

T.C

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CEVHER HAZIRLAMA ANABİLİM DALI

MAZIDAĞI-TAŞIT FOSFAT
CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN
ENDER SÖNMEZ

YÖNETEN
Yrd.Doç.Dr.FARUK EMRULLAHOĞLU

ESKİŞEHİR-1985

ÖZET

Etibank Mazıdağ-Taşıt Fosfat cevheri kalker çimento içerisindeki fosfatlı mineraller kollofanit, dahlit ve bol miktardaki kemik, diş kalıntılarından oluşmuştur. Ortalama $8,67 \text{ P}_2\text{O}_5$ tenörlü bu cevherde az miktarda ankerit ve kuvarsa rastlanmıştır.

Kırma-eleme ve kademeli öğütme deneyleri sonucunda fosfat minerallerinin iri fraksiyonlarda konsantre olduğu gözlenmiştir.

Daha önce yapılmış çalışmalarda gravite zenginleştirme yöntemleriyle olumlu sonuçlar alınamadığından bu tezde yalnızca flotasyon çalışmalarına yer verilmiştir.

Fosfatın yüzdürüldüğü flotasyon deneylerinde aminler kullanılmış ancak sonuçlar tatmin edici olmamıştır.

Kalsitin yüzdürülüp fosfatın bastırıldığı flotasyon deneylerinde fosforik asit ve Sodyumoleat beraber kullanılarak olumlu sonuçlar alınmıştır,

Son olarak fosforik asit, Na-Tartarat ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in birlikte kullanıldığı flotasyon işlemi denenmiştir.

Kademeli öğütme ve şlam atma yoluyla konsantre tenörünün ve randımanın arttığı gözlenmiştir.

Yapılan tüm zenginleştirme deneylerinde varılan en iyi sonuç % 74,14 randımanla % 25,57 lik bir konsantre elde etmek olmuştur.

En iyi flotasyon deneylerinden elde edilen konsantreler % 30 P_2O_5 değerine ulaşamamışlardır ancak bu değer bir ön konsantre için yeterli sayılabilir.

SUMMARY

Etibank Mazıdağ-Taşit Phosphate ore consists of mainly phosphate minerals such as collophane, dahlit and organic matter in calcite matrix.

Crushing, stepwise grinding and sizing tests indicated that phosphate minerals had been concentrated in coarser fractions.

Since the previous studies utilising gravity concentration methods have given little success, froth flotation was applied to the ore in this research.

Amines are used in order to float phosphate minerals, but the results were found not to be promising.

Reverse Na-Oleat flotation of calcite with depression of the phosphate minerals using phosphoric acid has offered reasonable results.

Flotation experiments in which phosphoric acid Na-tartarate and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ have been tested as reagents were performed.

It was observed that concentrate grade and recovery increased with stepwise grinding and desliming.

The best result indicate that a concentrate containing 25,57 % P_2O_5 can be obtained with about 74,14 % P_2O_5 recovery.

Although concentrates obtained under the best flotation conditions containe less than 30 % P_2O_5 , this value can be good enough for a pre-concentrate.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımın yönetimini kabul ederek, bana bu konuda çalışma olanağını sağlayan sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Faruk EMRULLAHOĞLU'na, öğrenimim süresince en iyiyi verebilmek için gayretlerini esirgemeyen hocalarım sayın Doç.Dr. Rifat BOZKURT, Yrd.Doç.Dr. Hüseyin ÖZDAĞ, Yrd. Doç.Dr. Erol OKUR, Yrd.Doç.Dr. Yaşar KİBİCİ ve Yrd.Doç.Dr. Tevfik GEDİKBAY'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm sayın Kimya Müh. Vedat SEVERCAN'a teşekkürü borç bilirim.

Ender SÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vii
GİRİŞ VE AMAÇ	1
1. GENEL BİLGİLER	2
1.1. Fosfat Yatakları	2
1.1.1. Fosfat Yataklarının Sınıflandırılması	2
1.1.2. Fosfat Yataklarının Jenezi	6
1.1.3. Fosfat Yataklarındaki Önemli Fosfor Mineralleri	10
1.2. Fosfat Konsantrasyonu Hakkında Litera - tür Araştırması	13
1.2.1. Magmatik Kökenli Fosfat Cevherlerinin Konsantrasyonu	13
1.2.2. Sedimanter Kökenli Fosfat Cevherle - rinin Konsantrasyonu	17
1.3. Fosfat Konsantrasyonunda Aranılan Özellikler	19
2. TAŞIT FOSFAT YATAĞI	22
2.1. Jeoloji	22
2.1.1. Coğrafya	22
2.1.2. Stratigrafi	22
2.2. Jenez	24
2.3. Petrografik Etüdler	27

2.3.1. Koyu Renkli ve Killi-Kalker Çimen - tolu Cevher	27
2.3.2. Sert Kalker Çimentolu Cevher	28
3. CEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ	31
3.1. Numunenin Alınışı ve Hazırlanması....	31
3.2. Numunenin Kimyasal Analizi	31
3.3. Tane Serbestleşmesi Etüdleri	31
3.4. Kırma-Eleme Deneyleri	33
3.5. Öğütme Deneyleri	33
3.6. Flotasyon Deneyleri	39
3.6.1. Fosfatın Yüzdürüldüğü Deneyler	46
3.6.2. Kalkerin Yüzdürüldüğü Deneyler	46
SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	63

GİRİŞ VE AMAÇ

Etibank Grup Başkanlığınca, Taşıt Fosfat yatağının muhtemel rezervi ortalama % 8-15 P_2O_5 tenörlü 250 milyon ton cevher olarak verilmektedir. (1)

1997 yılında ülkemizin fosfat konsantresi ihtiyacı 3,5 milyon tonun üzerinde olacaktır. (14) Artan bu ihtiyaç 250 milyon ton rezervli Taşıt cevheri üzerinde önemle çalışmayı gerektirmektedir.

Bu tezde amaç kırma-eleme, öğütme ve şlam atma işlemleriyle bir ön konsantre hazırladıktan sonra çeşitli flotasyon yöntemlerini deneyerek % 28-30'a yakın P_2O_5 içerikli nihai konsantre elde etmek olanaklarını araştırmaktır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Fosfat Yatakları

1.1.1. Fosfat yataklarının sınıflandırılması

Fosfat yatakları genellikle Magmatik orijinli yataklar ve Sedimanter orijinli yataklar olmak üzere iki tip olarak sınıflandırılabilirler.

1.1.1.1. Magmatik fosfat yatakları

Az rastlanan bu tip yataklarda esas fosfat minerali apatittir. En önemli örnek olarak % 45 Apatit ($\% 17 P_2O_5$) içeren Kola yarımadası (Rusya) verilebilir. (17)

Bu tip yataklar diğer Afrika ülkelerinde ve Brezilyada da bulunmaktadır. Palabora'daki (Güney Afrika) yatak yaklaşık % 25 Apatit ve bunun yanında % 0,56 Cu, Zirkon, Magnetit ve vermisulit içermektedir. (11)

1.1.1.2. Sedimanter fosfat yatakları

Bu tip yataklara "fosforitler" veya "fosfat kayalar" da denmektedir. Cevher mineralleri genellikle kollofanit, dahlit, franklinite vb. oluşmaktadır. İşletilen en büyük yataklar bu tipdirler.

TWENHOFEL oluşum yeri ve şekline göre bu yatakla-

rı şöyle sınıflandırılmıştır. (25)

A- Primer fosfat yatakları

- i) Tabaka yapılı deniz fosforitleri
- ii) Fosfatlı nodüller
- iii) Guano yatakları

B- Sekonder fosfat yatakları

- 1) Yıkanma sonucu meydana gelen yataklar
- 2) Fosfatlaşmış kayalar
- 3) Detritik fosfat yatakları

1.1.1.2.1. Primer Fosfat Yatakları

1.1.1.2.1.1. Tabaka yapılı deniz fosforitleri

Bu tür yataklar genellikle Permien, Devonien, Kre-
tasede meydana gelmişlerdir. Çok geniş alanlara üniform denile-
bilecek bir kalınlıkta yayılmaktadırlar. Bu yataklardaki fosfa-
tın esasını oluşturan apatit grubu mineraller amorf olup oolitik
konkresyon halinde veya nodüller şeklindedirler. Bazen oolitler
içinde omurgalı ve omurgasız hayvan kalıntılarına, fosfatik ka-
buklarda ise dahlit'e raslanmaktadır. Ayrıca kalsit, dolomit,
çört, markasit, pirit ve kuvars deniz fosfatiklerinde bulunan
diğer materyaldir. (20)

1.1.1.2.1.2. Fosfatlı nodüller

Çapları birkaç mm'den 6 cm'ye kadar değişebilen düzensiz şekilli tanelerdir. Merkezde fosfatlı bir çekirdek (kemik-diş parçası, kabuk,kaprolit) etrafında diğer elemanlar (kollofanit, kil vb.) bulunmaktadır. Fosfat tenörleri düşüktür. Birbirlerine genellikle kalker çimento maddesiyle bağlanmışlardır. Renkleri demir bileşiklerine göre kahverengiden siyaha kadar değişmektedir.

MURRAY'e göre fosfatlı nodüller, özellikle sahil boylarında büyük ve hızlı temperatur değişimleriyle deniz organizmalarının geniş çapta yok olması sonucu oluşmuşlardır. Nodüler yataklara Devonien, Permien ve Alt Kretasede rastlanmaktadır. (25)

1.1.1.2.1.3. Guano yatakları

Primer ve hakiki guano yatakları kuş yada diğer hayvanların dışkılarının kurak iklim şartlarının hüküm sürdüğü bölgelerde toplanması sonucu oluşmuşlardır. Bu dışkılardan ve ölü kuşlardan oluşan tabakalar bütün adayı kaplamakta ve kalınlıkları 3-8 m. arasında değişmektedir. Ancak 100 metreye ulaşanları da vardır. (17)

Taze guano ince toz halinde ve çeşitli organik maddeleri içeren bir karışımdır. İçerisinde fosfatlar, nitratlar, kalsiyumkarbonat, amonyak ve diğer maddeler bulunmaktadır. Yüksek ısı ve ani yağmurlar yardımıyla, guanolarda di-

be doğru yavaş yavaş bir bozuşma başlamakta, bunun sonucunda uçucu ve eriyebilir maddeler atılmaktadır. Bu arada amonyak kaybı, guano yatağının sertleşmesini sağlamakta bu işlemler sırasında kütlenin çatlaklarında hidrofosfatlar, nitratlar, okzalatlara vb. guano yataklarının karakteristik mineralleri meydana gelmektedir.

Aktüel ve eski guanolar asit fosforik üretimi için iyi bir hammadde kaynağıdır. Perudaki genç guanolar % 11 P_2O_5 , eski guanolar % 15 P_2O_5 içermekte olup işletilmektedirler.(24)

1.1.1.2.2. Sekonder fosfat yatakları

1.1.1.2.2.1. Yıkama sonucu meydana gelen fosfat yatakları

Pek kurak olmayan guano odalarında, yağın yağmur suları, guanolardan süzülerek aşağı doğru inerken, bakterilerin fermentasyon olayına da etki etmektedirler. Bu arada guanolar içerisindeki çeşitli maddeler değişik oranlarda çözünmektedir. Nitratlar, okzalatlara, karbonatlara ve amonyumfosfatlar kalsiyumfosfata nazaran daha çabuk çözünerek solüsyon haline geçmektedirler. Zamanla diğer maddelerin çözünmesi sonucu kütlenin kalsiyumfosfat içeriği artmakta ve guanolardan daha zengin sekonder fosfat yatakları meydana gelmektedir. Bu yataklardaki cevher genellikle açık gri veya beyaz renkte, gronüler ve gözenekli olmakta bünyelerinde kuş kemiklerinden başka fosile de raslanmaktadır. (25) Java denizindeki Nawru adasındaki yataklar bu tiptir.

1.1.1.2.2.2. Fosfatlaşmış kayaçlar

Çeşitli kayaçlar uygun şartlar altında çatlak ve gözeneklerden geçen fosforik asitli sular tarafından fosfatlaştırılmaktadır. Bu cins yataklara daha çok guano odalarında ve tropiklerde rastlanmaktadır. Ayrıca marn ve tebeşir yatakları da dağınık halde fosfatlı malzeme içermektedir. Bunların, aşağıya doğru süzülen solüsyonlar içerisindeki fosfatın karbonat ile yer değiştirmesi sonucu oluştuğu kabul edilmektedir.

Florida, Kuzey Karolina ve Kuzey Afrikada bu tip yataklara rastlanmaktadır. Bunlar "Pebble Phosphates" veya "Hard Rock Phosphate" diye de adlandırılmaktadır. (11)

1.1.1.2.2.3. Detritik fosfat yatakları

Dağılıp parçalanan fosfat yatakları çeşitli yollarla başka yerlere taşınmaktadır. Buyolla meydana gelen yataklara "detritik fosfat yatakları" denmektedir.

Bu tip yataklara Florida'da rastlanmaktadır.(4)

1.1.2. Fosfat yataklarının jenezi

Fosfat yataklarının jenezi hakkında bugüne kadar çok değişik fikir ve hipotezler ortaya atılmıştır. Bazı otoriteler fosforitlerin eski apatitlerin bozulması ile oluştuğunu ileri sürmekte, diğerleri ise fosforitlerin hayat yolu ile oluştuğunu iddia etmektedirler. Bu hipotezleri daha iyi

anlayabilmek için, jeolojik devirler boyunca tabiatta olage-
len fosfor sirkülasyonu olayını biraz açıklamak yerinde ola-
caktır.

