

Mazıdağı Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin} Kalsinasyon Metodunun Tatbikatı Problemleri

©r. Öxer AYIŞKAN *

ÖZET :

>

Mazıdağ - Taşııt foslat cevherlerinin termik yolla zenginleştirilmesi sırasında, nispeten yüksek sıcaklık ve sürelerde yapılan kalsinasyonlarda, husule gelen CaO'nun bir kısmı söndürülemeyip bünyede kalmaktadır.

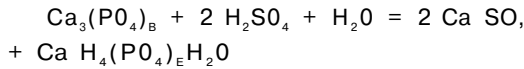
Konsantre tenörlerinin düşmesine sebep olan bu hadisenin, Taşııt apatiti dekompozisyonu sonucu ortamda husule gelen, SO₃ ve F gazlarıyla ilgili olduğu tespit edilmiştir.

GİRİŞ :

Fosfat cevherlerinin kalsinasyon metoduyla zenginleştirilmesinin prensibi, gübre fabrikasyonu sırasında istenmeyen karbonatlar, organik material gibi maddelerin eliminasyonu, dolayısıyla cevherin P₂O₅ olarak tenorunun arttırılmasıdır.

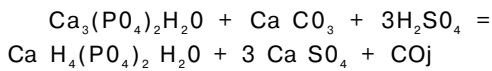
Gübre fabrikasyonu ham fosfat cevherinin kimyasal bir atakla suda eriyebilen fosfat tuzları haline dönüştürülmesinden ibarettir.

Meselâ Süperfosfat fabrikasyonu :



Trikalsiyum fosfat'a sülfürik asitle tesir ederek suda eriyebilen kalsiyum mono fosfat hidrat bileşimini elde etmektedir.

Ancak fosfatlı cevher içerisinde karbonat mineralleri mevcutsa bunlarda reaksiyona katılacak :



ve fazla asit sarfına sebep olacaklardır. Şu halde ham fosfat içerisindeki karbonat yüzdesi arttıkça gübre fabrikasyonu daha pahalıya mal olacak ve belirli bir yüzdenin üstünde fabrikasyon rantabilitesini kaybedecektir.

* M.T.A. Enstitüsü Teknoloji Şubesi.

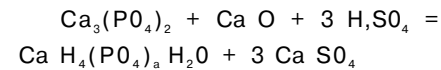
Bu durum gübre fabrikasyondan ewel karbonat minerallerinin fosfat cevherlerinden elimine edilmesinin önem ve gereğini gösterir.

Karbonatların fosfattan ayrılmasında kullanılacak fiziksel zenginleştirme metodları, bu minerallerin aynı karakterleri göstermesi dolayısıyla, hayli kısıtlıdır. Genellikle bugünkü halde ayırım Karbonatların fosfat'a nazaran düşük bozulma sıcaklığından istifade ile ayrıştırılarak :



husule gelen Ca O nun yıkamayla Ca(OH)₂ şekline sokularak bünyeden atılmasıdır. Ancak yıkama sırasında alınan bütün tedbirlere rağmen dünyanın hiçbir kalsinasyon tesisinde Ca O nun tamamı yıkamayla bünyeden atılamamakta hatta bazılarında atılabilen Ca O yüzdesi % 60 1 aşmamaktadır.

Bünyeden atılmayan bu Ca O yüzdesi konsantre tenorun nispeten fakir olmasına sebep olduğu gibi diğer taraftan fosfat fabrikasyonu sırasında daha fazla asit ihtiyacı gerektirmektedir.



Yukarıdaki mahzurları dolayısıyla Ca O'nun mümkün olduğu kadar fazla kısmını bünyeden uzaklaştırabilmek için çeşitli araştır-

malar yapılmıştır. Bu araştırmalarda Ca O'nun ayrılmasında karşılaşılan güçlüğün sebebi olarak genellikle aşağıdaki 3 husus gösterilmektedir.

1) CaO'nun kalsinasyon sırasında sertleşerek yıkamayla bünyeden atılamıyacak bir bileşime girmesi.

2) Kalsinasyonla kil minerallerinin sertleşmesi veya Ca O ile kombinezonlar yapması.

3) Ham cevher içerisindeki bir kısım silisli elemanların kalsinasyon sırasında Ca O ile silikatlar meydana getirerek bir kısım Ca O'yu yıkanamaz hale sokması.

Bu hususların mümkün mertebe önlenbilmesi için tedbir olarak ekseri fosfat cevherlerinde çok ince taneler halinde bulunan silisli materialin ve kil elemanlarının kalsinasyondan önce bünyeden atılması düşünülmüştür. Fosfat cevherlerinin kalsinasyon metoduyla zenginleştirilmesi yapılan tesislerde bu sebeple genellikle kullanılan çalışma tarzı aşağıdaki şekildedir :

1) Ön muamele : Mümkün olan en ucuz metodla ekseri kil mineralleri ve silis gibi steril elemanlarca zengin olan en ince tanelerin bünyeden atılmasıdır. İlk bakışta bu işlemin kuru pnömatik ayırma ile gerçekleştirilebileceği düşünülebilir. Ancak pratikte gerekli hasasiyet sağlanamadığı dolayısıyla genellikle ıslak ayırma metodları (hidrosiklon ayırması) kullanılmaktadır. Bu metodlara kalsinasyondan önce cevherin ıslatılmasını ve ayırmayı müteakip kurutulmasını gerektirmesi dolayısıyla hayli pahalıdır.

2) Kalsinasyon : Kalsinasyonun hedefi bünyedeki karbonatlı minerallerin dekompozisyonu, fosfat minerallerine bağlı organik materialin ve bünyo suyunun uçurulmasıdır. Termik muamele diyebileceğimiz işlem sırasında husule gelen hadiseler ve reaksiyonlar esas itibarıyla aşağıdaki faktörlere bağlıdır.

- Cevherin mineralojik kompozisyonu,
- Kalsinasyon sıcaklığı,
- Kalsinasyon zamanı ,
- Kalsinasyon ortamındaki gazlar.

