

Fosfat Cevherleri - Değerlendirilme ve Fabrikasyonları

Özer AYIŞKAN *

Dünyada istihsal edilen çok yüksek tonajdaki fosfat cevherlerinden sadece çok küçük bir kısmı herhangi bir fabrikasyona tabi tutulmaksızın kullanılabilir. Fosfat cevherleri, fosfat tuzları ve diğer fosforlu bileşikler olarak kullanılmaktadır.

Önemli kısmı kimyasal işlemleri baz olan fabrikasyonlar sonucu ancak, yaşantımızda faydalandığımız maddeler haline sokulmaktadır.

Fabrikasyonda kullanılan temel metodlar üç bölüm halinde özetlenebilir.

1 — Yüksek sıcaklıklarda karbon ile redüksiyon

2 — Bir veya daha fazla asitle işleme tabi tutma

3 — Silis, sodyum tuzları, magnezyum mineralleri veya az miktarda fosforik asit ilavesiyle yüksek sıcaklıklarda kalsine etme

Bu değişik metodlarla fosfat cevherlerinden üretilebilecek maddeleri ise aşağıdaki 5 grupta toplamamız mümkündür.

1 — Elementer Fosfor

2 — Fosforik asit

3 — Fosfatlı Gübreler

4 — Fosfat Tuzları ve diğer fosforlu bileşikler.

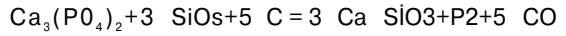
Fosfor ve fosforik asidin bazı direkt endüstriyel kullanışları olmakla birlikte genellikle diğer maddelerin fabrikasyonunda ham madde olarak kullanılmaktadırlar.

1 — Elementer Fosfor Fabrikasyonu :

Fabrikasyonda muhakkak ki, çeşitli metodlar, bilhassa fırın cinsine bağlı olarak, kullanılabilir. Ancak esasta prensip hepsinde aynıdır. Kalsiyum fosfat terkimindeki fosfatlı

cevherin katık maddesi olarak silis ve karbon ilavesiyle yüksek sıcaklıklarda dekompoze edilmesi ve elementer fosforun elde edilmesi esasına dayanır.

İşlemi aşağıdaki basitleştirilmiş kimyasal denklemle ifade etmemiz mümkündür :



Dikkat edilecek husus kok şeklinde verilen karbonun tam redüksiyonu sağlayacak, silisin ise fosfat cevherinden açığa çıkacak tamamını cüruf şekline sokabilecek miktarlarda ilavesidir.

Elementer fosforun endüstriyel kullanım sahaları oldukça dardır ve başlıca aşağıdaki gruplarda toplanabilir.

1 — Askeri gayelerle (Yangın bombalarında)

2 — Haşarat öldürücü zehir olarak

3 — Bakır kalay gibi bazı metallere katılarak alaşım elde etmekte

4 — Fosfor sulfit halinde kibrit imalinde*

5 — Fosforik asit imalinde

2 — Fosforik Asit Fabrikasyonu :

Fosforik asit iki metodla üretilir.

1 — Elementer fosforun oksidasyonu ve elde edilen mahsulün hidratasyonu,

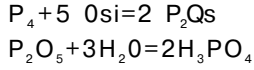
2 — Fosfat cevherinin sülfirik asitle dekompozisyonu ve eriyiğin katı kısımdan ayrılması.

2/1 — Elementer fosfordan fosforik asit elde edilmesi :

İki basamaklı bir fabrikasyon sonucu gerçekleştirilir. Birinci basamakta fosfor oksit-

* Dr. Yök. Müh. M.T.A. Enstitüsü - Ankara.

leştirilerek P_2O_5 şekline sokulur. İkinci basamakta su ile etkilendirilerek fosforik asit üretilir. Bu işlemlere tekabül eden formüller aşağıdaki eşitliklerle özetlenebilir.



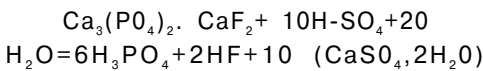
İşlemin fabrikasyonunda sıvı haldeki fosfor buhar çekimli paylayınlar ile silindirik şekilli oksitleme odasına gönderilmektedir. Burada $1000^{\circ}C$ 'in üstündeki sıcaklıkta hava ile karıştırılarak oksitlenmektedir. Oksitleme odası aside mukavim refrakter malzemenin yapılmakta ve genellikle yer seviyesinin altında olmaktadır. Husule gelen P_2O_5 gazı odadan emilerek sıcaklığın yaklaşık olarak $200^{\circ}C$ 'a kadar düşürüldüğü soğutma odasına verilmekte ve ton asit maliyeti 70 \$ civarında olmaktadır.