Fosfor Sirkülasyonu: volkanik kayalardaki fos-
fatlar dekompoze olarak serbest kalmakta ve meteorik sular
tarafından denize taşınarak solüsyon haline gelmektedirler.
Deniz suyunda erimiş halde bulunan fosfor tedrici olarak grift
serilere geçip, solüsyon halden katı hale dönüşmekte ve sonra
tekrar canlı organizmalara geçmeye başlamaktadır. Bitkiler
küçük miktarlarda fosfor absorbe ederek bunu hücrelerini çe-
kirdeklerinde biriktirmekte, bitkileri yiyen basit hayvanlar-
da bitkilere benzer şekilde, daha yüksek sınıflara ait orga -
nizmalar ise, kabuklarını, kemiklerini, dişlerini yapmak için
kullanmaktadırlar. Organizmalar öldüklerinde bunların kalıntı-
ları leş yiyen hayvanlar ve kuşlar tarafından yenilip, bakte-
riler tarafından ayrıştırılmaktadır. Bütün bunlardan sonra
fosfor tekrar okyanussal solüsyonlara dönmektedir. Milyonlar-
ca yıldır devam eden bu olaylara fosfor sirkülasyonu denmekte-
dir.

Zaman zaman bu sirkülasyonda meydana gelen fos-
for kaçakları, sedimanter fosfat yataklarını meydana getir -
mektedir.

Fosfat yataklarının biyolojik yolla meydana gel-
diğini iddia eden biyolojik esaslı hipotezler sadece guano ya-
taklarını açıkliıyabilmektedir. Sonradan ortaya atılan kimya -
sal orijinli modern hipotezlerin yanında eski hipotezlerin
önemi kalmamıştır. Çünkü yapılan incelemeler bir sahadaki
fosfat akümülıasyonu ile burada yaşayan hayvanlar arasında

doğrudan bir bağıntının bulunmadığını göstermiştir.

Tabaka yapılı deniz fosfaritlerinin ve nodüler fosforit yataklarının jenezi bu gün genellikle kimyasal orijinli hipotezlerle açıklanmaktadır. Bu yatakların denizlerde meydana geldikleri bulunan fosillerle ispat edilmiştir.

1927 yılında MANSFIELD şunları ortaya koymuştur. "Fosfat yataklarının büyük bir kısmını teşkil eden fosfatik oolitler ve nodüller, bir ihtimalle deniz dibindeki fosfatik solüsyon veya kolloidlerden, biyokimyasal ve fizikokimyasal yollarla doğrudan doğruya meydana gelmişlerdir. Fosfatik materyal, denizlerdeki hayvanların iklim değişikliği vb. sebeplerle ortadan kalkması ile de temin edilmekte fakat daha büyük ihtimalle hayatın devamı için uygun olmayan derin oksijensiz sularda, fosfatik kalıntıların birikmesi yavaş yavaş uzun sürede olmaktadır. Bu şartlar mevcut su akıntıları ile okyanuslardan ayrılan ve fosfor denizi ismi verilen kırsımlardaki sularda meydana gelmektedir. Fosfatın yataklanması sırasında genellikle soğuk iklim hakimdir. Isının düşüklüğü hayvanların ve bitkilerin daha sık sularda yaşamalarına sebep olduğu gibi bakteri faaliyetini de azaltmaktadır. Ayrıca bitkisel hayatı kısalttığından buna bağlı olan hayvan hayatı da kısalmaktadır. Bakteri faaliyetinin azalması kalsiyum karbonatın çökmesine ve oolitik malzemenin oluşmasını sağlayan fosfatik solüsyonların konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır".

1937 yılında KAZAKOV ortaya attığı hipotezle fosforitlerin orijini problemini daha da basitleştirmiştir.

Buna göre, fosforit fasiyezleri sığ sulardaki platform sedimanları ile derin denizlerdeki jeosenklinal akümü-lasyonlar arasındaki sınır bölgede meydana gelmektedir. Jeosenklinal baseni, okyanus ile bağlantı halindedir. Bu bölgede iki tip yatak göze çarpmaktadır.

Platform fosforitleri: Genellikle nodüllü yapıda olup, düşük P_2O_5 tenörlüdürler. Glaukonit ve organik materyal ile birlikte bulunmaktadırlar.

Jeosenklinal fosforitleri: Çoğu zaman düzgün levhamsı şekilli yataklanmış olup, nispeten P_2O_5 tenörleri yüksektir. Genellikle kalker, çört ve siyah şeyl ile birlikte bulunmaktadır.

KAZAKOV'a göre "fosfat okyanus şevlerinin 50 200 metre derinliklerinde kimyasal olarak çökelmektedir. Bu ortamda yukarı doğru çıkan soğuk suların pH ve ısıları artmakta, buna karşılık CO_2 kısmi basıncı azalmaktadır. Su önce kalsiyum karbonat, sonra da kalsiyum fosfat ile doymuş hale gelmektedir. Kalsiyumkarbonat derhal çöktüğü halde fosfat bileşiği çökememekte, ya fotosentez zonunda fitoplanktonlar tarafından asimile edilmekte, veya 200 metrenin altındaki derinliklerde CO_2 içeriğinin fazla oluşu aşırı doymuşluk şartlarının meydana gelişini önlemektedir. Bu sirkülasyon sisteminde derin deniz suları basen'in bir tarafından yukarı çıkarken bunların içindeki fosfat konsantrasyonu, kimyasal çökeltme ve fitoplankton asimilasyonu ile geniş ölçüde azalmaktadır."

Daha sonraları 1953 yılında Mc KELVEY, KAZAKOV'un hipotezini ufak bir değişiklikle şöyle açıklamıştır.

"Fosfatın deniz suyunda eriyebilmesi, pH değeri-
nin azalması ile artmakta, bu nedenle pH'sı düşük olan soğuk
ve derin sularda fosfat konsantrasyonu olmaktadır. Bu ortam-
da CO₂ kısmi basıncı da yüksektir. Fosfatça zengin olan bu
soğuk sular, okyanusun daimi sirkülasyonu ile yükseldiği za-
man 1000-2000 m arasındaki derinliklerde pH'nın artması ile
beraber ısıdaki yükselme ve CO₂ kısmi basıncının azalması
fosfatın inorganik ve biyokimyasal olarak çökelmesini sağla-
makta, karbonatlar ise bu sulardan daha sık ve pH'nın bir
dereceye kadar daha yüksek olduğu derinliklerde çökelmekte-
dir". (20)

1.1.3. Fosfat yataklarındaki önemli fosfor mineralleri

Fosforitlerin kompozisyonlarının ve minerolojik yapılarının çok kompleks olduğu yapılan çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. (21) Fosforitlerin minerolojik yapılarının mikroskopta etüdü hemen hemen imkansızdır. Çünkü bunların bünyelerinde kriptokristalin ve amorf bileşikler ince tane-
li emrüteler ve çok miktarda izomorfik ramplasmanlar bulun-
maktadır. Mc CONNEL tarafından verilen listeye göre fosfat
kayaçlarında 38 çeşit fosfat minerali olup bunların pekçoğuna
nadiren rastlanmaktadır. (21) Genellikle apatit grubu mineral-
lere çok rastlanır. Makrokristalli apatit, magmatik orijin -
li fosfat yataklarında görülen $Ca_5(PO_4)_3 F$ formüllü apatit-
tir. Mikrokristalin ve kriptokristalin apatit ise sedimanter
yataklarda bulunan başlıca cevher mineralidir. (10)

Apatit Mineralleri

Fluorapatit	: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Klorapatit	: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hidroksilapatit	: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Karbonatapatit	: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)\text{H}_2\text{O}$

Apatit mineralleri uzun veya kısa prizmatik olup hegzagonal sistemdedirler. Kristal yapıları komplekstir. İri kristaller, kompakt, lifli, iğnemsî olabilirler. Hidrotermal orijinli olanların ekonomik değeri vardır.

Fiziksel Özellikleri

Dilinim	: Özellikle prizmatik kristallerde (0001) düzleminde
Kırılma	: Konkoidal, midye kabuğu
Sertlik	: 5 (Mohs)
Yoğunluk	: 3,2 gr/cm ³
Renk, parlaklık	: Sarımsı yeşil, kahverengimsi deniz yeşili, menekşe rengi bazan renksiz. Kırılma yüzeyleri camsı parlaklıkta. (15)
Çizgi rengi	: Beyaz

Kimyasal Özellikleri

Genel formülleri $\text{Ca}_5 (\text{F,Cl,OH})/(\text{PO}_4)_3$ dır.

İkinci sıradaki anyonlar F, Cl, OH' den birisi diğerinin yerine geçebildiği gibi bir arada da bulunabilirler. Fluorapatitte $OH \langle F \rangle Cl$, klorapatitte $F \langle Cl \rangle OH$, Hidroksilapatitte $F \langle OH \rangle Cl$, Karbonatapatitte $Cl \langle CO_3 \rangle F$ olmaktadır. (13)

Fosfatik kayalarındaki kripta-kristalin apatit cinsleri (22):

Fluorapatit

Klorian	: Klor-fluorapatit $F \geq Cl \gg OH$
Hidroksilian	: Hidroksil-fluorapatit $F \geq OH \gg Cl$
Karbonatian	: Karbonat-fluorapatit (frankolit)
Manganoan	: Mangan-fluorapatit
Strontian	: Stronsiyum-fluorapatit

Hidroksilapatit

Fluorian	: Fluor-hidroksilapatit
Klorian	: Klor-hidroksilapatit
Manganoan	: Mangan-hidroksilapatit
Karbonatian	: Karbonat-hidroksilapatit (Kollofanit)

Kollofanit

Fosfat kayalarından ve fosil kemiklerinden oluşmuştur. Karbonatian olup, Hidroksilapatit-fluorapatit serisindedir. Formülü $3Ca_3(PO_4)_2nCa(CO_3, F, O)(H_2O)$ şeklindedir. Kollofanit tabaka halinde veya kolloform strüktürdedir. Rengi

grimsi beyaz, yeşilimsi veya kahverengidir. Camsıdan reçineye kadar değişen parlaklıklar gösterebilirler veya mat olurlar. Yoğunlukları 2,9 dur.

Kollofanit sedimanter fosfat yataklarının en önemli minerali olup, kemik kalıntılarında rastlanan dahlit " $\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_4\text{CaCO}_3,1/2\text{H}_2\text{O}$ " ve frankolit (karbonat-fluorapatit) ile beraber bulunmaktadır.

TABLO 1'de fosfat yataklarında az olarak rastlanılan diğer fosfat mineralleri verilmiştir.

1.2. Fosfat Konsantrasyonu Hakkında Literatür Araştırması

Halen dünya üretiminin % 80'i sedimanter fosfat yataklarından, % 20'si de magmatik fosfat yataklarından elde edilmektedir.

1.2.1. Magmatik kökenli fosfat cevherlerinin konsantrasyonu

Karbonat içeriği az olan magmatik fosfatlar kırma, öğütme ve flotasyon yoluyla zenginleştirilebilmektedir. Rusyadaki Kola yarımadasında ve Güney Afrikadaki Palabora Fosfat işletmeleri bunlara örnek verilebilir.(18)

Finlandiyadaki Siilinjärvi fosfat cevheri (% 3,9 P_2O_5) N-Sarkosin kullanılarak % 35-38 P_2O_5 lik konsantre elde edilmiştir. (6)

Yine Brezilyada Jucupiranga madeninde % 5 P_2O_5

TABLO 1

İ S İ M	KİMYASAL FORMÜL	BULUNUŞU
DICKINSONİT	$H_2Na_6(Mn, Fe, Ca, Mg)_{14}(PO_4)_{12}H_2O..$	Pegmatitler içinde
FILLOWİT ...	$H_2Na_6(Mn, Fe, Ca)_{14}(PO_4)_{12} \cdot H_2O ...$	" "
FAIRFIELDİT.....	$Ca_2(Mn, Fe)(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O.....$	" "
KOLLINSİT	$Ca_2(Mg, Fe)(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$	Fosfatik kayalarda
REDDINGİT.....	$(Mn, Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 3 H_2O$	Pegmatitler içinde
FOSFOFERRİT.....	$(Fe, Mn)_3 PO_4 \cdot 3 H_2O$	" "
LANDESİT	$Fe_6Mn_{20}(PO_4)_{16} \cdot 27 H_2O$	Pegmatitlerde Reddingin alterasyonu ile
ANAPATİT	$Ca_3Fe(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$	Pegmatitlerde Apatit ile
VIVIANİT	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$	Çakıllı Fosfatlarda organik aksam ile
BOBIERRİT.....	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$	Guano yataklarında
VARİSKİT	$Al^{III}(PO_4) \cdot 2 H_2O$	Fosfat kayalarında
STRENGİT	$Fe^{III}(PO_4) \cdot 2 H_2O$	" "
METAVARİSKİT	$Al PO_4 \cdot 2 H_2O$	Variskit nodulleri içinde
METASTRENGİT	$Fe PO_4 \cdot 2 H_2O$	Pegmatitler içinde
HERDERİT	$Ca Be (PO_4) (F, OH)$	" "
AMBLİGONİT	$(Li, Na) Al (PO_4) (F, OH).....$	Pegmatitlerde Apatit ile beraber
KRANDALLİT	$Ca Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	Fosfat kayalarında
DELTAİT	$Ca(Al_2, Ca)(PO_4)_2(OH)_4H_2O$	" "
BRAZİLİANİT	$Na Al_3(PO_4)_2(OH)_4.....$	Pegmatitlerde Apatit ile beraber
GRİPHİT	$(Na, Ca, Fe, Al)_{24}Mn_{16}(PO_4)_{20}(OH)_{16}$	Pegmatitler içinde
WAGNERİT	$Mg_2(PO_4) F$	" "
TRIPLİT	$(Mn^{II}, Fe^{II}, Mg, Ca)_2(PO_4)(F, OH)$	Pegmatitlerde Apatit ile beraber
FRONDELİT	$(Mn^{II}, Fe^{II})Fe^{III}_4(PO_4)_3(OH)_5.....$	Pegmatitler içinde
DEHRNİT	$(Ca, Na, K)_5(PO_4)_3(OH).....$	Fosfat kayalarında

TABLO 1 (Devam)