3) Sonraki muamele.: Kalsinasyondan sonra husule gelen metal oksitlerinin (ekseri Ca O ve MgO) bünyeden atılmasıdır. Bu işlem genellikle iki safhada yapılır.

3/1 Söndürme safhası : Kalsine cevherin suda söndürülerek Ca O'nun Ca(OH)₂ şekline sokulmasıdır. Bu işlem çalışmanın en zor safhasını teşkil eder zira alınan her nevi tedbir ve buluş olarak getirilen yeni muamelelere rağmen kalsinasyon sonucu elde edilen CaO'nun tamamı Ca(OH)₂ şekline sokulamamaktadır. Bazı fosfat kalsinasyon tesislerinde kullanılan bütün tedbirlere rağmen husule gelen CaO'nun ancak % 50-60ı ca(OH)₂ haline sokularak bünyeden atılabilmektedir. Endüstriye! olarak bu problemi çözmek CaO'nun tümünü Ca(OH)₂ haline sokabilmek için pek çok metod geliştirilmiştir. Örneğin yıkama suyuna Mg Cl₂ ve NH₄ Cl ilâvesi kalsine cevheri suda kaynatmak, kaynatma sırasında pülp içerisinde S, H₂S ve CQ? gibi gazlar geçirmek gibi. Fakat bugünkü halde hâlâ en iyi metod cevherin soğuk su içerisine dökülmesi ile husule gelen termal şokla ve koyu pülpde kondisyona (karıştırmaya) tutulmasıyla bir nevi karıştırmayla söndürülmesidir.

3/2 Sönmüş kirecin- ayrılması : Ekseriya 40 mikron ayırması yapabilen dekantasyon, siklonaj veya kurutmayı müteakip pnömatik ayırma metodlarıyla gerçekleştirilir.

Taşı fosfat cevherleri ve 'mineralojik hususiyetleri : 1

Görüldüğü gibi kalsinasyon işleminde en önemli hususlardan biri de fosfat cevherlerinin mineralojik özellikleridir. Taşı yatağı fosfat cevherlerinin mineralojisi, Sahada Taşı ve Mahlebk köyleri arasında kalan kısmında yaklaşık olarak 50 milyon ton rezervi temsil eden bir numune üzerinde etüd edilmiştir. Esasta 54 kuyu ve 3 galeriden alınan numunelerin karışımı olan temsili numunenin analizi ve çeşitli mineralojik etüdlere dayanılarak (x ışını, termik pondéral, termik diferansiyel analizler ve polarizan mikroskop etüdleri) hesap edilen mineralojik kompozisyonu Tablo l'de görülmektedir.

TABLO T

Taşıt fosfat yatağı temsili numunesi

Kimyasal analiz		Mineralojik bileşim	
P ₂ O ₅	% 10,91	Apatit	% 28,90
Ca O	48,09	Kalsit	% 52,10
F	2,47	Ankerit	% 7,46
CO ₂	26,66	Kuars	% 6,30
SO ₃	0,39		94,76
Al ₂ O ₃	1,45		
Fe ₂ O ₃	0,59		
MgO	1,37		
Si O ₂	6,30		
	98,23		
— O	1,05		
	97,18		

fosforitlerinde SO₄ iyonları tarafından kısmen tamamlanmıştır.) dolayısıyla Taşıt fosfatlı mineralleri bilinen apatit cinslerinden farklı bir yapı arz etmektedir. (Ö. Ayışkan 1970).

Bünyesinde bir kısım PO₄ yerine yabancı elemanlar (% 3-4 CO₃ % 2.5 SO₄ ve normalden fazla F) ihtiva etmelerinden dolayı Taşıt fosforitlerinde PO₄ tenörü (ideal fluor tenörü (ideal fluor apatitte % 42 P₂O₅ olduğu halde) % 32 - 33 P₂O₅ aşamaz. Tenor düşüklüğündeki bir başka etken fosfatlı mineral bünye suyu ve organik material muhtevalıdır.

Şu halde fiziksel zenginleştirme metodları tatbikiyle fosfatlı taneler cevherlerden yüzde yüz saf olarak ayrılabilirler dahi elde edilecek konsantre tenörü % 32 - 33 P₂O₅'i aşamayacaktır. Daha yüksek kalitedeki konsant-

TABLO I/A

Çeşitli fosfat mineralleri ve formülleri

Mineral	Formülü	Parametreleri	
		«a»	«c»
Fluorapatit	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	9,37	6,88
Frankolit	Ca ₁₀ (PO ₄) ₅ (CO ₃ F) _{0,8} F,OH		
Kurskit		9,33	6,89
Taşıt fosforiti (Balıkdişi)	Ca ₁₀ (PO ₄) _{4,8} (CO ₃ F) ₂ F,OH	9,28	6,89
Taşıt fosforiti (Oolit ve Koprolit)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (CO ₃ F) _{0,55} (SO ₄) _{0,5} F,OH	9,35	6,88
	Ca ₁₀ (PO ₄) _{4,8} (CO ₃ F) _{0,9} (SO ₄) _{0,3} F,OH	9,31	6,89

Tablo 1 de apatit olarak adlandırılan fosfat minerali, numunedan mikroskop altında ayıklanan çeşitli tip fosfatlı tane (fosforit) tipleri üzerinde detayla incelenmiştir. Sonuç olarak bu tanelerin fosfat mineralinin bazılarında (balık dişleri) frankolit, bazılarında (koprolit ve oolitler) kurskit'e yakın strüktürde olduğu tespit edilmiştir. (Tablo I/A). Frankolit ve Kurskit fluor apatit, strüktüründeki PO₄'ün yerini kısmen CO₃ ve F'in doldurmasıyla husule gelen minerallerdir. Ancak Taşıt fosforitleri strüktürlerinde bunlardan farklı olarak birde SO₄ iyonlarının bünyeye girdiği tespit olunmuştur. (Frankolit veya kurskit'teki CO₃+F'in bir kısmı Taşıt

reler teorik olarak ancak kalsinasyon metoduyla yani bünyedeki pisliklerin atılmasıyla elde edilebileceği düşünülebilir.