Süspansiyon halde fosforik asit ihtiva eden soğuk gazlar ise çöktürme odalarına verilerek asit ihtivaları alınmakta artıklar atmosfere atılmaktadır. Bu metodla %75-85 H_3PO_4 konsantrasyonunda asit elde edilebilmekte ve ton asit maliyeti 70 \$ civarında olmaktadır.

2/2 — Islak metod adı verilen doğrudan fosfat cevherlerinden hareketle asit fosforik fabrikasyonu.

Elamanter fosfor imalatında kullanılan ve son yıllarda büyük gelişim kaydeden elektrik fırınları, bu ikinci metodu eski metod haline sokmuş olmakla birlikte bilhassa fosforlu gübre imalatında kullanılacak fosforik asit üretiminde hala büyük çapta kullanılmaktadır.

Fabrikasyonun esas asgari % 30 - 32 P_2O_5 ihtiva eden fosfat cevherine sülfirik asit ile etki edecek fosforik asit elde etmektir. İşlemin formülü aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



Görüldüğü gibi işlem sonucu fosforik asit yanında jips ve uçucu flüorin bileşikleri gibi mahsüller de elde edilmektedir.

Ancak eşitlikte hidrofluorik asit olarak belirttiğimiz bileşik esasta teşekkül eder etmez

ilk ortamda mevcut olan silis ile birleşerek hidrofluosilik asit bonun bozulumu sonucu ise (SiF_4) silis tetra florid teşekkül ederek gaz halinde kaçar.

Bu gazın su ile reaksiyonu neticesi fluosilik asit ve jel halde silis teşekkül edecektir ki,

Fluosilik asit süzmeyi takiben satılabilir veya çeşitli tuzlar haline sokularak değerlendirilebilir.

Fabrikasyonun detayı özetle aşağıdaki şekilde verilebilir. %60-66 B. lik konsantre sülfirik aside zayıf fosforik asit ilâve edilerek fosfat cevheri ile karıştırma tanklarında işleme tabi tutulur. Ters akım sisteminde çalışma ile cevherin tam dekom pozisyonu sağlanır. Elde edilen fosforik asit filtrelerde süzülerek jips ve diğer artıklardan ayrılır. Bu şekilde elde edilen ve % 30-32 H_3PO_4 ihtiva eden aside mamul asit (Production Acid) denilir. Fosfatlı gübre imalatında kullanılabilmesi için bunun buharlaşmalarla konsantre edilerek % 70-75 H_3PO_4 ihtiva eder hale sokulması gereklidir.

Yüksek kaliteli fosfatlı gübre imalinde ise daha konsantre fosforik aside ihtiyaç olabilir. İyi kontrol edilen bu tarz fabrikasyonda temizlemeler sonucu fosforik asit konsantrasyonu %94-96'ya kadar yükseltilebilir.

Bu tarz fosforik asit imalinde kullanılan, fosfatlı cevherlerin kalsiyum karbonat, demir ve alüminyum bileşikleri ihtivaları önemli ölçüde! sarfedilen sülfirik asit miktarını artırır.

Fosfat cevheri içerisinde ekseriya % 0.07 ila % 0.40 oranda değişen vanadyum (V_2O_5) ve % 0.015 U_3O_8 'e varan uranyum mevcudiyeti bilinmektedir.

Uranyumlu ve vanadyumlu bileşikler fosforik asit fabrikasyonu sırasında asitte erimekte ve solüsyona geçmektedirler. Hidrometalurji yolu ile (organik solüsyonlara alınarak) bu elemanların yan ürün olarak kazanılması mümkündür.

Birleşik Amerika'da bu yolla 1957 senesinde 3,1 milyon fosfat cevherinden 468 ton uranyum üretilmiştir.

Islak metotta % 85'lik ton fosforik asid imalat masrafları 48 dolar civarındadır.

Fosfatlı Gübreler :

Fosfatlı gübreler çok geniş bir mamul madde listesini içine alır. Bunlardan bazıları toprağa sadece fosfat ihtivaları için verildiği halde diğerleri Azot - Fosfat ve Potasyum elemanlarından ikisini hatta üçünü içerisinde alan eriyebilir tuzlardır.

Dolayısıyla fosfat cevherlerinden hareketle üretilen fosfatlı gübreleri özetle aşağıdaki gruplarda toplayabiliriz :

- 1 — Suda eriyebilen fosfatlar
- 2 — Sitrat çözeltisinde eriyebilir fosfatlar
- 3 — Sitrat çözeltisinde eriyemeyen fosfatlar,

3/1 — Suda eriyebilir fosfatlar :

Çok yüksek erime yetenekleri dolayısıyla tarımda en fazla aranan mamullerdir.