İ S İ M	KİMYASAL FORMÜL	BULUNUŞU
LEWİSTONİT.....	$(Ca,K,Na)_5(PO_4)_3(OH)$	Fosfat kayaçlarında
TAVİSTOKİT	$Ca_3Al_2(PO_4)_3(OH)_3$	" "
LAZULİT	$(Mg,Fe^{II})Al_2(PO_4)_2(OH)_2$	Pegmatitlerde ve Fosfat kayaçlarında
DAVİSONİT.....	$Ca_3Al(PO_4)_2(OH)_3 \cdot H_2O$	Fosfat kayaçlarında
WARDİTE	$Na_4CaAl_{12}(PO_4)_8(OH)_{18} \cdot 6 H_2O$...	" "
MİLLİSİT	$(Na,K)CaAl_6(PO_4)_4(OH)_9 \cdot 3 H_2O$	" "
LEHİT	$(Na,K)_2Ca_5Al_8(PO_4)_8(OH)_{12} \cdot 6 H_2O$.	" "
TURKUVAZ'	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4 H_2O$	" "
KALKOSİDERİT.....	$CuFe_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4 H_2O$	" "
LUDLAMİTE	$(Fe^{II},Mg,Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$	" "
ENGLISHİT	$K_2Ca_4Al_8(PO_4)_8(OH)_{10} \cdot 9 H_2O$	" "
BERAUNİT	$Fe^{II}Fe^{III}_4(PO_4)_3(OH)_5 \cdot 3 H_2O$	Pegmatitlerde
WAVELLİT	$Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot 5 H_2O$	Fosfat kayaçlarında
STERRETTİT	$Al_6(PO_4)_4(OH)_6 \cdot 5 H_2O$	" "
ROŞERİT	$(Ca,Mn,Fe)_2Al(PO_4)_2(OH) \cdot 2 H_2O$...	Pegmatitlerde Apatit ile
MİNYULİT.....	$KAl_2(PO_4)_2(OH) \cdot 3/2 H_2O$	Fosfat kayaçlarında
VAUXİT	$Fe^{II}Al_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 7 H_2O$	" "
GORDONİT	$Mg,Al_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8 H_2O$	Nodüler Fosfat yataklarında
XANTHOPENİT	$Ca_2Fe(PO_4)_2(OH) \cdot 1/2 H_2O$	Pegmatitlerde Apatit ile
MONTGOMERYİT	$Ca_4Al_3(PO_4)_6(OH)_5 \cdot 11 H_2O$	Fosfat kayaçlarında
OVERİT	$Ca_3Al_8(PO_4)_8(OH)_6 \cdot 15 H_2O$	" "
TARANAKİT	$K_2Al_6(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 18 H_2O$	Guano yataklarında
ARDEALİT	$Ca_2H(PO_4)(SO_4) \cdot 4 H_2O$	Fosfat kayaçlarında
DİADOKHİT	$Fe_2(PO_4)(SO_4)(OH) \cdot 5 H_2O$	" "

TABLO 1 (Devam)

İ S İ M	KİMYASAL FORMÜL	BULUNUŞU
MONETİT	$\text{Ca H (PO}_4\text{)}$	Fosfat kayaçlarında .
TRİFİLLİT	$\text{Li, Fe}''(\text{PO}_4)$	Granit Pegmatitleri içi- nde Primer mineral .
LİTHİOFİLLİT	$\text{Li, Mn}''(\text{PO}_4)$	" "
HÜHNERKOBELİT	$(\text{Na, Ca}) \text{Fe}''(\text{PO}_4)$	Pegmatitler içinde Trifil- lit alterasyonu ile.
VARULİT	$(\text{Na, Ca}) \text{Mn}''(\text{PO}_4)$	" "
NATROFİLLİT	$\text{NaMn (PO}_4\text{)}$	Granit pegmatitleri içinde
FERRİ-SİKLERİT....	$(\text{Li, Fe}''', \text{Mn}'')(\text{PO}_4).....$	Pegmatitler içinde Trifil- litin alterasyonu ile.
SİKLERİT '.....	$(\text{Li, Mn}'', \text{Fe}''')(\text{PO}_4).....$	" "
ALLUAUDİT.....	$(\text{Na, Fe}''', \text{Mn}'')(\text{PO}_4)$	Sekonder mineraldir. Pegmatitlerde bulunur.
MANGAN-ALLUAUDİT..	$\text{Na Mn}'' \text{Fe}''' (\text{PO}_4).....$	" "
HETEROSİT.....	$\text{Fe}''' \text{Mn}''' (\text{PO}_4).....$	Trifillitin oksidasyon mi- nerali.Pegmatitler içinde
PURPURİT.....	$\text{Mn}''' \text{Fe}''' (\text{PO}_4).....$	" "
BERİLLONİT	$\text{Na Be (PO}_4\text{)}$	Pegmatitler içinde, Apatitle beraber.
ARROJADİT.....	$\text{Na}_2(\text{Fe}'', \text{Mn}'')_5 (\text{PO}_4)_4.....$	Pegmatitler içinde.
WHİTLOKİT	$\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$	Fosfat kayaçlarında.
GRAFTONİT	$(\text{Fe, Mn, Ca})_3(\text{PO}_4)_2$	Granit Pegmatitlerinde.
MONAZİT	$(\text{Ce, La, Y, Th}) (\text{PO}_4).....$	Pegmatitlerde ve Fosfat kayaçlarında.
BERLİNİT	$\text{Al (PO}_4\text{)}$	Fosfat kayaçlarında.
STFRKORİT.....	$\text{Na (NH}_4\text{) H (PO}_4\text{). } 4 \text{ H}_2\text{O}$	Guano yataklarında.
HANNAYİT	$\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2 \text{H}_4(\text{PO}_4)_4. 8 \text{ H}_2\text{O}$	"
HUREAULİT	$\text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4. 4 \text{ H}_2\text{O}$	Pegmatitlerde ve Fosfat kayaçlarında.
BRUSHİT	$\text{Ca H PO}_4 . 2 \text{ H}_2\text{O}.....$	Guano yataklarında.
NEWBERYİT	$\text{MgH (PO}_4\text{)} . 3 \text{ H}_2\text{O}$	Fosfat kayaçlarında.
STRUVİT	$\text{Mg (NH}_4\text{) (PO}_4\text{)} . 3 \text{ H}_2\text{O}$	Guano yataklarında.

içerem fosfat cevherinden % 36 P_2O_5 lik fosfat konsantresi
% 90 randımanla elde edilmektedir. (23)

1.4.2.

Sedimanter kökenli cevherlerin konsantrasyonu

Sedimanter karbonat fosfat cevherlerinde fosfat mineralleri fluorapatit, hidroksi-fluorapatit veya karbonat fluorapatit olup gang mineralleri kalsit, dolomit ve jipstir.

BLAZY ve HOUOT Taşıt cevherinden şok ile kırma kuru otojen, yaş öğütme ve siklonda ayırma, pnömatik gravite flotasyon yöntemleriyle bir ön konsantre elde ederek kalsinasyon-yıkama yoluyla % 31.25-% 34.43 P_2O_5 arasında değişen fosfat konsantreleri elde etmişlerdir.

ÖNAL % 12,20 P_2O_5 içeren kalker çimentolu Taşıt cevherinden sodyum-oleat ve fosforik asit kullanarak flotasyon yoluyla % 29,5 P_2O_5 içeren fosfat konsantresini % 84,60 randımanla elde etmiştir. (20)

Taşıt cevherine ısı tatbikinden sonra 60 °C de yapılan elektrostatik ayırma işlemi pek başarılı olmamıştır.

AYIŞKAN yaptığı flotasyon deneylerinde % 25 P_2O_5 lik bir konsantreyi % 50-55 randımanla elde etmiştir. Şlam atma işlemleri sırasında kayıplar fazla olduğundan randıman düşmektedir. Aynı cevherin termik yolla zenginleştirilmesi sırasında oluşan CaO 'in bir kısmı bünyede kalmaktadır. Bu yöntemle % 30 P_2O_5 içeren bir konsantre % 65 randımanla elde edilmektedir. (2)

Dünya fosfat üretiminin büyük bir kısmı flotasyon

yon yoluyla zenginleştirilerek yapılmaktadır. Fosfat mineral-
leri için flotasyon ilk kez 1925 yılında BROADBRIDGE ve EDSER
tarafından uygulanmış ve TROTTER ile WILKINSON tarafından
geliştirilmiştir. (3) İlk önceleri flotasyon 0,5-0,1 mm ara-
sındaki tanelere uygulanmaktaydı. 1929'da CHAPMAN ve LITTLE-
FORD agglomerate flotasyon metoduyla 1,5 ile 0,5 mm arasında-
ki taneleri zenginleştirmişlerdir. Bu flotasyonda tall oil
ve yağ asitleri kollektör olarak kullanılmıştır. 1930 larda
CRAGO, aminleri kullanarak silikat flotasyonunu gerçekleştiri-
miştir. Böylece iki kademeli flotasyon yapılarak P_2O_5 tenörü
% 26-28 olon kaba konsantre silis yüzdürülerek % 31-33 P_2O_5
e çıkarılmıştır. (7)

1930-1941 yılları arasında A.B.D.'de Florida,
Tennessee, South Carolina, Virginia ve Rusya Kola'da fosfat
flotasyon tesisleri kurulmuştur. Bunlardan Kola'da kurulan
tesis, iri kristalli apatit ile çalıştığından yüksek randı-
man alınmıştır. Daha sonraları Güney Amerika ve Kuzey Afrika
ülkelerinde fosfat flotasyon tesisleri kurulmuştur.

İsrail'de naftenik asit kullanılarak çok iyi
sonuçlar alınmıştır. Negev'de kurulan flotasyon tesisinde
kaprik asit veya kadimik asit kullanılmaktadır. (12)

Düşük tenörlü, kalker ganglı fosfat cevherle-
rinin 700-900 °C'de kavrulmasıyla kalker kalsinasyonu sonucu
 CO_2 uzaklaştırılması sağlanarak cevherin P_2O_5 tenörü yüksel-
tilmiştir. Kavurmadan sonra da zenginleştirme işlemlerine
devam edilebilmektedir. (8)

Bu metodla fosfat cevherlerini işleyen üç önem-
li tesis vardır.

Cezayirdeki Bir-el-Ater cevherini işleyen tesiste % 24,5-25,7 P_2O_5 ve % 10 CO_2 içeren fosfat cevheri 850-900 C'de kalsine edilip su ile yıkanarak elde edilen konsantrenin tenörü % 38,6 P_2O_5 e yükseltilmektedir.

İsrail-Oriondaki kalsinasyon tesisinde cevher 12 mm.nin altına kırılmakta ve 950 C'de kalsine edilmektedir. Kalsinasyondan sonra su ile yıkanan üründen $Ca(OH)_2$ ayrılmakta ve % 25 P_2O_5 , % 13 CO_2 içeren cevherin tenörü % 33 P_2O_5 e yükseltilmektedir.

A.B.D Kuzey Carolinadaki Lee Creek tesisinde flotasyon yoluyla elde edilen ön konsantre 850 C'de kalsine edilmektedir. Kalsine edilen ürüne su sıkılarak $Ca(OH)_2$ uzaklaştırılmakta % 30,78 P_2O_5 'lik ön konsantre % 32,95 P_2O_5 e yükseltilmektedir.

Elektrostatik ayırma yoluyla fosfat ve silisin ayrılmasında olumlu sonuçlar alınmıştır. (19) Ancak kalker fosfat ayırmasında bu başarıya ulaşılamamıştır. Elektrostatik ayırma yoluyla sadece flotasyon konsantrelerinin tenörü artırılabilinmiştir. (8)

1.3. Fosfat Konsantresinde Aranılan Özellikler

1.3.1. P_2O_5 içeriği

Fosfat cevherleri P_2O_5 veya $Ca_3(PO_4)_2$ (B.P.L. Bone Phosphate of Lime) içeriğine göre şurralarda kullanılır. (1 B.P.L. = 0,458 P_2O_5 = % 19,97 P)

- i) % 30 veya daha fazla P_2O_5 içerenler fosforik asit veya süper fosfat üretiminde.
- ii) % 24 P_2O_5 elemental fosfat üretiminde.
- iii) % 20 P_2O_5 içerenler öğütölüp gübre olarak

% 30'dan daha az P_2O_5 içeren hammadde kullanılması halinde yüksek oranda meydana gelen fosforik asit fazla yapışkanlığa sebep olmaktadır. Bu yapışkanlığı önlemek için fazla kalker kullanmak zorunluluğu doğmakta, maliyet yükselmektedir.

1.3.2. R_2O_3 içeriği

Demiroksit ve alüminyumoksit içeriği toplamına R_2O_3 içeriği denmektedir. Bunun değeri % 5'i geçmemelidir. $R_2O_3 : P_2O_5$ oranının 0,095' den az olması istenir.

1.3.3. MgO içeriği

MgO içeriğinin % 0,6'yı geçmemesi istenir. Eğer MgO içeriği % 1 civarında olursa diamonyum fosfat üretiminde enerji sarfiyatı artmaktadır.

1.3.4. $CaO : P_2O_5$ oranı

$CaO : P_2O_5$ oranı H_2SO_4 sarfiyatını etkilemektedir. Bu oran halen A.B.D'de minimum 1,6 dır.

Azot Sanayii T.A.Ş. fosfat kayası şartnamesi

TABLO 2'de verilmiştir.

TABLO 2

	%
P_2O_5	min. 29,9 (max. 250 000 ton için)
P_2O_5	min. 30,2-31 (348 000 veya 598 000 ton için)
CaO	49 - 51
SO_3	3,2 - 3,6
Cl	max. 0,05
F	max. 3,5
R_2O_3	max. 1,2 - 1,5
SiO_2	max. 4,5
MgO	max. 0,6
Organik madde	max. 0,8 - 1,0
$Na_2O + K_2O$	max. 2,0
CO_2	max. 6,0 - 6-64
Nem	max. 3,0
Suda çözünmeyen fosfatları teşkil eden Mn_2O_3 , TiO_3 , ZrO_2 gibi komponentler	max. 0.01
Tane boyutu	max. 3mm.