Taşıt Cevherlerine Kalsinasyon Metodunun Tatbikati :

Taşıt fosfat cevheri üzerinde ilk kalsinasyon deneyleri AMSA tipi bir elektrik fırınında 900-950°C sıcaklık ve 2-2,5 saat zaman şartlarında yapılmıştır. Elde edilen kalsine mahsüller aynı şartlarda yıkanmış ince kısmın (-40/«.) atılması ile konsantreler elde edilmiştir.

Bu ilk deneylerin sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

— Çeşitli sıcaklık ve zamanlarda aynı tarz yıkamalarla elde edilen konsantre tenörleri kifayetsizdir. Yaklaşık olarak % 20 P-A

— Kalsinasyondan önce ince kısmın ayrılması konsantre tenörlerini büyük ölçüde etkilemez. % 21-22 P₂O₅

— Yıkama şartlarının değiştirilmesi, aşırı miktarlarda su kullanılması, (370 m³/ton) da konsantre tenörünü istenilen seviyeye çıkartamaz. (% 29 P₂O₅)

— Bu şekilde elde edilen konsantrelerin kimyasal ve mineralojik (x ışını) analizleri konsantre içerisinde mühim miktarda Ca O kaldığını göstermektedir. Söndürmede ve yıkamada alınan tedbirlere, kullanılan çok fazla suya rağmen bu bir kısım Ca O Ca (OH)₂ şekline dönüştürülerek bünyeden atılmamaktadır.

Konsantre tenörünün düşmesine sebep olan bünyede kalan Ca ü'nun meydana geliş nedenleri ve gerekli tedbirler aşağıdaki yoldan araştırılmıştır :

Numune 700 - 750 - 800 - 850 - 900 - 950 - 1000°C sıcaklıklarında 1/4, 1/2, 1 ve 2 saat sürelerde bir seri kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş elde edilen kalsine mahsülleri yani şartlarda yıkanmıştır.

Çalışma şartları :

— Kullanılan Numune : 100 g. ince kısım atılmış numune

— Kullanılan fırın : Four RIPOCHE type Sec 55

— Kullanılan kapsül: 19x14 cm. lik toprak kapsül

— Kalsinasyon sıcaklığı : Na Cl'in füzyon noktası olan 800°C'ta göre ayarlanmış iki ayrı pirometre ile kontrol edilmiştir.

— Kalsinasyon müddeti : Fırın kapağının açılmasından mütevellit sıcaklık düşmesi önleninceye kadar (yaklaşık 8 dakika) beklenmiş, fırın gerekli sıcaklığa çıkması zaman tutulmaya başlanmıştır.

— Öde edilen kalsine mahsül aşağıdaki yolla yıkanmıştır.

— 250¹ ce. su içerisinde fırından çıkarılmaz numunenin söndürülmesi

— 5 dakika karıştırma ve 200 ce. su ile -40 ifi'un ayrılması (aynı karıştırma ve eleme ameliyesi iki defa daha tekrar edilmiştir).

— + 40 jt. ve - 40 ju. fraksiyonları her biri 150 cc. suyla filtre edilerek kurutulup tartılmıştır. (beher deneyde kullanılan su 1,35 litredir). Muhtelif deneylerde elde edilen konsantre ve şlam ağırlıkları Tablo 2 de görülmektedir. Deneylerden biri (850°C/1 saat) 5 defa aynı şartlarda tekrar edilerek operasyon hatalarının ihmal edilebilir oranda olduğu (± 0.4 g.) tespit edilmiştir.

Tablo 2 de görüldüğü gibi başlangıçta kalsinasyon sıcaklık ve müddeti arttıkça karbonatlı mineraller daha fazla bozulmakta ve husule gelen CAO Şlamla atılmaktadır. Ancak 800°C ta bir saat (veya 850°C ta yarım saatlik) kalsinasyonlarda maksimum ağırlığa çıkan ayrılabilir şlam daha yüksek sühnet veya daha uzun sürelerde yapılan kalsinasyonlarda düşmeye başlamakta (1000°C ta 1/2 saatlik kalsinasyonda % 7,9'a kadar azalmaktadır).

Elde edilen konsantrelerin x ışını analizleri, 800°C/1 saatlik kalsinasyondan daha yüksek sıcaklık ve sürelerde yapılan deneylerde, konsantreler içerisinde sıcaklık yükseldikçe daha fazla bir kısım C a O nun kaldığını ve bunun Ca (OH) şekline sokularak şlamla anlamadığını göstermiştir.

Şu halde 800-850°C ta bir kimyasal veya fizyosimik hadise başlamakta ve sıcaklık ilerledikçe daha fazla CaO'yu söndürülemez hale sokmaktadır.

Reaksiyon muhakkak ki bünyedeki elemanlar veya bu elemanların bozulması sonucu husule gelen gazlarla ilgilidir. Bünyedeki karbonofminerallerinin bozulumu bizce arzu edilen

TABLO 2
Kalsine mahsullerin yıkanmasını müteakip
elde edilen konsantre (+ 40/J. ve slam
(- 40 µ.) ağırlıkları