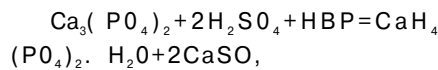
Özetle normal süperfosfat, konsantre süperfosfat (triple fosfat) Amonyum fosfat, potasyum fosfat, amonyum ve potasyum ikili tuzlarından teşekkül eden fosfatlar ve eriyebilir fosfat - nitrat tuzlarının karışımı olarak benimsenebilirler.

Normal Süperfosfat

Eriyebilir P_2O_5 yüzdesi 18-22 arasında değişen bir monokalsiyum fosfat karışımıdır.

100 kısım öğütülmüş ve % 32 P_2O_5 ihtiva eden fosfat cevherine 85 kısım % 55 B lik sülfirik asit katılması karışımın şiddetle karıştırılması ve din'endirilmesi şeklinde elde edilir.

Reaksiyon formülü aşağıdaki şekilde özetlenebilir :



Husule gelen yan mahsüller ve reaksiyonları ıslak metotta fosforik asid fabrikasyonunda bahsedilenlere benzerdir.

Konsantre Süperfosfat (Triple fosfat) :

Normal süperfosfattan daha yüksek (%25 ila % 48) eriyebilir P_2O_5 ihtiva eder.

Fosfatlı cevhere sülfirik asit ve fosforik asit karışımı ile atak yaparak¹ (veya triple fosfat için sadece fosforik asit ile etkileyerek elde edilir)- Reaksiyon formülü,

$Ca_3(P_2O_4)_2 + 4 H_3PO_4 + 3 H_2O = 3 CaH_4(P_2O_4)_2 \cdot H_2O$ şeklinde özetlenebilir. Fabrikasyon şekli yaklaşık olarak süperfosfat imalindekinin aynıdır.

Amonyaklaştırılmış Süperfosfat :

Belirtilen her cins süperfosfat bazı serbest asit veya monokalsiyum fosfat gibi asit karakterde tuz ihtiva etmektedirler. Bunların belirli miktarda amonyakla birleştirilmesi, mahsülün eriyebilen P,A yüzdesini düşürmeden mümkündür.

Süperfosfat imali sırasında hesaplanan miktarlarda amonyum veya azot gazı karıştırma odasına verilerek istenilen gerçekleştirilebilir. Bu durumda husule gelecek reaksiyonlar :

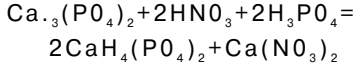
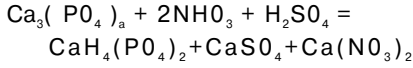
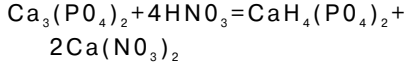
Normal süperfosfat imalinde;
 $CaH_4(P_2O_4)_2 \cdot H_2O + Ca SO_4 + 2 NH_3 = 2CaHPO_4 + (NH_4)_2 SO_4 + H_2O$

Triple fosfat imali sırasında;
 $CaH_4(P_2O_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 = CaHPO_4 + (NH_4)_2 H_2PO_4 + H_2O$ olarak ve nihayi gübreler fosfor yanında azot da ihtiva edecektir.

Fosfatlı ve Nitratlı Gübreler :

Fosfat cevherlerine sülfirik asid yerine tamamen veya kısmen nitrik asitle atak yapılarak elde edilirler. Elde edilecek mahsülün fosfat yanında -azot ihtiva etmesi avantajlı bir durum sağlar. Fakat bu tip proseste nihayi mahsul yanında kalsiyum veya amonyum nitrat elde edilmektedir ki bu bileşikler hidroskopik karakterleri dolayısıyla gübrelerde istenilir maddeler değildir, bilhassa kalsiyum nitrattan mümkün olduğu ölçüde kaçınılmalıdır (Amonyakla yeniden işleme almak gibi).

Proses'in reaksiyon formülleri kullanılan asit karışımlarına göre aşağıdaki şekilde özetlenebilir :



Eriyik haldeki gübreler :

Bilhassa son yıllarda Amerika Birleşik Devletlerinde fosfat, Nitrat ve Potasyumun eriyik haldeki karışımları gübre olarak kullanılmaktadır.

3/2 — Sitra Çözeltisinde Çözünebilen Fosfatlar :

Suda erimeyen bileşiklerdir. Tarımsal değerleri laboratuvarında amonyum sitratın nötr çözeltilerinde erime kabiliyetleri olarak tespit edilir.