2. TAŞIT FOSFAT YATAĞI

2.1. Jeoloji

2.1.1. Coğrafya

Taşıt Fosfat yatağı Mardin ili sınırları içinde Derik-Mmazıdağı yolunun doğusunda bulunmaktadır. (Şekil 1)

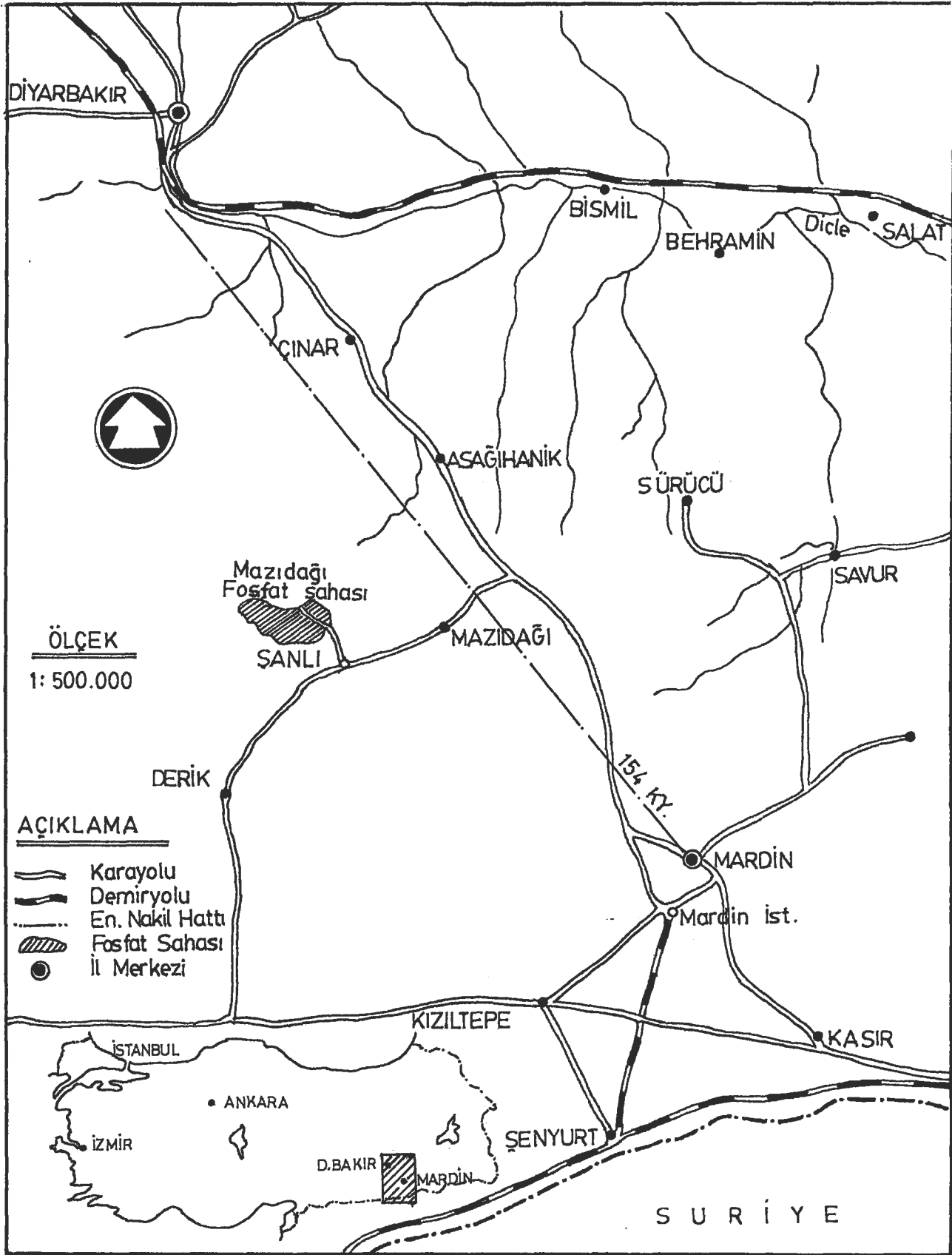
2.1.2. Stratigrafi

Taşıt formasyonu Mardin-Derik antiklinalinin kuzey kanadındadır ve 80 km². lik bir alana yayılmaktadır. Beyazdan sarıya kadar renk değiştiren çeşitli kalker marnlı kil horizonlarını içermekte ve kalınlıkları 0-12 metre arasında değişmektedir.

Taşıt formasyonunda fosfat, fosforitleşmiş balık kalıntılarından ve anorganik fosforit teşekküllerinden oluşmuştur. Esas itibarıyla anorganik bileşenler-: nodül, pelet, ovoid şeklindeki kollofanitten, fosforitleşmiş balık kalıntıları ise dahlitten müteşekkildir.

Taşıt köyü civarındaki fosfat zuhurlarında balık kalıntıları hakim durumdadır. Kalkerli marn içerisinde balina ve köpek balığı dişleri görülmektedir.

Mahlebik köyü civarında ince taneli kalker fasiyezi görülmekte, kalker içinde anorganik fosforitler bulunmaktadır. Fosfatlı tabakaların kalınlığı 1-3 m.arasındadır.(5)



ŞEKİL 1 : MARDİN-MAZIDAĞI COĞRAFİ DURUMU.

Taşıt formasyonunda fasiyezin kalınlığı ve sedimanlardaki fosfat miktarı, sinsedimanter alçalma ve yükselmelerden geniş ölçüde etkilenmiştir. Epinojen bir yükselme taşıt sedimantasyonu süresinde Mazıdağ bölgesini hareketli bir denizel akıntılar çevresi haline getirmiştir. Bu akıntılar iki türdür. Biri karadan gelen sıcak yüzey akıntıları diğeri açık deniz derinliklerinden gelen soğuk ve çözelti halinde fosfat taşıyan akıntılardır. her iki tür akıntılarla birlikte detritik, ince taneli, killi ve kalkerli molozlar gelmiştir. Kalkerli moloz, NE doğrultulu eşik hatları boyunca ve oksidasyon şartları altında sedimente olmuştur. ince taneli ve killi materyal ise eşik hatları arasındaki düzlüklerde çökelmiştir. Kapalı senklinallerde azalmalar meydana gelmiş ve burada organik-bitümlü maddelerle, balık kalıntıları birikmiştir. (Mahlebik köyü civarı)

Anorganik fosfat sedimantasyonu da Evciler köyü güneyindeki sedimanter eşiğin yükselmesi ile ilgili olup, açık Tetis denizinin derinliklerinden gelen soğuk su akıntıları, burada yüzey suları ile birleşmişlerdir. Derin akıntılar; fosfat eriyiği ve bol miktarda CO_2 taşımaktadır. Sıcak yüzey suları ile karışma sonunda ısı ve pH yükselmiş, CO_2 basıncı ise düşmüş ve böylece fosforun çökmesi için uygun koşullar meydana gelmiştir. (5)

2.3. Petrografik Etüdüler

Kalınlıkları 1-3 metre arasında değişen fosfat tabakaları geniş bir alana yayılmakta ve rezerv bakımından en ümit verici formasyonları ihtiva etmektedir. Fosfatlı tabakaların üst kısımları koyu renkli ve yumuşak killi-kalker çimentolu, alt kısımları ise sert kalker çimentoludur.

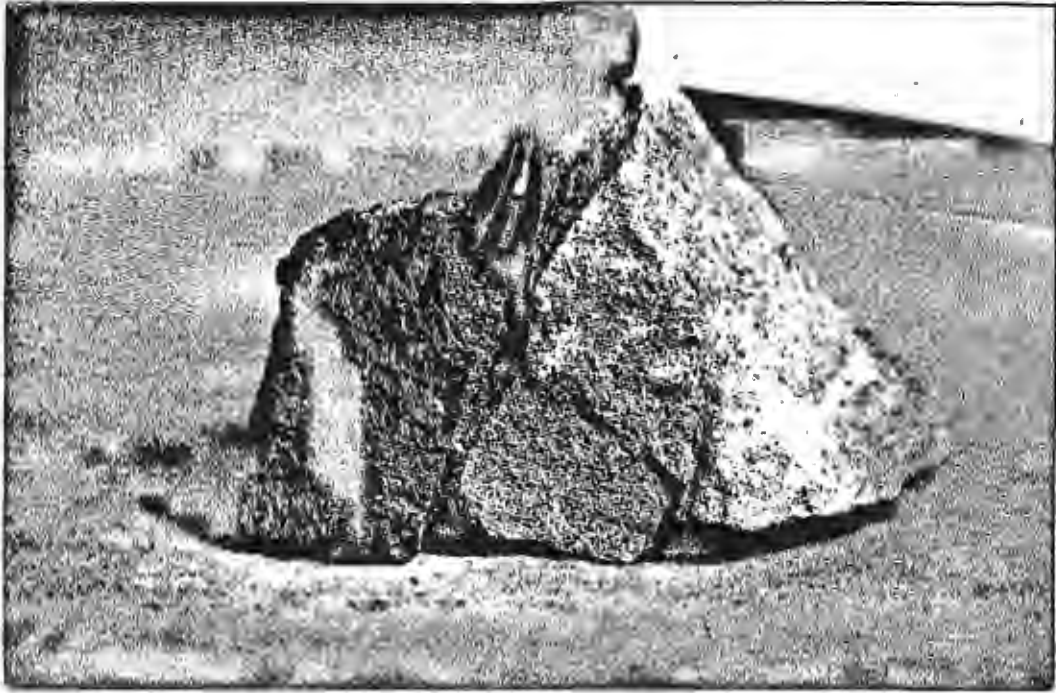
2.3.1. Koyu renkli ve yumuşak killi-kalker çimentolu cevher

Makroskobik özellikler: Kahverengi olup, fosfatik kumtaşı görünümünü vermekte, taş içerisindeki balık dişi ve diğer organik kalıntılar gözle görülebilmektedir. Ayrıca gevrek taş kolayca ufalanmaktadır. (Foto 1)

Mikroskobik özellikler: Çimento içinde fosfatlı mineral olarak kollofanit ve dahlit tespit edilmiş, ayrıca bol miktarda kemik ve diş kalıntıları görülmüştür. (Foto 2,3)

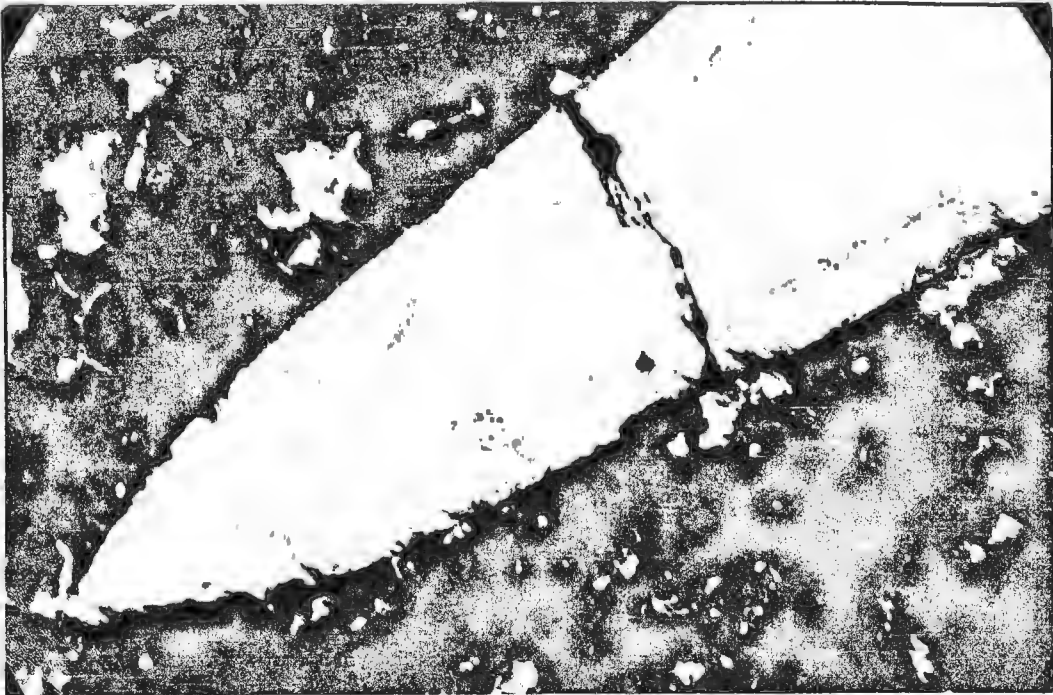
Kollofanit; tabii ışıktaki kahverengi, polarize ışıktaki ya tam sönme göstermekte veya çok koyu kahverengi yapılar arz etmekte ve tane boyutu 0,05-5 mm. arasında değişmektedir. Ancak iri taneler çok azdır. Ayrıca iri kollofanit tanelerinin içinde enklüzyonlar ve demirin içeri doğru intrüzyon yaptığı görülmektedir.