Sıcaklık °C		Kalsinasyon süresi			
		1/4 saat	1/2 saat	1 saat	2 saat
700°	Konsantre +40 µ	90,1 g.	84,8 g.	73,8 g.	57,8 g.
	Slam -40 µ	2,2	3,6	10,7	23,0
750°	Kalsine	92,3	88,4	84,5	80,8
	Konsantre +40 µ	77,6	59,3	50,8	46,8
800°	Slam -40 µ	8,5	22,2	28,2	33,2
	Kalsine	86,1	81,5	79,0	80,0
850°	Konsantre +40 µ	58,8	51,4	44,6	44,6
	Slam -40 µ	23,0	28,9	33,8	34,2
900°	Kalsine	81,8	80,3	78,4	78,8
	Konsantre +40 µ	52,5	46,0	47,4	49,6
950°	Slam -40 µ	27,8	33,7	31,8	28,6
	Kalsine	80,3	79,7	79,2	78,2
1000°	Konsantre +40 µ	51,8	55,8	59,3	65,2
	Slam -40 µ	27,0	22,9	17,9	11,2
1000°	Kalsine	78,8	78,7	77,2	76,4
	Konsantre +40 µ	56,7	63,1	67,7	66,9
1000°	Slam -40 µ	21,3	14,0	9,0	9,2
	Kalsine	78,0	77,1	76,7	76,1
1000°	Konsantre +40 µ	65,9	67,6	66,8	65,2
	Slam -40 µ	9,8	7,9	8,6	9,8
1000°	Kalsine	75,7	75,5	75,4	75,0

kalsine edilen cevher 100 g. olup bundan elde edilen çeşitli mahsüllere ait ağırlıklar (yukarıda gram olarak verilmiştir), yüzde olarak müta-
laa edilebilirler.

ve CO2 haricinde gaz husule getirmeyecek de-
ğişimlerdirki bu gazın kalsinasyon sırasında
mühim değişiklikler meydana getireceği bek-
lenemez. Bu yüzden numune içerisinde karbo-
natlı minerallerden sonra en yüksek yüzdede
bulunan fosfat minerallerinin termik stabili-
tés! etüd edilmiştir.

Taşıt cevheri fosfatlı minerallerinin termik
stabilitesi :

Yukarıda Taşıt fosfat minerallerinin fran-
kolit ve kurskit yapısında oldukları ancak
bünyelerinde PO₄ yerine geçen CO₃ + F'in
kısmen SO₄ iyonları ile tamamlanması dolayı-
sıyla bir farklılık arzettikleri belirtilmişti.

Bu farklı yapıdaki apatit nevinin termik
özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiş aşa-
ğıdaki sonuçlara varılmıştır.

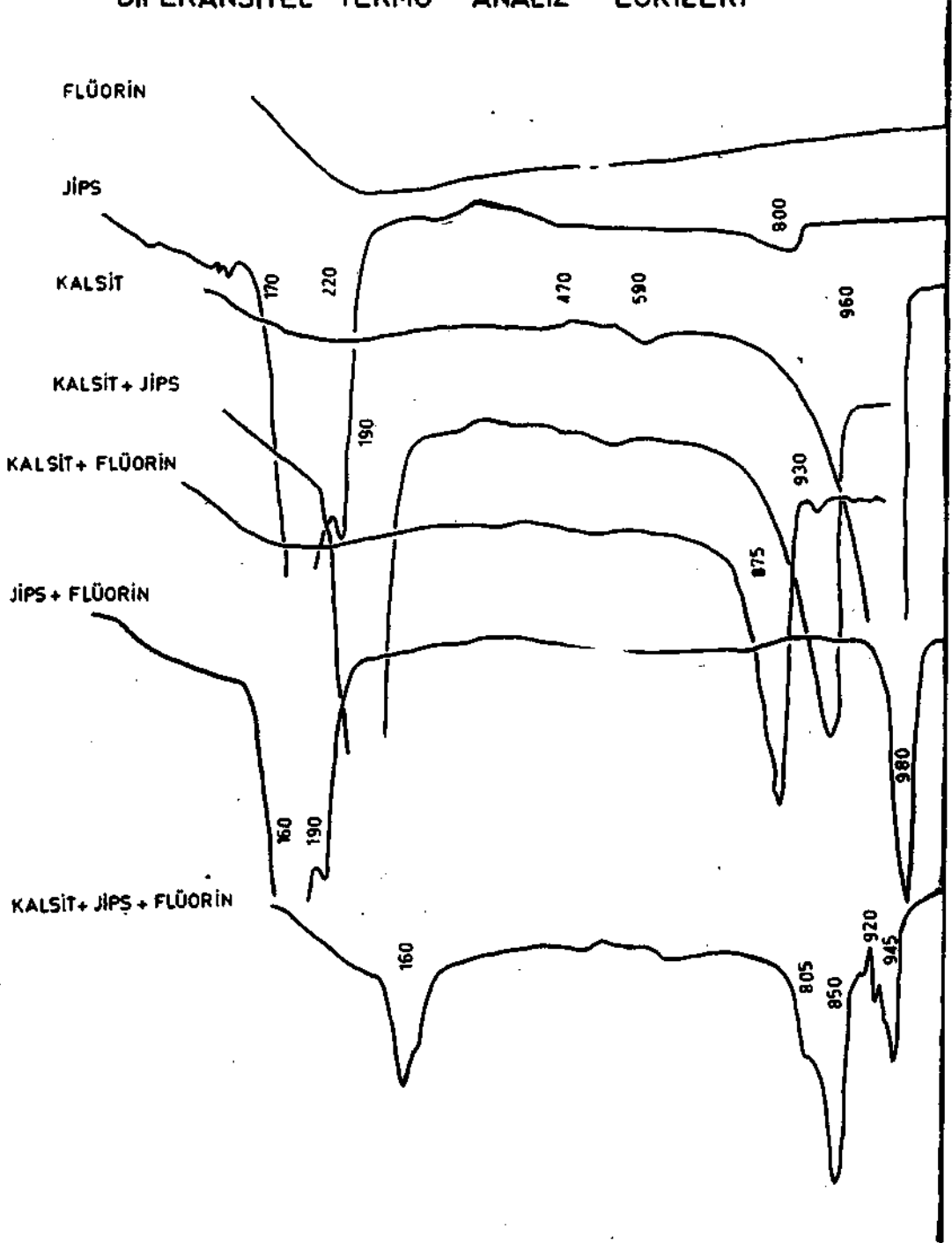
— Termo - gravi metrik analiz* : Taşıt
fosforitlerinde esas ağırlık kaybının 650-700
°C arasında başladığını diyagramın nihai sı-
caklığı olan 940°C'a kadar devamlı olduğunu
göstermektedir. Taıt numunesinden ayrılarak
elde edilen karbonat minerallerinin termo gra-
vimetrik diyagramlarında ağırlık kaybı nor-
mal olarak 720°C ta bittiğine göre; taşıt fos-
foritlerindeki devamlı ağırlık kaybı bünyede-
ki CQÎ, SO ve F'in uçuşuna bağlanabilir.