Yüksek organik maddeli toprakta ihtiva eden ve asit topraklarda bilhassa etkindirler. Ve bilhassa toprağa verildikten sonra suda eriyebilir fosfatlar gibi hızla erimez hale dönüşmeleri dolayısıyla avanjlıdır.

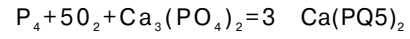
Bu gruba kalsiyum ve potasyum metafosfatlar yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek fluoru uçurulmuş fosfat cevherleri ve dikalsiyum fosfatlar girmektedir.

Metafosfatlar :

Kalsiyum metafosfat $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ %58-60 P_2O_5 ; ihtiva eden çok yüksek zenginlikte bir gübredir.

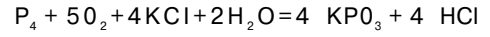
Fosfat cevherlerinin P_2O_5 buharları ile yüksek sıcaklıklarda işleme alınması ile imal edilir.

Çok ince öğütülmüş cevher elamanter fosfor ile birlikte yanma odalarına enjekte edilir. Çok fazla hava basılarak, fosfor okside hale getirilir 1000°C 'in üzerindeki, sıcaklıklarda fosfat cevheri fosfor oksitle reaksiyon verir.



ve kalsiyum metafosfat husule gelir.

Potasyum metafosfat ise aynı reaksiyona fosfat cevheri yerine potasyum klorür alınması ile elde edilir. Ancak şimdilik endüstriyel olarak gerçekleştirilememiştir.



Dikalsiyum Fosfat :

Fosforik asidin monokalsiyum fosfat ve kireç ile nütürleştirilmesi sonucu elde edilir çok pahalı olması dolayısıyla gübre olarak pek fazla kullanılmamaktadır.

Ancak fosfat cevherine nitrik veya kloridik asitle atak yaptıktan sonra husule gelen P_2O_5 'in amonyakla tretmanı sonucu da elde edilebilir. Amonyaklaştırılmış süperfosfatlarda belirli oranda dikalsiyum fosfat mevcuttur.

«

Fluor'u Uçurulmuş Fosfat Cevherleri :

Fosfat cevherlerine silis ile birlikte fosforik asit veya bunlardan birinin katılması takiben su buharı ihtiva eden (ortamda $1400-1600^\circ\text{C}$ ta kalsinasyonu sonucu elde edilirler.

Fluorun bu şartlarda uçması sonucu elde edilen mahsul gübre olarak kullanılabilir efsaftadır. Ancak alkalin topraklarda iyi netice vermemesi ve oldukça pahalıya mal olması dolayısıyla büyük oranda kullanılmamaktadır.

3/3 — Sitrat Çözeltisinde Çözünemeyen Fosfatlar :

İnce öğütülmüş fosfatlı cevherler çok önemli miktarlarda doğrudan toprağa verilmektedir. Bu cevherler suda veya amonyum sitrat çözeltisinde hemen yok denecek bir çözünürlük gösterirler. Ancak toprağa gereken dikkatle verildiklerinde uzun vadede *e bilhassa asit topraklarda çok iyi sonuçlar verirler.

4 — Endüstriyel olarak kullanılan fosfat tuzları ve diğer fosforlu bileşikler :

Ekseriya yüksek saflıkta kimyasal bileşik-

1er olan bu grup üzerinde fazlaca durmaya-
cağız.

Ancak çok değişik terkiplerdeki bu bile-
şikler aşağıdaki gruplarda toplamamız müm-
kündür :

- inorganik Fosfatlar
- Kalsiyum Fosfatlar
- Amonyum Fosfatlar
- Sodyum Fosfatlar
- Fosfor klorid, sülfid ve penta oksitleri
- Fosforun organik bileşikleri.

BİBLİYOGRAFİK TANITIM

- ANTAKÎ, V. N.: Production of Elemental Phosphorus - Min. Eng. Vol. 9, 1957 p.p. 339 - 341.
- HIGNET, T. P.: Nitric Acid Acidulation of Phosphate Rock Ohem. Eng. Vol. 58, No. 5, 1951 pp. 166-169.
- SHOELD, M. et al.: Rock-Acid Ratio in Superphosphate Manufacture Ind. Eng. Chem. Vol. 41, 1949, pp. 1334-1337.
- TENNESSEE VALLEY AUTHORITY : Development of processes and equipment for production of phosphoric acid. T.V.A. Chem. Eng. Rept. 2, 1948 143 p.p.
- WILLIAM, H. WAGGAMAN, E. ROBERT RUHLMAN : Phosphate Rock Processing and Utilization Burau of Mines Information Circular. IC 7951.