Dahlit; organik bünye (özellikle diş yapısı) gösteren formlar halinde, tabii ışıktaki çok açık kahverengi ola-



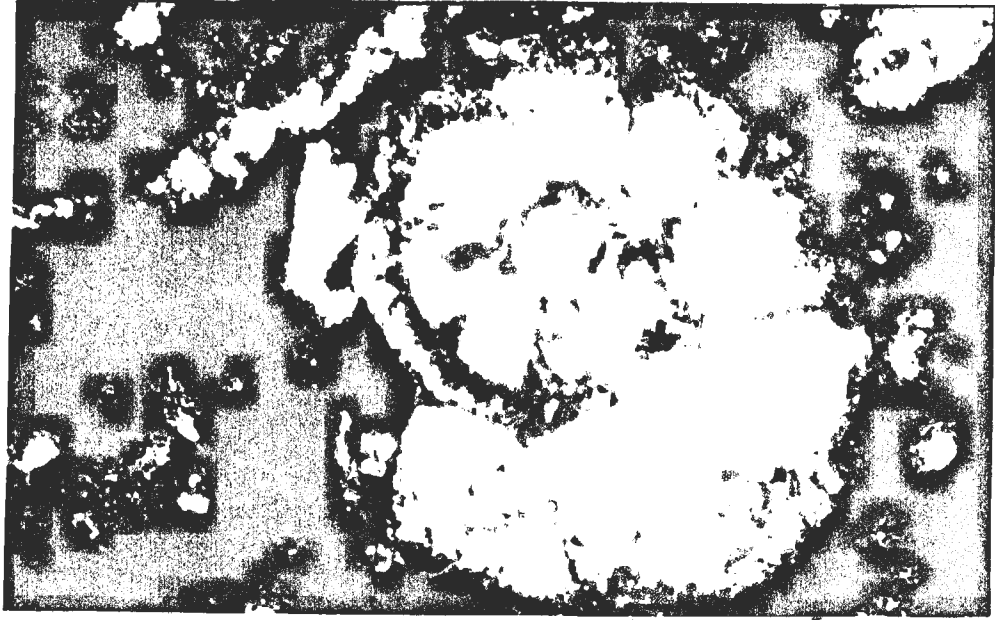
0 3cm 6cm

FOTO 1. Koyu Renkli ve Killi-Kalker Çimentolu Cevher



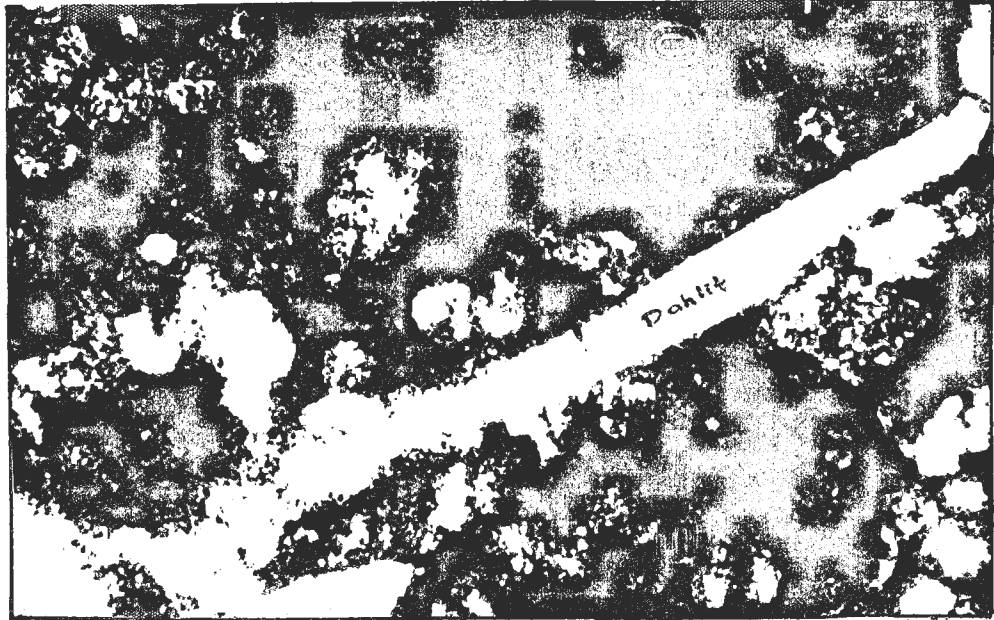
100 mikron

FOTO 2. Kalker Çimento İçinde Bir Balık Dişi



100 mikron

FOTO 3. Kalker Çimento İçerisinde Silifiye Fosil



100 mikron

FOTO 4. Kalker Çimento İçinde Kollofanit ve Dahlitler

rak görülmektedir. Dalgalı sönme göze çarpmaktadır. Tane boyutları 0,08-5 mm. arasında değişmektedir.

Çimento materyali genellikle kalker ve mikrokristalin kalsittir.(0,01 mm'den küçük) Çok az miktarda kuvars ve ankerit görülmektedir. Ayrıca az miktarda demirhidroksitler çimento içerisinde görülmektedir.

2.3.2. Sert kalker çimentolu cevher

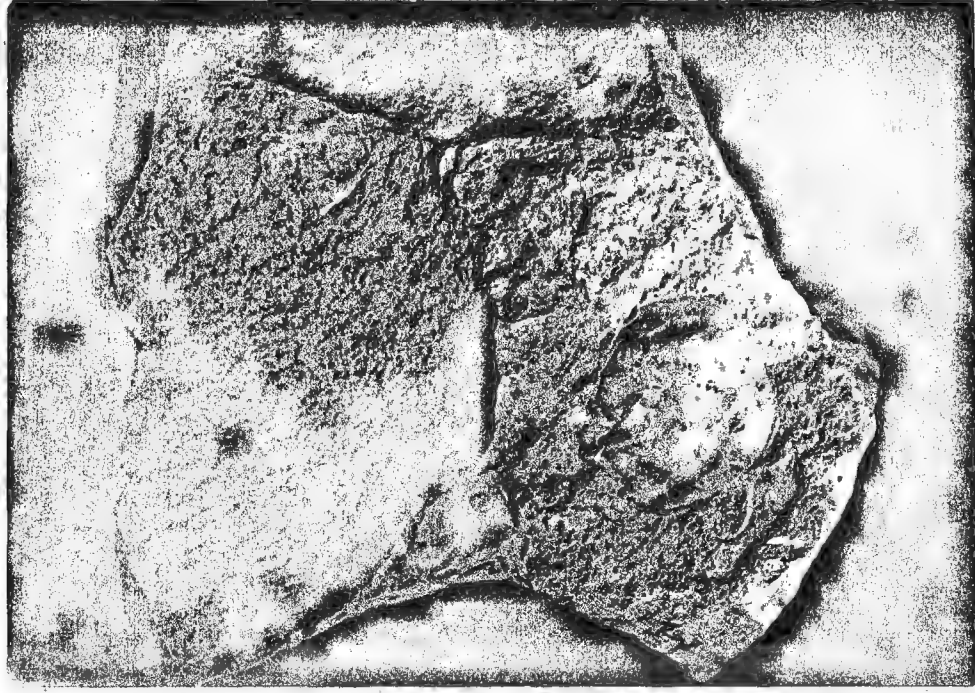
Makroskobik özellikler: Numunenin sarımsı beyaz olduğu ve kireçtaşı görünümünde olduğu söylenebilir. Yapı itibarıyla sert olup zor kırılmaktadır. (Foto 5,6)

Mikroskobik özellikler: Kristalize kalker çimento içinde fosfat taşıyan taneler daha ziyade kollofanit, az miktarda dahlit ve organik materyalden ibarettir. (Foto 7,8)

Kollofanit; burada kollofanitin yumuşak çimentolu numunedeki özellikleri yanında, kalker çimentonun ince bir kuşak şeklinde kollofanit etrafında yeniden kristalleştiği görülmektedir. Kollofanitin tane boyutu 0,05-1 mm. arasında değişmektedir.

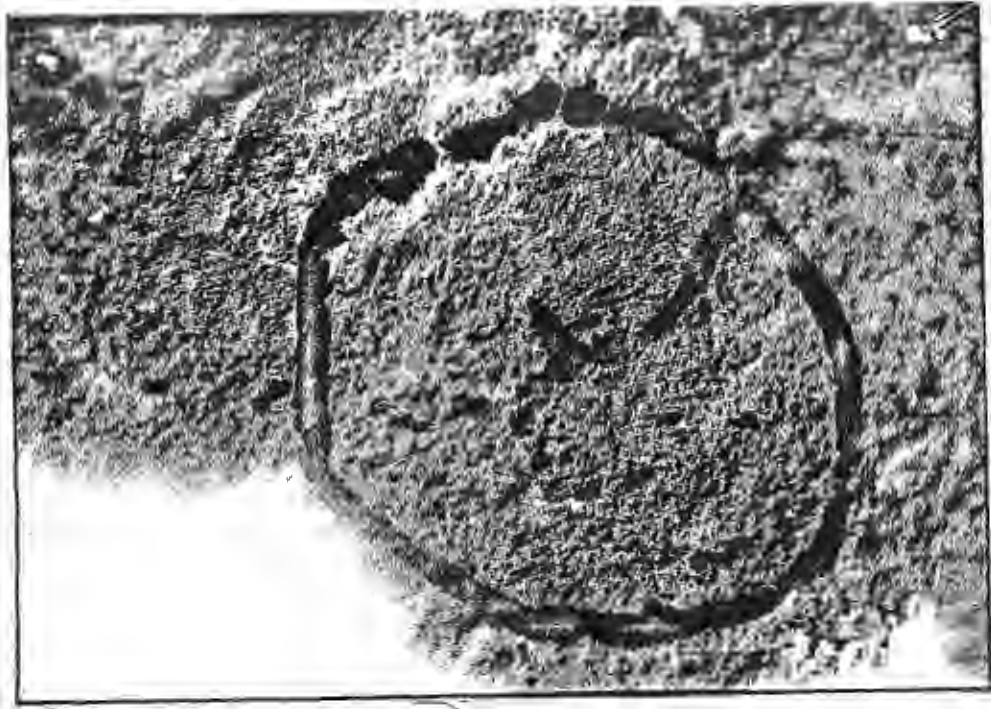
Dahlit; az miktarda rastlanmakta ve organik bün-yeye göstermektedir. Tane boyutu 0,05-2 mm. arasında değişmektedir.

Kriptokristalin kalker çimento 0,01 mm'den küçük kalsit kristallerinden müteşekkildir. Ayrıca çimento içinde mikrokristalin (0,1 mm'der küçük) kuvars görülmüştür.



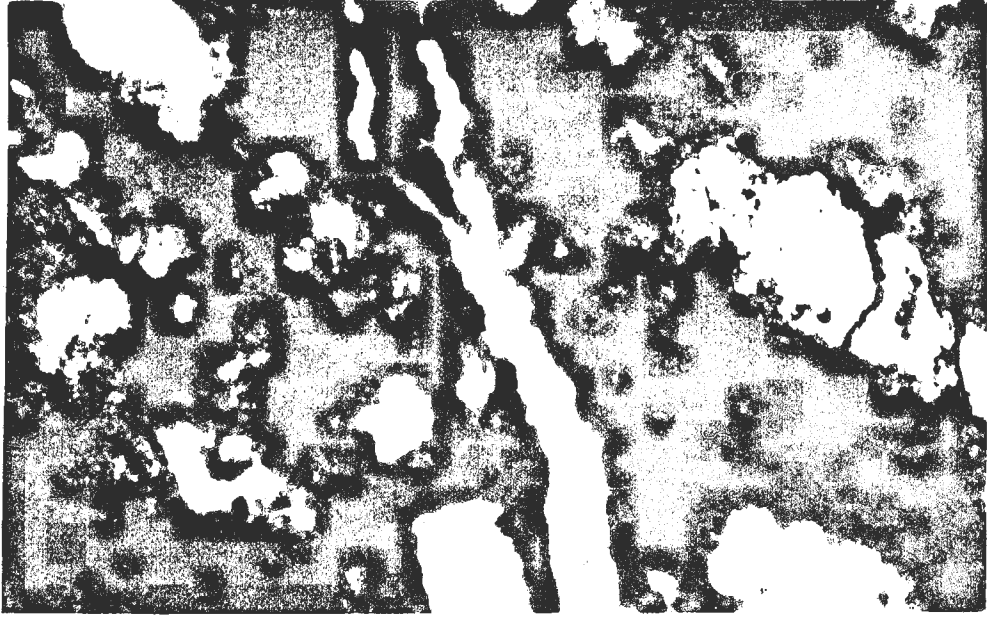
0 5cm 10cm

FOTO 5. Sert Kalker Çimentolu Cevher



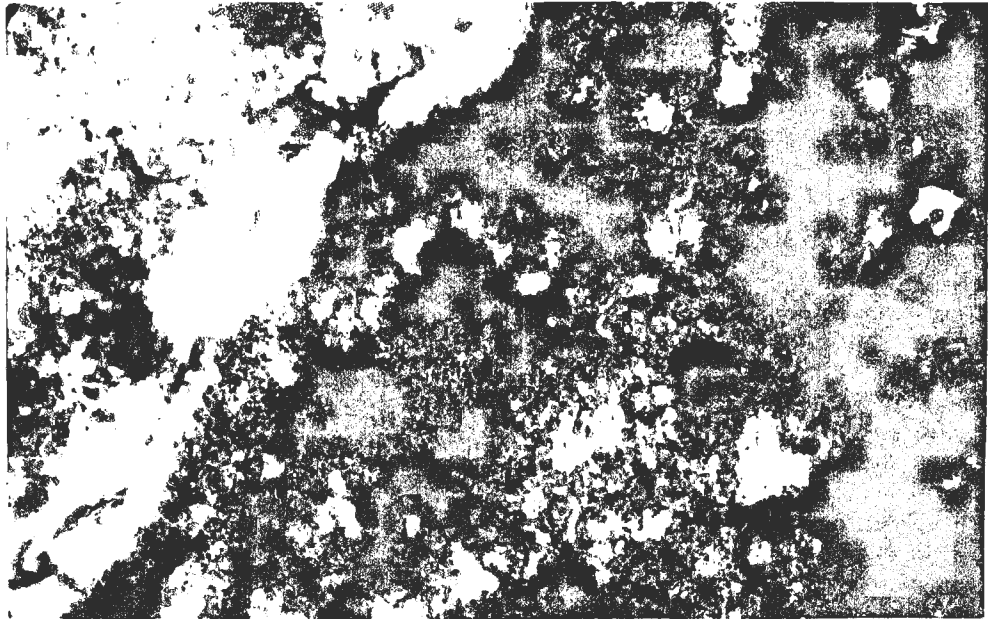
0 4cm 8cm

FOTO 6. Kalker Çimento İçinde Bir Balık Dişi



100 mikron

FOTO 7. Çatlak Sistemi İçinde Teşekkül Etmiş Kuvvars
Kristalleri



100 mikron

FOTO 8. Cevherde Kil Dolgu

3. CEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ

3.1. Numunenin alınışı ve hazırlanması

Etibank tarafından yatağın değişik seviyelerinden açılan arama galeri ve kuyularından alınarak stoklanmış numunelerden, yaklaşık 1,5 ton alınıp döritleme yoluyla 350 Kg. kadarı ayrılarak paketlenmiştir. Bu numuneler daha sonra Etibank yetkilileri tarafından A.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Bölümüne gönderilmiştir.