— Termik diferansiyel analiz*: Taşıt
fosforitlerinin termik diferansiyel eğrilerinde

* Taıt apatitinin termogravimetrik ve termik
diferansiyel analiz eğrileri (Ref. 7).

ŞEKİL-1

KARIŞTIRILAN ELEMANLAR ve KARIŞIMLARININ
DİFERANSİYEL TERMO ANALİZ EĞRİLERİ



710°C'taki bu exotermik pikin Taşıt apatiti stürüktürünün termik bozulumunu belirttiği ve bünyedeki sülfat iyonlarına bağlı olduğu neticesine varılmıştır.

Şu halde Taşıt apatiti 700°C tan itibaren bozulmaya başlamakta 710°C taki struktur dekompozisyonun müteakkip bünyesindeki C O₂, S O₃ ve F uçmakta fosfatlı tanelerin mineralojisi değişmektedir.

Bu husus Mineralojik ve kimyasal olarak çeşitli kalsinasyonlarda elde edilmiş konsantreler üzerinden tespate çalışılmıştır.

1) Mineralojik değişim : Çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş fosforit numunelerinin x ışını diyagramlarında aşağıdaki değişiklikler tespit edilmiştir.

— 700°C'ta 1 saatlik kalsinasyondan daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen fosfat konsantrelerinin x ışını diyagramlarında, apatit familyasına ait fakat kalsine edilmemiş taşıt fosforitlerinin diyagramlarında belirsiz olan, bazı pikler ortaya çıkar (221, 400, 112, 320) «kristalizasyondaki değişim»

— Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça difraktogramlardaki piklerin yer değiştirdikleri, kaymalar yapmak suretiyle parametrelerdeki değişimleri belirttikleri tespit edilmiştir. X ışını diyagramlarından hkl'leri 210, 300, 310, 410 ve 004 olan her pik için ayrı ayrı dⁿ'ler (dis-

tances réticulaires) ölçülerek hezagonal sistem formülüyle hesaplanan parametreler Tablo 3'te verilmektedir. (Çeşitli piklerle hesaplanan parametreler erasındaki fark ± 0,002 dir)..

Tablo 3 neticeleri kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kalsine içerisindeki fosfat mineralinin

TABLO 3

Taşıt fosforitlerinin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak parametrelerinde (görülen değişimler.

Taşıt fosforitleri	Parametreleri	
	«a»	«C»
Tabii hallerinde	9,32	6,89
700°C/1 saat kalsine	9,328	6,88
750°C/1 saat kalsine	9,336	6,88
800°C/1 saat kalsine	9,346	6,88
850°C/1 saat kalsine	9,354	6,88
1000°C/1 saat kalsine	9,358	6,88

parametrelerinin değiştiğini 1000°C civarında ise taşıt apatitinin tamamen fluor apatit şekline dönüştüğünü göstermektedir.

2) Kimyasal değişim: Taşıt fosfat numunesinin çeşitli sıcaklıklarda birer saat kalsine edilmesi elde edilen konsantrelerin önemli elemanlarca analizleri tablo 4'te verilmektedir.

TABLO 4

Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen konsantreler içerisindeki esas elemanların değişimleri.

Sıcaklık °C	Konsantre ağırlığı	% Ca O	% p ₂ O ₅ % olarak değişim	% S O ₃	% CO ₂	% F	Toplam
Tabii numune	100.—	49.60	15.28	1.45	23.75	2.42	92.50
700	73.8	53.80	20.66	1.64	11.43	2.50	90.03
750	50.8	53.50	29.63	2.06	3.34	3.38	91.91
800	44.6	54.—	32.81	2.06	2.15	3.80	94.82
850	47.4	54.80	31.03	1.64	1.67	3.47	92.61
900	59.3	57.30	25.02	1.61	1.04	3.10	88.07
1000	66.8	59.30	22.07	1.37	0.89	2.90	86.53
Tabii numune	Konsantreler içerisinde ağırlık olarak miktarları						
700		49.60	15.28	1.45	23.75	2.42	92.50
750		39.70	15.25	1.21	8.44	1.85	66.45
800		27.18	15.05	1.05	1.70	1.72	46.70
850		24.08	14.63	0.92	0.96	1.70	42.29
900		25.98	14.71	0.78	0.79	1.65	43.91
900		33.98	14.84	0.96	0.62	1.94	52.34
1000		39.61	14.74	0.92	0.59	1.93	57.80

Görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak konsantrelerin analizlerinde aşağıdaki değişimler tespit edilmiştir.

— Sıcaklık arttıkça % C O₂ azalır.

— % PaO_s 800°C'a kadar sıcaklık yükseldikçe artar su bu sıcaklıktan itibaren azalmaya başlar.

— % Ca O, P₂O₅ değişimine tamamen ters olarak azalır ve çoğalır. Bu husus konsantre içerisindeki esas gangü Ca O'nun teşkil ettiğini gösterir.

— % S O₃ ve F, P₂O₅ değişimine paralel olarak değişmektedir. Bu husus fosfat minerallerinin bünyelerinde oluşlarını gösterir. Ancak bu elemanların konsantreler içerisindeki ağırlıklarının değişimi incelenirse :

— 850°C kadar CO₂, SO₃ ve F'in miktar olarak devamlı azaldıkları görülür. (Taşit apatiti stürüktürünün bozulması neticesi bu elemanların bünyeden uzaklaştıklarını göstermesi bakımından enteresandır).

