dev/dk karıştırma hızı, 30 dk reaksiyon süresi ve 20 °C çözünme sıcaklığıdır. Ancak; çalışmada kullanılan cevherin kuvars içeriğinin çok yüksek olması, kalsinasyon işlemi sırasında oluşan CaO'un bir kısmının SiO₂ ile bağ yaparak CaSiO₃'ün oluşumuna neden olmuştur. Bu çalışma kapsamında kuvarsin uzaklaştırılması hedeflenmediğinden, bu konu ile ilgili bir aşama gerçekleştirilmemiştir. Bu sebeple; elde edilen nihai ürün endüstri tarafından istenilen >%30 P₂O₅ içeriğine sahip değildir. Literatürde kuvarsin ters flotasyon ile kolaylıkla apatit-kalsit içeriğinden ayrılabilirdiği görülmektedir. Apatit ve kalsit minerallerinin flotasyon işleminde benzer özellik göstermesi nedeniyle, bu çalışmada uygulanan yöntemin apatit-kalsit minerallerinin ayırımı için flotasyon işlemine alternatif olabileceği düşünülmektedir. Ancak, cevherin bünyesindeki kuvarsin öncelikle flotasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırılması gereklidir.

KAYNAKLAR

Abouzeid, A. Z., Negm, A. T., Elgillani, D. A., 2009. Upgrading of Calcareous Phosphate Ores by Flotation: Effect of Ore Characteristics. *International Journal of Mineral Processing*, 90 (1-4), 81-89.

Al-Fariss, T. F., Arafat, Y., El-Aleem, F. A., El-Midany, A. A., 2014. Investigating Sodium Sulphate as a Phosphate Depressant in Acidic Media. *Separation and Purification Technology*, 124, 163-169.

Ashraf, M., Zafar, Z. I., Ansari, T. M., 2005. Selective Leaching Kinetics and Upgrading of Low-grade Calca-

reous Phosphate Rock in Succinic Acid. *Hydrometallurgy*, 80 (4), 286-292.

Ashraf, M., Zafar, Z. I., Ansari, T. M., Fiaz, A., 2005. Selective Leaching Kinetics of Calcareous Phosphate Rock in Phosphoric Acid. *J. Appl. Sci*, 5, 1722-1727.

Avrupa Birliği Komisyonu, 2017. Study on the Review of the List of Critical Raw Materials Written by Deloitte Sustainability British Geological Survey Bureau de Recherches Géologiques et Minières Netherlands Organisation for Applied Scientific Research.

Bakry, A. R., Abdelfattah, N. A., Farag, A. B., Elwy, A. M., 2015. Upgrading of Abu-Tartur Calcareous Phosphate via Selective Leaching by Organic Acids. *International Journal of Scientific Engineering Research*, 6 (10), 57-65.

Bulatovic, S. M., 2015. Flotation of Phosphate Ore in *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Flotation of Industrial Minerals*. ed. By S.M. Bulatovic (Elsevier, Amsterdam), Chapter 26, 1-19.

Fang, G., Jun, L., 2011. Selective Separation of Silica from a Siliceous-calcareous Phosphate Rock. *Mining Science and Technology (China)*, 21 (1), 135-139.

Gharabaghi, M., Noaparast, M., Irannajad, M., 2009. Selective Leaching Kinetics of Low-grade Calcareous Phosphate Ore in Acetic Acid. *Hydrometallurgy*, 95 (3-4), 341-345.

Hanumantha K., Forsberg K. S. E., 1993. *Pulp Chemistry in Apatite – Sodium Oleate – Sodium Silicate Flotation System: Beneficiation of Phosphate Theory and Practice*. Society for Minerals, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Co.

Heydarpour, T., Rezai, B., Gharabaghi, M., 2011. A Kinetics Study of the Leaching of a Calcareous Phosphate Rock by Lactic Acid. *Chemical engineering research and design*, 89 (10), 2153-2158.

Jian-rui, W., Jie, Z., 2016. Study on the Selective Leaching of Low-Grade Phosphate Ore for Beneficiation of Phosphorus and Rare Earths using Citric Acid as Leaching Agent. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89 (7), 1196-1205.

Liang W., Zhang Y. W., 1983. A New Process for Beneficiation and Concentration of Sedimentary Phosphate in Southwest China. In: *Processing of IFA/CNCCC Technical Seminar on Phosphate*, 17-36.

Mantilaka, M., Rajapakse, R., Karunaratne, D., Piltawala, H. 2014. Preparation of Amorphous Calcium

Carbonate Nanoparticles from Impure Dolomitic Marble with the Aid of Poly (acrylic acid) as a Stabilizer, *Advanced Powder Technology*, 25, 591-598.

Mohammadkhani, M., Noaparast, M., Shafaei, S. Z., Amini, A., Amini, E., Abdollahi, H., 2011. Double Reverse Flotation of a Very Low Grade Sedimentary Phosphate Rock, Rich in Carbonate and Silicate. *International Journal of Mineral Processing*, 100 (3-4), 157-165.

Rule A. R., Larson D. A., Dallenbach C. B., 1982. Application of Calcite – Silica Flotation Techniques to Western Phosphate Minerals. U.S. Bureau of Mines, R.I. No. 8728.

Seil, G. E., 1943. Study of Literature on Separation of Magnesia from Lime in Dolomite and Similar Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 26 (7), 218-236.

Smani, S.M., Blazy, P., Cases, J.M., 1975. Beneficiation of Sedimentary Moroccan Phosphate Ores. *Trans SME-AIME*, 258 (2):168–182.

Soussi-Baatout, A., Ibrahim, K., Khattech, I., Jemal, M., 2016. Attack of Tunisian Phosphate Ore by Phosphoric Acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124 (3), 1671-1678.

Şengül, H., Özer, A. K., Gulaboglu, M. S., 2006. Beneficiation of Mardin-Mazıdaği (Turkey) Calcareous Phosphate Rock Using Dilute Acetic Acid Solutions. *Chemical Engineering Journal*, 122 (3), 135-140.

Zafar, Z. I., Ashraf, M., 2007. Selective Leaching Kinetics of Calcareous Phosphate Rock in Lactic Acid. *Chemical Engineering Journal*, 131 (1-3), 41-48.