Bu numunelerden mineralojik analizler için temsili parçalar ayrılmış, geriye kalanı boğaz açıklığı 4 cm.ye ayarlanan çeneli kırıcıdan geçirilmiştir. Bunun yarısı ayrıldıktan sonra diğer yarısı boğaz açıklığı 1 cm.ye ayarlanan çeneli kırıcıdan geçirilmiştir. Elek analizleri için bir miktarı ayrılan -1 cm. altı cevher konili kırıcıda -5 mm. altına kırılmış ve daha sonraki deneylerde kullanılacak bir şekilde paketlenmiştir.

3.2. Numunenin kimyasal analizi

Temsili olarak alınan 150 gr'lık numune havanda 100 meş'in altına indirilmiş ve bu numune üçe ayrılarak bölümümüzün kimya laboratuvarında üç safhada analize alınmıştır. Komple sonuçlar TABLO 3'de görülmektedir.

TABLO 3. Numunenin Komple Kimyasal Analizi

MADDE	%
P_2O_5	8,67
CaO	46,22
SiO_2	6,34
MgO	4,63
Al_2O_3	1,22
Fe_2O_3	0,98
F	0,93
SO_3	1,20
Ateş kaybı	27,30
TOPLAM	99,72

3.3. Tane serbestleşmesi etüdleri

Mikroskopta yapılan çalışmalarda kollofanitin % 80'inin 0,5 mm altında % 20'sinin 0,5 mm.den büyük tanelerden oluştuğu görülmektedir. Dahlitin % 45'i 0,5 mm. altında % 55'i 0,5 mm.den büyüktür. Kollofanitin % 25'i, dahlitin ise % 15'i 0,1 mm. civarındadır. Ayrıca az miktarda mikrokristalin (0,05 mm. altı) kalsit ve kuvarsa rastlanmıştır.

3.4. Kırma-Eleme deneyleri

Cevher önce laboratuvar tipi çeneli kırıcıda -4 cm. altına kırılmış, elek analizleri ve her fraksiyondaki P_2O_5 tayini yapılmıştır. Sonuçlar ŞEKİL 2 ve TABLO 4' de verilmiştir.

Çeneli kırıcıda -1 cm. altına indirilen cevherin de aynı şekilde elek analizi ve her fraksiyondaki P_2O_5 tayini yapılmış, sonuçlar ŞEKİL 2 ve TABLO 5'de gösterilmiştir.

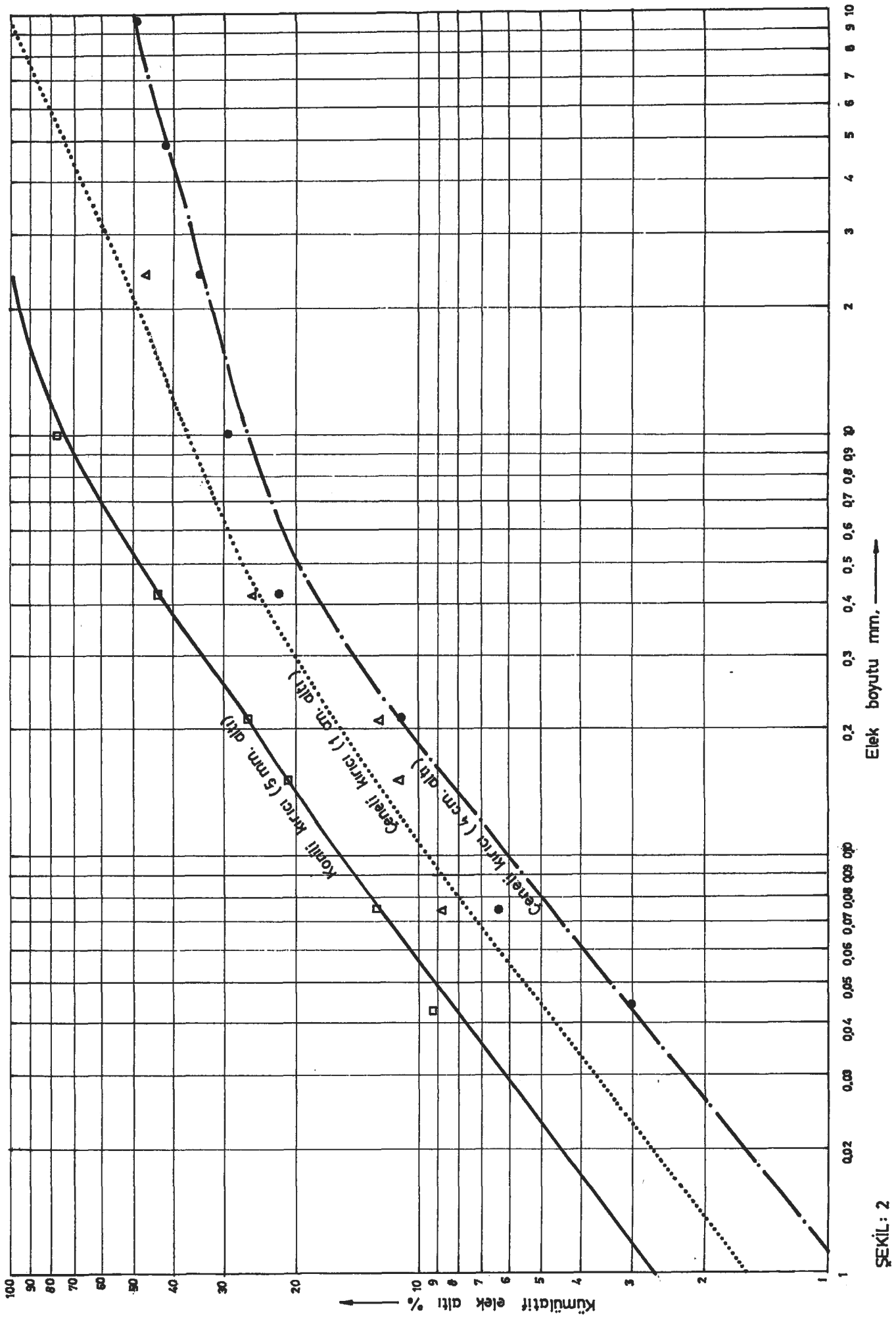
Laboratuvar tipi konili kırıcıda 5mm. altına kırılan cevherin elek analizleri ve P_2O_5 tayinine ait sonuçlar ŞEKİL 2 ve TABLO 6'da verilmiştir.

3.5. Öğütme deneyleri

Konili kırıcıda 5 mm. altına kırılan cevheri tane serbestleşme boyutuna (0,1 mm.) indirmek için laboratuvar tipi bilyalı değirmende öğütme yapılmış, her fraksiyondaki P_2O_5 miktarı tespit edilmiştir.

Cevherin gevrek yapıdaki kalker içermesi öğütme esnasında fazla miktarda şlam oluşmasına neden olmaktadır. Şlamin zenginleştirme işlemlerinde doğuracağı güçlükleri en aza indirebilmek için öğütme kademeli olarak yapılmış ve her defasında belli bir boyutun elekaltı ayrılıp eleküstü tekrar öğütülmüştür.

Deneyler 205 mm. çaplı laboratuvar tipi çelik



ELEK EBADI mm	% N	% P ₂ O ₅	N x P ₂ O ₅ %	ELEK ÜSTÜ			P ₂ O ₅ % RANDIMAN	ELEK ALTI		
				% Küm N ↓	% Küm N x P ₂ O ₅ ↓	% P ₂ O ₅ ↓		% Küm N ↑	% Küm N x P ₂ O ₅ ↑	% P ₂ O ₅ ↑
+ 38	16,5	5,4	89,10	16,5	89,10	5,40	10,28	100,0	867,10	8,67
- 38 + 24	22,3	7,2	160,56	38,8	249,66	6,44	18,52	83,5	778,08	9,32
- 24 + 19	6,7	8,4	56,28	45,5	305,94	6,72	6,49	61,2	617,52	10,09
- 19 + 13	5,8	9,2	53,36	51,3	359,36	7,00	6,15	54,5	561,24	10,30
- 13 + 9,52	7,3	9,6	70,08	58,6	429,39	7,33	8,08	48,7	507,88	10,43
- 9,52 + 4,76	6,8	10,2	69,36	65,4	498,74	7,63	8,00	41,4	437,80	10,58
- 4,76 + 2,38	5,1	10,8	55,08	70,5	553,82	7,86	6,35	34,6	368,44	10,65
- 2,38 + 1,00	7,6	11,1	84,36	78,1	638,18	8,17	9,73	29,5	313,36	10,62
- 1,00 + 0,420	9,9	11,5	113,85	88,0	752,03	8,55	13,13	21,9	229,00	10,46
- 0,420 + 0,210	3,1	12,7	39,37	91,1	791,40	8,69	4,54	12,0	115,15	9,60
- 0,210 + 0,149	2,7	13,0	35,10	93,8	826,50	8,81	4,05	8,9	75,78	8,52
- 0,149 + 0,074	3,2	9,6	30,72	97,0	857,22	8,84	3,54	6,2	40,68	6,56
- 0,074 + 0,044	0,3	6,2	1,86	97,3	859,08	8,83	0,22	3,0	9,96	3,32
- 0,044	2,7	3,0	8,10	100,0	867,18	8,67	0,92	2,7	8,10	3,00
TOPLAM	100,0	58,67	867,18				100,0			

TABLO 4. Çeneli Kırıcıda 4 cm. Altına Kırılan Cevherin Elek Analizi Sonucu

ELEK EBADI mm.	% N	% P ₂ O ₅	N x P ₂ O ₅ %	ELEK ÜSTÜ			P ₂ O ₅ % RANDIMAN	ELEK ALTI		
				%Küm N ↓	% Küm N x P ₂ O ₅ ↓	% P ₂ O ₅ ↓		% Küm N ↑	% Küm N x P ₂ O ₅ ↑	% P ₂ O ₅ ↑
+ 9,52	28,5	7,2	205,20	28,5	205,20	7,20	23,66	100,0	867,25	8,67
- 9,52 + 4,76	25,3	8,4	212,52	53,8	417,72	7,76	24,51	71,5	662,05	9,26
- 4,76 + 2,38	10,4	9,2	95,68	64,2	513,40	8,00	11,03	46,2	449,53	9,73
- 2,38 + 1,00	10,2	10,8	110,16	74,4	623,56	8,38	12,70	35,8	353,85	9,88
- 1,00 + 0,420	10,0	11,9	119,00	84,4	742,56	8,80	13,72	25,6	243,69	9,52
-0,420 + 0,210	3,5	10,6	37,10	87,9	779,66	8,87	4,28	15,6	124,59	7,99
-0,210 + 0,149	3,2	10,4	33,28	91,1	812,94	8,92	3,84	12,1	87,59	7,24
-0,149 + 0,074	3,9	7,9	30,81	95,0	843,75	8,88	3,55	8,9	54,31	6,10
-0,074 + 0,044	0,5	6,5	3,25	95,5	847,00	8,87	0,38	5,0	23,50	4,70
-0,044	4,5	4,5	20,25	100,0	867,25	8,67	2,34	4,5	20,25	4,50
TOPLAM	100,0	8,67	867,25				100,00			

TABLO 5. Çeneli Kırıccıda 1 cm. Altına Kırılan Cevherin Elek Analizi Sonuçları

ELEK EBADI mm.	% N	% P ₂ O ₅	N x P ₂ O ₅ %	ELEK ÜSTÜ			P ₂ O ₅ %	ELEK ALTI		
				%Küm N ↓	% Küm N x P ₂ O ₅ ↓	%P ₂ O ₅ ↓		%Küm ↑	%Küm N x P ₂ O ₅ ↑	% P ₂ O ₅ ↑
+ 2,38	26,2	7,4	193,88	26,2	193,88	7,40	22,37	100,0	866,84	8,67
- 2,38 + 1,00	30,3	7,6	230,28	56,5	424,16	7,51	26,57	73,8	672,96	9,12
- 1,00 + 0,420	17,2	9,8	168,56	73,7	592,72	8,04	19,45	43,5	442,68	10,18
-0,420 + 0,210	5,4	10,0	54,00	79,1	646,72	8,18	6,23	26,3	274,12	10,42
-0,210 + 0,149	4,8	10,4	49,92	83,9	696,64	8,30	5,76	20,9	220,12	10,53
-0,149 + 0,074	6,7	11,2	75,04	90,6	771,68	8,52	8,66	16,1	170,20	10,57
-0,074 + 0,044	0,8	13,6	10,88	91,4	782,56	8,56	1,26	9,4	95,16	10,12
-0,044	8,6	9,9	84,28	100,0	866,84	8,67	9,72	8,6	84,28	9,80
TOPLAM	100,0	8,67	866,84				100,00			

TOBLO 6. Konilli Kırılcıda 5 mm. Altına Kırılan Cevherin Elek Analizi Sonucu

bilyalı değirmende kuru olarak yapılmıştır. Her seferinde öğütülen numune miktarı 500 gr. olarak alınmış, değirmen hızı 50 devir/dak. , bilya yükü 7 kg. olarak sabit tutulmuştur. Değişik boyutlara yapılan öğütmelere ait değerler aşağıda verilmiştir.