— 850°C tan yüksek sıcaklıklarda, konsantreler içerisindeki CO₂ azaldığı halde S O₃ ve F miktarları azalmakta, hatta bazı artmalar göstermektedirler. Şu halde 850°C'ı aşan kalsinasyonlarda uçan bir kısım S O₃ ve F konsantre bünyesinde tutulmaktadır. Bu husus Ca O nun konsantre bünyesinde kalışından S O₃ v eF'in sorumlu olduğu şüphesini doğurmuştur.

S O₃ ve F in kalsinasyona etkileri :

Kalsinasyon sırasında Taşit apatitinin bozulması sonucu husule gelen S O₃ ve F gazlarının kalsinasyon üzerindeki etkileri, suni karışımlar üzerinde yapılan bir seri kalsinasyon deneyi incelenmiştir.

Deneyler pratik olarak temiz kabul edilecek bir kalsit numunesine aşağıdaki minerallerin çok ince öğütüldükten sonra çeşitli oranlarda ilâvesiyle elde edilen karışımlar üzerinde yapılmıştır.

Flüorin (Ca F₂)
Jips (Ca SO₄ + 2 H₂O)
Kuars (Si O₂)

Flüorin ve jips'in çeşitli oranlarda karışımları

Sonra aynı deneyler, ilâveler, kalsit yerine, fosfat cevheri numunesine yapılmak suretiyle tekrarlanmıştır.

Numunelere karıştırılan Ca F₂ ve Ca SO₄ oranları, kalsinasyondan sonra bünyede tutulan S O₃ ve F yüzdelerindedir.

Tablo 5'ten çıkartılacak sonuçlar aşağıdaki şekilde guruplandırılabilir.

— Kalsit numunesinin kalsinasyonu müteakkip yıkanmasıyla husule gelen Ca O'nun hemen tamamı Ca (OH)₂ şekline sokulup, Şlam (—40) şeklinde bünyeden atılabilmektedir.

— Kalsit numunesine belirli oranlarda jips ve flüorin'in ayrı ayrı karıştırılması, Kalsinasyondan sonraki yıkamalarda bir kısım Ca (OH)₂ nin bünyeden atılmasını zorlaştırır.

— Silis karıştırıldığında ise kalsine mahsulün % 17,2'si yıkanamamaktadır. Görüldüğü gibi bünyedeki siliste kalsinasyon sonrasındaki yıkama işlemini etkilemektedir.

— Fakat aynı oranlardaki flüorin ve jips in birlikte, kalsit numunesine karıştırılması, çok önemli etki yapar, Numunenin hemen tamamı yıkamayla Ca (OH)₂ şekline döndürülemiyen Ca O halinde kalır.

Tablo 5'te karışımların atılmıyan kısımlarında Ca O ancak müşterek karışımlarda görülmektedir. Diğer karışımlarda Ca O görülmemesi söndürmenin yapılabildiğini ancak ayırmada muaffak olunamadığını gösterir. Sadece müşterek karışımlarda Ca O nun tesbiti söndürmenin yapılamadığını dolayısıyla yıkanmanın imkansız olduğunu göstermesi bakımından enteresandır.

Şu halde Ca O nun söndürülemeyip bünyeden atılmamasının sebebi SC[^]ün F ile yaptığı bir reaksiyon olmalıdır. Bu reaksiyonun tesbiti gayesiyle, karıştırılan elemanların her birinin ayrı ayrı ve karışımlarının termik diferansiyel analizleri çıkartılmıştır. Şekil 1 de görüldüğü gibi :

TABLO 5

Çeşitli karışımların 900°C ta yarım saat, kalsinasyonu ve mutad yıkama metodu ile elde edilen mahsullerinin ağırlık ve x ışını analizleri

Suni karışımlar	Yıkama mahsulleri g		+ 40 µ Mahsulü xışını analizi
100 g. Ca CO ₃	+ 40	7,5	Ca CO ₃
	— 40	63,6	Ca (OH) ₂
	Kalsine	71T	
94,3 g. Ca CO ₃ + 5,7 g. jips	+ 40	13,9	Ca CO ₃
	— 40	54,4	Ca (OH) ₂
	Kalsine	68,3	± Ca SO ₄
96,5 g. CaCO ₃ + 3,5 g. flüorin	+ 40	16,1	Ca CO ₃
	— 40	52,8	Ca (OH) ₂
	Kalsine	68,9	± Ca F ₂
65,8 g. Ca CO ₃ + 4,5 g. Silis	+ 40	17,2	Ca CO ₃
	— 40	52,1	Ca (OH) ₂
	Kalsine	69,3	± SiO ₂
91 g. Ca CO ₃ + 5,7 g. Jips + 3,5 g. Flüorin	+ 40	57,5	CaO
	— 40	12,1	Ca (OH) ₂
	Kalsine	69,6	± CaF ₂ , CaSO ₄
75,7 g. Ca CO ₃ + 8,1 g. jips + 16,2 g. Flüorin	+ 40	58,3	CaO <
	— 40	9,0	Ca (OH) ₂ >-v
	Kalsine	67,3	Ca F ₂
Fosfat numunesine Ca SO ₄ ve Ca F ₂ ilâvelerinin kalsinasyona etkisi			
Fosfat numunesi 100 g.	+ 40	53,0	Apatit
	— 40	25,9	± Ca O, Mg O
	Kalsine	78,9	
Fosfat Num. + 5,7 g. jips	+ 40	56,5	Apatit
	— 40	23,7	± Mg O, CaO, Ca F ₂
	Kalsine	80,2	
Fosfat Num. + 3,5 g. flüorin	+ 40	73,4	Apatit
	— 40	4,4	CaO
	Kalsine	77,8	Mg O, Ca F ₂
Fosfat Num. + 5,7 g. Jips + 3,5 g. Flüorin	+ 40	74,6	Apatit
	— 40	3,2	Mg O, Ca F ₂
	Kalsine	77,8	

— Flüorin termik diferansiyel analiz diyagramında 1040 °C kadar herhangi bir anomalî vermez.

— Jips 170-220 °C lar arasında kristal suyu kaybindan ileri gelen endotermik büyük bir pik ve 800 °C ta Jips - anhidrit dönüşümünden ileri gelen ufak bir endotermik pik vermektedir.

— Kalsit 960°C'ta Ca CO₃ stürüktürünün bozulumundan ileri gelen bir andotermik pik verir.

— Kalsit ve Jips karışımında her ikisinin karakteristik pikleri görülür. Ancak kalsitin piki 960 °C yerine 930 °C tadır.

— Kalsit flüörin karışımında ise Kalsitin pik'i 875 °C kadar düşmüştür.

— Jips ve flüonn karışımında (1/3 + - 2/3 oranında) her iki eleman içinde karakteristik olmayan 980 °C ta önemli bir andotermik pik belirir. Termik diferansiyel işlemi sonucu elde edilen mahsul camsı, opak ve kapsüle tamamen yapışmış durumdadır. (Şu halde flüörin ve Jips reaksiyon vermektedirler.)

— Kalsit, Jips ve flüörin üçlü karışımında ise termik diferansiyel eğride 800-950 °C arasında 6 büyük andotermik anomali görülmektedir. Elde ediltn mahsul kapsülden temizlenmeyecek kadar yapışkandır.

Bütün bu müşahaleler, Ca F₂ ve Ca S O₄ in kalsit ile (veya kalsitin bozulması sonucu teşekkül etmiş Ca O ile) reaksiyon yaparak, camsı yapıda bir çimento maddesinin teşekkülüne sebep olduklarını göstermektedir.

Ca O nun söndürülemeyip bünyede kalma-

Sına sebep olan bu çimento maddesi fosfat kalsinasyonu sırasında. Taşit apatitinin bozulması sonucu ortamda husule gelen S O₃ ve F gazlarının CaO ile reaksiyonu sonucu meydana çıkmaktadır.

Fosfat numunesine bu çeşitli elemanların karıştırılmasıyla alınan neticeler bu hususu daha bariz olarak göstermektedirler.

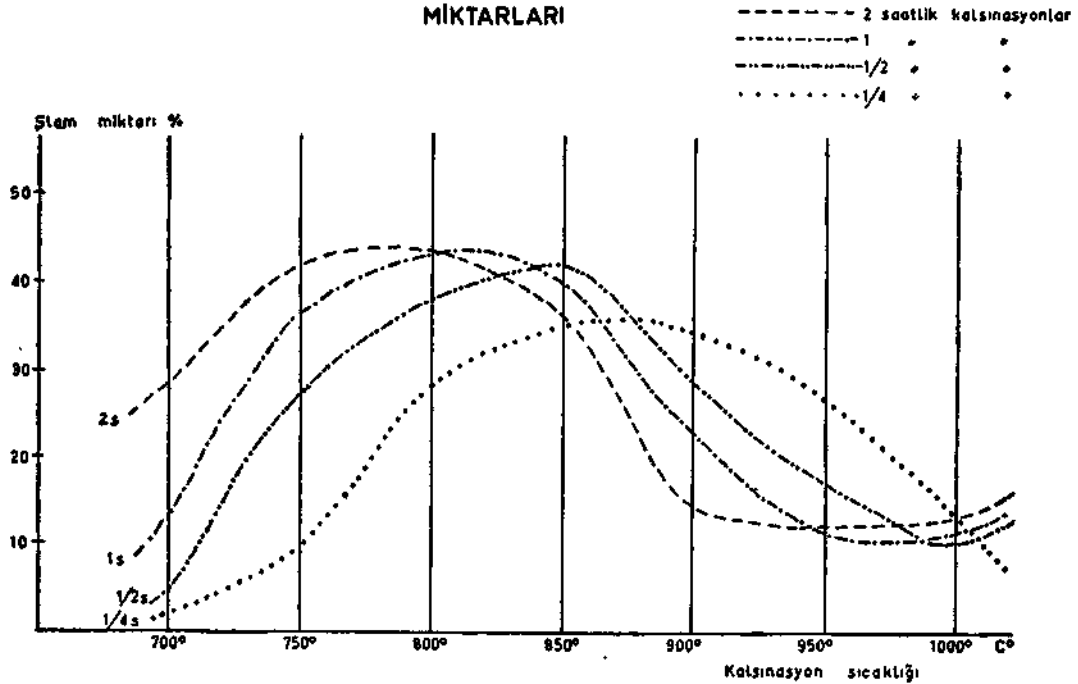
Tablo 5'te görüldüğü gibi CaF₂ karıştırmasının etkisi çok barizdir. Bu da ince kısmı atılmış numunelerle daha iyi konsantreler elde edilmesinin nedenlerini gösterir. Zira Taşit cevherinde en ince fraksiyon diğer fraksiyonlarca jipstle çok daha fazla miktarda ihtiva etmektedir (Ref 7).

Görüldüğü gibi alınan neticeler, şimdye kadar bilinenin aksina fosfat cevherlerinin kalsinasyonunundan sonra yıkamada karşılaşılan güçlüklerin, bünyedeki silis ve elemanlarından ziyade, apatitin bozulması sonucu husule gelen S O₃ ce F gazları ile alakalı olduğunu göstermektedir.

Konsantre tenörlerinin yükseltilmesi için gerekli tedbirler

Şekil 2 de çeşitli süre ve sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon deneylerinde fosfat numu-

ŞEKİL- 2
ÇEŞİTLİ SÜRE ve SICAKLIKLARDA YAPILAN KALSİNASYON DENEYLERİNDE FOSFAT NUMUNESİNDEN AYRILABİLEN ŞLAM MİKTARLARI



nesinden ayrılabilen şlam miktarları grafik halinde görülmektedir. Şekilden çıkartılacak sonuç kalsinasyon süresine bağlı olarak gerekli optimum sıcaklıkların değiştiğidir. Başca bir deyişle yaklaşık aynı zenginlikte konsantre almak için :

- 2 saatlik kalsinasyonlar 775°C ta
- 1 saatlik kalsinasyonlar 825°C ta
- 1/2 saatlik kalsinasyonlar 850°C ta

yapılmalıdır.