0,297 mm. (A.S.T.M. 50 meş) altına öğütme

Öğütme süresi : 3 dakika (1+1+1)

Sonuçlar : TABLO 7, ŞEKİL 3

0,210 mm. (A.S.T.M. 70 meş) altına öğütme

Öğütme süresi : 4 dakika (1+1+1+1)

Sonuçlar : TABLO 8, ŞEKİL 3

0,149 mm. (A.S.T.M. 100 meş) altına öğütme

Öğütme süresi : 5 dakika (1+1+1+2)

Sonuçlar : TABLO 9, ŞEKİL 3

0,105 mm. (A.S.T.M. 150 meş) altına öğütme

Öğütme süresi : 6 dakika (1+1+1+1+2)

Sonuçlar : TABLO 10, ŞEKİL 3

0,074 mm. (A.S.T.M. 200 meş) altına öğütme

Öğütme süresi : 10 dakika (1+1+1+2+2+3)

Sonuçlar : TABLO 11, ŞEKİL 3

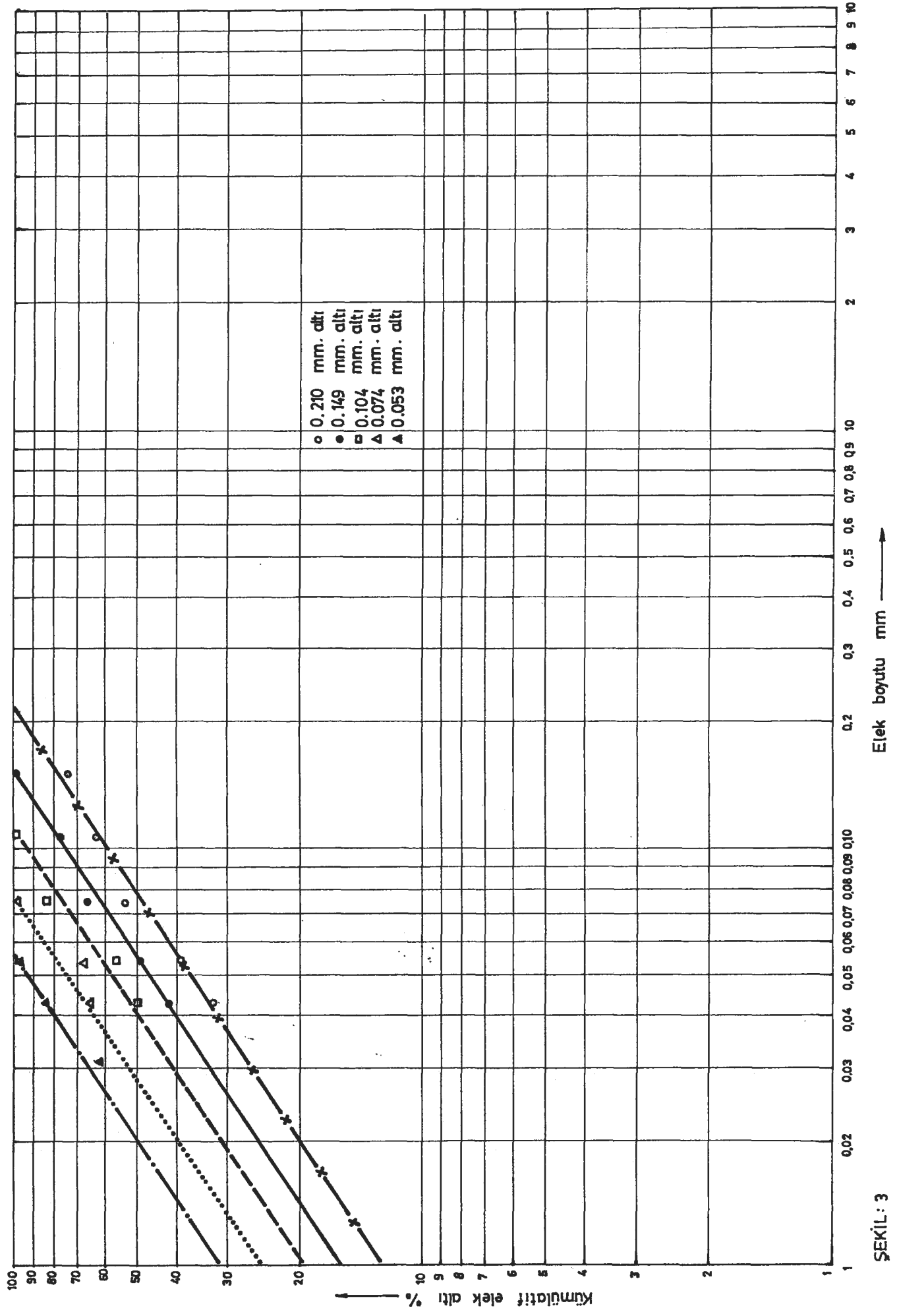
Öğütme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, 0.149 mm. (100 meş) yapılan öğütme sonunda kollofanit ve dahlit tanelerinin % 90'ı serbest kalmaktadır. Tane serbestleşmesi sağlandıktan sonra fosfatlı taneler öğünmeye başlamakta dolayısıyla gereksiz enerji sarfiyatı olmaktadır. Bu durumlar gözönüne alındığında en uygun öğütmenin 0,149 mm. altına yapılan öğütme olduğu görülmektedir.

3.6. Flotasyon Deneyleri

Kalker ve Fosfatlar polar tuz tipi mineraller grubuna girdiklerinden flotasyon karakterleri aynıdır. Bu yüzden flotasyon ile ayrılmada güçlük doğmakta, özellikle ince boyutlarda selektivite ortadan kalkmaktadır. Bu minerallerin anyonik kollektörlere karşı hassasiyetleri fazladır. Yüzeylerindeki kimyasal aktivite yüksek olduğundan kollektörün yüzeye ilişmesi kimyasal adsorbsiyon ile olmaktadır. (16)

Kalker ile fosfatın ayrılması için, ya kalkeri veya fosfatı yüzdürmek yoluyla iki değişik flotasyon yöntemi uygulanabilir.

Bu tezde her iki yöntem de denenmiş ancak fos-



ELEK EBADI mm.	% N	% P ₂ O ₅	N×P ₂ O ₅ %	ELEK ÜSTÜ				P ₂ O ₅ %	ELEK ALTI		
				% Küm N ↓	% Küm N ↓	% Küm N ↓	% P ₂ O ₅ ↓		Küm N ↑	um N P O ↑	% P ₂ O ₅ ↑
+ 0,210	24,3	11,7	284,31	24,3	284,31	11,70	11,70	32,77	100,0	867,63	8,68
-0,210 + 0,149	14,0	12,1	169,40	38,3	453,71	11,85	11,85	19,52	75,7	583,32	7,71
-0,149 + 0,104	9,4	10,8	101,52	47,7	555,23	11,64	11,64	11,7	61,7	413,92	6,71
-0,104 + 0,074	14,0	8,2	114,80	61,7	670,03	10,86	10,86	13,23	52,3	312,40	5,97
-0,074 + 0,053	11,2	6,6	73,92	72,9	743,95	10,21	10,21	8,52	38,2	197,60	5,17
-0,053 + 0,044	7,5	6,0	45,00	80,4	788,95	9,81	9,81	5,19	27,1	123,68	4,56
-0,044 iri	8,4	5,1	42,84	88,8	831,79	9,37	9,37	4,94	19,6	78,68	4,01
-0,044 şlam	11,2	3,2	35,84	100,0	867,63	8,68	8,68	4,13	11,2	35,84	3,2
TOPLAM	100,0	8,68	867,63					100,00			

TABLO 7. 0,297 mm. Altına Öğütülen Cevherin Elek Analizi Sonucu

ELEK EBADI mm.	% N	%P ₂ O ₅	N x P ₂ O ₅ %	ELEK ÜSTÜ			P ₂ O ₅ %	ELEK ALTI		
				%Küm N ₁ ↓	Küm N x P ₂ O ₅ ↓	%P ₂ O ₅ ↓		% Küm N x P ₂ O ₅ ↑	% P ₂ O ₅ ↑	
+ 0,149	21,6	10,38	224,21	21,6	224,21	10,38	RANDMAN	100,0	866,91	8,67
-0,149 + 0,104	11,4	12,20	139,08	33,0	363,29	11,01		78,4	642,70	8,20
-0,104 + 0,074	17,3	10,60	183,38	50,3	546,67	10,87		67,0	503,62	7,52
-0,074 + 0,053	14,6	9,2	134,32	64,9	680,99	10,49		49,7	320,24	6,44
-0,053 + 0,044	10,1	8,6	86,86	75,0	767,85	10,24		35,1	185,92	5,30
-0,044 iri	9,2	5,1	46,92	84,2	814,77	9,68		25,0	99,06	3,96
-0,044 şlam	15,8	3,3	52,14	100,0	866,91	8,67		15,8	52,14	3,30
TOPLAM	100,0	8,67	866,91							

TABLO 8. 0,210 mm. Altına Öğütülen Cevherin Elek Analizi Sonucu

ELEK EBADI mm.	% N	% P ₂ O ₅	N x P ₂ O ₅ %	ELEK ÜSTÜ			P ₂ O ₅ % RANĐIMAN	ELEK ALTI		
				% Küm N ↓	% Küm N x P ₂ O ₅ ↓	% P ₂ O ₅ ↓		% Küm N ↑	% Küm N x P ₂ O ₅ ↑	% P ₂ O ₅ ↑
+ 0,104	18,8	11,9	223,72	18,8	223,72	11,9		100,0	868,27	8,67
-0,104 + 0,074	24,4	10,7	261,08	43,2	484,80	11,22		81,2	644,55	7,94
-0,074 + 0,053	16,7	9,5	158,65	59,9	643,45	10,74		56,8	383,47	6,75
-0,053 + 0,044	13,2	7,72	101,90	73,1	745,35	10,20		40,1	224,82	5,61
-0,044 iri	10,3	5,81	59,84	83,4	805,19	9,66		26,9	122,92	4,57
-0,044 şlam	16,6	3,6	63,08	100,0	868,27	8,68		16,6	63,08	3,80
TOPLAM	100,0	8,67	868,27							

TABLO 9. 0,149 mm. Altına Öğütülen Cevherin Elek Analizi Sonucu

ELEK EBADI mm.	% N	% P ₂ O ₅	N x P ₂ O ₅	ELEK ÜSTÜ			P ₂ O ₅	ELEK ALTI		
				% Küm N ↓	% Küm N ₁ N x P ₂ O ₅ ↓	% P ₂ O ₅		% Küm N ₁ ↑	% Küm N x P ₂ O ₅ ↑	% P ₂ O ₅ ↑
+ 0,074	33,7	8,2	306,67	33,7	306,67	8,2	35,40	100,0	866,41	8,66
-0,074 + 0,053	20,4	9,6	195,84	54,1	502,51	9,29	22,60	66,3	559,74	8,44
-0,053 + 0,044	14,3	9,2	131,56	68,4	634,07	9,27	15,18	45,9	363,90	7,93
-0,044 iri	14,3	7,9	112,97	82,7	747,04	9,03	13,04	31,6	238,34	7,54
-0,044 şlam	17,3	6,9	119,37	100,0	866,41	8,66	13,78	17,3	119,37	6,90
TOPLAM	100,0	8,66	866,41							

TABLO 10. 0,105 mm. Altına Öğütülen Cevherin Elek Analizi Sonucu

ELEK EBADI mm.	% N	%P ₂ O ₅	N×P ₂ O ₅ %	ELEK ÜSTÜ				P ₂ O ₅ %	ELEK ALTI		
				%Küm N↓	%Küm N×P ₂ O ₅ ↓	%P ₂ O ₅ ↓	%P ₂ O ₅ ↓		%Küm N↑	%Küm N×P ₂ O ₅ ↑	%P ₂ O ₅ ↑
+ 0,053	17,46	9,8	217,54	17,46	217,54	12,46	12,46	25,09	100,0	867,19	8,67
-0,053 + 0,044	23,83	9,5	226,39	41,29	443,93	10,75	10,75	26,10	82,54	649,65	7,87
-0,044 iri	22,13	8,2	181,47	63,42	625,40	9,86	9,86	20,93	58,71	423,26	7,21
-0,044 şlam	36,58	6,61	241,79	100,00	867,19	8,67	8,67	27,88	36,58	241,79	6,61
TOPLAM	100,00	8,67	867,19								

TABLO 11. 0,074 mm. Altına Ögütülen Cevherin Elek Analizi Sonucu

fatın yüzdürüldüğü deneylerde olumlu sonuçlar alınamamıştır.

3.6.1. Fosfatın yüzdürüldüğü flotasyon deneyleri

Dodesil amin asetat'la yapılan deneylerde pH kontrolunda H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar TABLO 12'de verilmiştir.

TABLO 12.

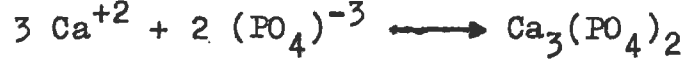
pH değeri	ÜRÜNLER	MİKTAR % N	P_2O_5 %	%N x P_2O_5	RANDIMAN %
5	Konsantre Artık Tüvönan	38,6 61,4 100,0	7,93 9,16 8,68	306,1 562,2 868,3	36,25 64,75 100,00
6	Konsantre Artık Tüvönan	55,8 44,2 100,0	6,86 12,80 8,67	303,2 564,0 867,2	34,96 65,04 100,00
8	Konsantre Artık Tüvönan	6,4 93,6 100,0	3,92 9,00 8,67	25,1 842,4 867,5	2,89 97,11 100,00

3.6.2. Kalkerin yüzdürüldüğü flotasyon deneyleri

Kalker gangin yüzdürülüp fosfatın bastırılmasını hedef alan asit ortam flotasyon deneylerinde pH kontrol reaktifi olarak fosfatı bastırıcı özelliği de gözönüne alınarak fosforik asit kullanılmıştır.

Pülp içerisindeki fosfat tanelerinin kırık yü-

zeylerinde $(\text{PO}_4)^{-3}$ ve Ca^{+2} iyonları vardır. Pülp'e fosforik asit (H_3PO_4) ilave edildiğinde fosfat tanelerinin Ca^{+2} iyonları, dissosiyeye olan fosforik asidin $(\text{PO}_4)^{-3}$ iyonu ile birleşerek kalsiyumfosfatı meydana getirirler.



Böylece tane yüzeylerindeki negatif iyon miktarı, $(\text{PO}_4)^{-3}$ fazlası yüzünden artmakta ve fosfat tanelerinin yüzey işaretleri negatif olmaktadır. (9)

Kalker flotasyonunda anyonik kollektörler negatif işaretli fosfat yüzeylerini kaplamadıklarından fosfat tanelerinin yüzmeleri önlenmektedir.