Bu değişik alternatifler fabrikasyonun ekonomisi yönünden önemlidir. Belirtilenlerden daha yüksek süre ve sıcaklıktaki kalsinasyonlarda yukarıda bahsedilen hadiseler husule gelecek ve yıkama zorlukları dolayısıyla elde edilen konsantre tenörleri düşük olacaktır.

Şu halde kalsinasyon şartlarını bu sıcaklık ve zaman faktörlerinin üzerinde zorlamamak gerekmektedir. Umumiyetle alışı gelen 900 derecenin üstündeki sıcaklık derecelerinde bir kaç saatlik kalsinasyonlar bu sebeple Taşit cevherinde menfi netice vermektedir. Görülrtefwj gibi ilk tedbir kalsinasyon sıcaklık ve süresinin belirli limitler içerisinde tutulması ile, izah edilen reaksiyonun teşekkülüne manî olmak, dolayısıyla koi3/ temizlenecek konsantreler elde etmektir.

Fakat yukarıda izah edildiSî aibi taşit aofitfi, büvesinde fostat yerine yabancı elemanların bulunması dolayısıyla tenörü ancak % 30 - 32 P₂O₅ olabilmektedir Kalsinasyonla fosfat mineralinin bünyesinin bozulması halinde

elde edilecek konsantrelerde bu tenorun aşılmasıyaacağı tabiidir.

Dolayısıyla fosforitlerin bünyesinde önemli bir değişimi gerçekleştiremeyen bu düşük derece veya sürelerde yapılan kalsinasyonlarda çok yüksek tenörlü konsantreler beklenemez

En yüksek dereceli konsantreler tabiatıyla fosfat minerallerinin stürüktürünün tam manasıyla değişime uğrayıp fluor apatit şekline dönüştüğü sıcaklıklarda elde edilebilir. Ancak bu tip kalsinasyonlarda yıkama işleminin gereğini verebilmesi için Ca O, S₂O₃ ve F müşterek reaksiyonuna mani olmak icabeder.

Bu hususta ancak birkaç küçük deney yapılmış Ca H PO₄ NK, PO₄ ve Na CO₃ gibi fluor'u adsorbe edici katalizörler kullanılarak nispeten daha iyi sonuçlar alınması sağlanmıştır.

Bir diğer husus elde edilen konsantreler suni gübre fabrikasyonuna tabi tutulacağı cihetle asitte erime hassalarıdır. Tablo 6 da Taşit fosforitleri kalsinasyondan sonraki halleriyle asitte erime karakterleri yönünden fluor apatit ve frankolitle mukayese edilmektedir.

Tablodan görüldüğü gibi Taşit fosforitleri tabii halleriyle diğer fosfat mineralleri ile mukayese edildiğinde büyük ölçüde asitte eriyebilir karakterdedir. Dolayısıyla fosfatlı tanelerin yapılarında değişiklik husule getirmesizin elde edilecek konsantreler doğrudan

TABLO 6

Taşit fosfat cevherlerinin tabii ve kalsinasyondan sonraki halleriyle % 2 lik sitrik asid solusyonundaki erimesi. (Her seferinde T g. numune kutlanılmıştır)

Numune	Orijinal tenor % P ₂ O ₅	Erimiyen kısım % P ₂ O ₅	kısım P ₂ O ₅ ağırlık	Eriyen kısım muhtevası
Kola Fosfatlı fFluorapatit)	38,38	39,15'	75,62	24,38
THIES Fosfatı (frankolit)	37,61	37,00	56,50	43,50
TAŞIT fosforiti (oolit)	32,46	19,80	12,08	87,92
TAŞIT cevheri 800°C konsantresi	32,81	36,84	67,79	32,21
TAŞIT cevheri 850°C konsantresi	31,03	37,53	73,93	26,07
TAŞIT cevheri flotasyon konsantresi	30,98	27,16	28,00	72,00

doğruya fosfatlı gübre olarak kullandırılabilecek görünüştedirler .

Kalsinasyon işleminden sonra Taşıt cevherinin asidte erime derecesi kalsinasyon sıcaklığının artışına paralel olarak azalmaktadır. Şu halde daha düşük sıcaklıklarda elde edilen nispeten zayıf (% 30-32 P₂O₅) tenörlü konsantreler asidte erime özelliklerinin nispeten fazlalığı dolayısıyla şayanı tercih olabirler.

Netice olarak bilhassa elde edilecek konsantrelerin asidte erime özellikleri üzerinde daha detaylı çalışmaların yapılması gerektiği görülmektedir.

REFERANSLAR

1. BUSHINSKI, G. I.: Classification des phosphates sédimentaires Dokl. Nauk. SSSR 1945, V. 47 No. 2 p. 127.
2. FREEMAN, H. P., CARO, J. H., HEINLY, N.: Effect of calcination on the character of phosphate rock. Agricultural and food Chemistry Vol. 12 No. 6 Nov-Dec. 1964, 19479 - 486.
8. LITEANU, C, MACAROVICI, S.: Formation et décomposition thermique de Fapatite (Communication présentée à la séance du 24 avril 1962 à l'Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R. filiale de Cluj).
- i. MASSON, J.: Enrichissement par calcination des minerais de phosphates carbonates. (Rev. de l'Industrie Minérale Vol. 41, No. 8, Août, 1959, p. 651).
5. PHILIPSON, T.: Construction des apatites (Tantbruk shogskolans annaler 1963, V. 29. No. 3 p. 267).
6. AYIŞKAN, Ö.: Etude de l'enrichissement des minerais de phosphate de Taşıt (Thèse de doctorat présentée à la Sorbonne 4 juin 1968).
7. AYIŞKAN, ö.: Taşıt (Mazıdağı - Mardin) Fosfat cevherlerinin minerolojik ve kimyasal yapısı Kimya Mühendisliği Aralık 1970, sayı 44.