Yapılan çeşitli flotasyon deneylerinde şu faktörlerin flotasyona etkisi incelenmiştir:

1. Uygun kollektör seçimi
2. Tane boyutunun etkisi
3. Kollektör miktarı
4. Pülpte katı oranı
5. pH değeri
6. Pülp ısıısının etkisi

3.6.2.1. En uygun anyonik kollektörün seçimi için yapılan deneyler

Kollektör olarak kullanılan reaktifler:

Oleik asit	: $C_{17}H_{33}-COOH$	1 kg/ton
Sodyum oleat	: $C_{17}H_{33}-COONa$	2 kg/ton
Potasyum oleat	: $C_{17}H_{33}-COOK$	2 kg/ton

Deney şartları:

Tane boyutu	: 0,149 mm. (A.S.T.M. 100 meş)
pH	: 5
Fosforik asit mik.:	10 kg/ton
Kıvam zamanı	: 10 dakika (5+5)
Flotasyon süresi	: 5 dakika
Pülpte katı oranı	: % 15

TABLO 13'de verilen sonuçlara göre en uygun reaktifin Sodyum-oleat olduğu görülmektedir.

3.6.2.2. Tane boyutunun flotasyona etkisini incelemek için yapılan deneyler

Değişik boyutlara öğütülen numuneler şu şartlar sabit tutularak yüzdürülmüşlerdir.

pH : 5
 Fosforik asit mik.: 10 kg/ton
 Na-Oleat miktarı : 3 kg/ton
 Kıvam zamanı : 10 dakika (5+5)
 Flotasyon zamanı : 5 dakika
 Pülpte katı oranı : % 15

Tane boyutu küçüldükçe P_2O_5 tenörü artmakta fakat randıman azalmaktadır. İri boyutlarda ise birleşik tanelerden dolayı P_2O_5 tenörü düşmektedir. En iyi sonuç 0,149 mm. (A.S.T.M. 100 meş) altına öğütülen numune ile alınmıştır.

Sonuçlar TABLO 14'de verilmiştir.

TABLO 13.

KOLLEKTÖR	ÜRÜNLER	MİKTAR %N	P_2O_5 %	%N x P_2O_5	RANDIMAN %
Oleik asit	Konsantre	29,2	21,30	621,96	71,39
	Artık	70,8	3,47	245,60	28,31
	Tüvönan	100,00	8,68	867,56	100,00
Na-Oleat	Konsantre	38,4	18,50	710,40	81,93
	Artık	61,6	2,54	156,60	18,07
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
K-Oleat	Konsantre	28,7	18,10	519,47	59,92
	Artık	71,3	4,67	347,53	40,08
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00

TABLO 14

TANE B. mm.	TANE B. (ASTM)	ÜRÜNLER	MİKTAR %N	P ₂ O ₅ %	%N x P ₂ O ₅	RANDIMAN %
-0,297	-50	Konsantre Artık Tüvönan	38,7 61,3 100,0	17,40 3,16 8,67	673,38 193,62 867,00	77,67 22,33 100,00
-0,210	-70	Konsantre Artık Tüvönan	30,6 69,4 100,0	19,60 3,85 8,67	599,76 267,24 867,00	69,18 30,82 100,00
-0,149	-100	Konsantre Artık Tüvönan	23,4 76,6 100,0	25,10 3,65 8,67	587,34 279,66 867,00	67,79 32,21 100,00
-0,105	-140	Konsantre Artık Tüvönan	17,8 82,2 100,0	26,20 4,87 8,67	466,36 400,64 867,00	53,79 46,21 100,00
-0,074	-200	Konsantre Artık	11,2 88,8	28,30 6,19	316,96 550,04	35,56 100,00

3.6.2.3. Na-Oleat miktarının flotasyona etkisini incelemek için yapılan deneyler

Aşağıdaki şartlar sabit tutularak değişik miktarlarda Na-Oleat kullanılarak deneyler yapılmıştır.

pH	: 5
Fosforik asit mik.	: 10 kg/ton
Kıvam zamanı	: 10 dakika (5+5)
Flotasyon süresi	: 5 dakika
Pülpte katı oranı	: % 15
Tane boyutu	: 0,149 mm. (A.S.T.M. 100 meş)

Deneylerde Na-Oleat iki kademe verilmış ve her kademe 5'er dakikalık zaman bırakılmıştır. P_2O_5 tenörünün Na-Oleat miktarı ile orantılı olarak arttığı ancak randımının 4 kg/ton'dan sonra düştüğü gözlenmiştir,

Sonuçlar TABLO 15'de görülmektedir.

3.6.2.4. Pülpte katı oranının flotasyona etkisinin incelenmesi

Aşağıda belirtilen şartlar sabit tutularak çeşitli pülp yoğunluklarında deneyler yapılmıştır.

pH	: 5
Fosforik asit mik.	: 10 kg/ton

TABLO 15

Na-OLEAT kg/ton	ÜRÜNLER	MİKTAR %N	P ₂ O ₅ %	%N x P ₂ O ₅	RANDIMAN %
2	Konsantre	32,22	19,16	617,34	71,2
	Artık	67,78	3,68	249,66	28,8
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,0
3	Konsantre	30,30	21,40	648,42	74,79
	Artık	69,70	3,14	218,58	25,21
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
4	Konsantre	27,60	23,80	656,88	75,77
	Artık	72,40	2,90	210,20	24,23
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
5	Konsantre	22,80	24,10	549,48	63,38
	Artık	77,20	4,10	317,52	36,62
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
6	Konsantre	19,70	26,20	516,14	59,53
	Artık	80,30	4,37	350,86	40,47
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00

Na-Oleat miktarı	: 4 kg/ton
Kıvam zamanı	: 10 dakika
Flotasyon süresi	: 5 dakika
Tane boyutu	: 0,149 mm.(A.S.T.M. 100 meş)

TABLO 16'daki sonuçlara göre en uygun pülp yoğunluğunun % 12,5 katı olduğu görülmektedir.

3.6.2.5. pH değerinin flotasyona etkisini incelemek için yapılan deneyler

Deneylerde pH değerini ayarlamak için değişik miktarlarda fosforik asit ve NaOH kullanılmış, aşağıda belirtilen şartlar sabit tutulmuştur.

Na-Oleat miktarı	: 4 kg/ton
Kıvam zamanı	: 10 dakika (5+5)
Flotasyon süresi	: 5 dakika
Pülpte katı oranı	: % 12,5
Tane boyutu	: 0,149 mm.(A.S.T.M. 100 meş)

TABLO 17'deki deney sonuçlarından, en iyi sonucun pH: 4,8 değerinde alındığı görülmektedir. Ortamda devamlı kalker çözünmesi olduğundan pH değerini daha fazla düşürmek mümkün olmamıştır.

TABLO 16

PÜLPTE % KATI	ÜRÜNLER	MİKTAR %	P ₂ O ₅ %	%N x P ₂ O ₅	RANDIMAN %
20	Konsantre	23,75	24,30	577,13	66,57
	Artık	76,25	3,80	289,87	33,43
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
16,7	Konsantre	25,41	23,82	605,27	69,81
	Artık	75,59	3,46	261,73	30,19
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
14,3	Konsantre	27,37	22,90	626,77	72,29
	Artık	72,63	3,30	240,23	27,71
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
12,5	Konsantre	29,27	22,43	656,53	75,72
	Artık	70,73	2,98	210,47	24,28
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
11,1	Konsantre	31,73	21,38	678,39	78,25
	Artık	68,27	2,76	188,61	21,75
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00

TABLO 17

pH	REAKTİF	ÜRÜNLER	MİKTAR %	P ₂ O ₅ %	%N x P ₂ O ₅	RANDIMAN %
4,8	H ₃ PO ₄ 12 kg/t	Konsantre	23,45	25,18	590,47	68,11
		Artık	76,55	3,61	276,53	31,89
		Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
5,5	H ₃ PO ₄ 8 kg/t	Konsantre	26,84	21,16	567,93	65,51
		Artık	73,16	4,09	299,07	34,49
		Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
6,5	H ₃ PO ₄ 4 kg/t	Konsantre	12,46	15,78	187,31	21,60
		Artık	87,54	7,76	679,69	78,40
		Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
7	H ₃ PO ₄ 1 kg/t	Konsantre	11,87	14,21	168,67	19,45
		Artık	88,13	7,92	698,33	80,55
		Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
7,5	-	Konsantre	19,63	16,24	318,79	36,77
		Artık	80,37	26,91	548,21	63,23
		Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
8,5	NaOH 0,5 kg/t	Konsantre	9,72	16,35	158,92	18,33
		Artık	90,28	7,85	708,28	81,67
		Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00

3.6.2.6. Pülp ısıısının flotasyona etkisini incelemek için yapılan deneyler

Aşağıdaki şartlar sabit tutularak değişik pülp sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır.

pH : 4,8
Fosforik asit mik. : 12,5 kg/ton
Na-Oleat miktarı : 4 kg/ton
Kıvam zamanı : 10 dakika (5+5)
Flotasyon süresi : 5 dakika
Pülp te katı oranı : % 12,5
Tane boyutu : 0,149 mm.(A.S.T.M. 100 meş)

Isı artışı, tenörde artma ve eksilmeye yol açmaktadır, 25 °C'de randıman maksimum değere ulaşmakta bundan sonra ise düşmektedir. Bu deneylere ait sonuçlar TABLO 18 de görülmektedir.

3.6.2.7. Fosforik asit, Na-Tartarat ve $Al_2(SO_4)_3$ kullanılarak yapılan flotasyon deneyi

Cevherin şlamı atıldıktan sonra bu reaktifler kullanılarak yapılan flotasyon deneyinde, aşağıda verilen şartlar uygulanmış ve en iyi sonucun alındığı deneyin sonuçları TABLO 19'da verilmiştir.

TABLO 18

PÜLP ISISI °C	ÜRÜNLER	MİKTAR %	P ₂ O ₅ %	%N x P ₂ O ₅	RANDIMAN %
20	Konsantre	24,92	25,33	631,22	72,81
	Artık	75,08	3,14	235,78	27,19
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
25	Konsantre	25,14	25,57	642,83	74,14
	Artık	74,86	2,99	224,17	25,86
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
30	Konsantre	26,88	23,45	630,34	72,70
	Artık	73,12	3,24	236,66	27,30
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
35	Konsantre	27,17	23,37	634,96	73,20
	Artık	72,83	3,19	232,04	26,80
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00
40	Konsantre	24,19	22,86	557,56	64,31
	Artık	75,61	4,09	285,05	35,69
	Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00

pH : 4,8
 Fosforik asit mik. : 12,5 kg/ton
 Na-Tartarat miktarı : 0,5 kg/ton
 Oleik asit miktarı : 5 kg/ton
 $Al_2(SO_4)_3$ miktarı : 0,25 kg/ton
 Kivam zamanı : 12 dakika (3+3+6)
 Flotasyon süresi : 5 dakika
 Pülp ısısı : 25°C
 Tane boyutu : 0,149 mm. (A.S.T.M. 100 meş)

TABLO 19

ÜRÜNLER	MİKTAR %	P_2O_5 %	%N x P_2O_5	RANDIMAN %
KONSANTRE	21,18	25,84	547,29	63,12
ARTIK	35,64	3,86	137,49	15,86
ŞLAM	43,18	4,22	182,22	21,02
TÜVÖNAN	100,00	8,67	867,00	100,00

3.6.2.8. En iy sonucun alındığı flotasyon deneyi şartları ve sonuçları

pH : 4,8
Fosforik asit mik. : 12,5 kg/ton
Sodyum-Oleat mik. : 4 kg/ton
Kıvam zamanı : 10 dakika
Flotasyon zamanı : 5 dakika
Pülpte katı oranı : % 12,5
Pülp ısısı : 25°C
Tane boyutu : 0,149 mm.(A.S.T.M. 100 meş)

Bu şartlarda yapılan deneyin sonuçları TABLO 20'de, konsantre ve artığın komple analiz sonuçları ise TABLO 21'de verilmiştir.

TABLO 20

ÜRÜNLER	MİKTAR %N	P ₂ O ₅ %	%N x P ₂ O ₅	RANDIMAN %
Konsantre	25,14	25,57	642,83	74,14
Artık	74,86	2,99	224,17	25,86
Tüvönan	100,00	8,67	867,00	100,00

TABLO 21

MADDE	KONSANTRE	ARTIK
P_2O_5	25,57	2,99
CaO	49,31	46,43
MgO	1,43	6,58
Al_2O_3	0,22	1,34
Fe_2O_3	1,48	0,41
SiO_2	2,95	7,06
SO_3	2,25	0,57
F	1,67	0,19
Ateş Kaybı	15,14	33,80
TOPLAM	100,02	99,37

SONUÇLAR

1. % 8,67 P_2O_5 içeren düşük tenörlü, kalker çimentolu Mazıdağı - Taşıt cevherinin fosfat minerali hidroksiapatit olup, esas gang minerali kalsittir.
2. Fosfat'ın sertliği 4,5 - 5, kalsitin sertliği ise 3 olduğundan, Taşıt cevheri selektif kırma ve öğütülme özelliği göstererek ince fraksiyonlarda P_2O_5 içeriği azalmaktadır.
3. Mineralojik etüdler sonucunda fosfat mineralinin 0,149 mm. (A.S.T.M. 100 meş) altında serbestleştiği görülmektedir.
4. Kademeli öğütme yapılarak, kalsit minerallerinin gereksiz yere öğütülmesi ve fazla şlam oluşması büyük ölçüde önlenmiştir.
5. Fosfat minerallerinin yüzdürülüp, kalsit minerallerinin bastırıldığı flotasyon deneylerinde, kollektör olarak Dodesil-Amin asetat kullanılmış ,ancak iyi bir sonuç alınamamıştır.
6. Kalsitin yüzdürülüp, fosfatın bastırıldığı flotasyon deneylerinde -fosfatı bastırıcı özelliğinden dolayı- pH ayarlayıcı olarak fosforik asit ve kollektör olarak Na-Oleat birlikte kullanılmıştır. Bu deneylerde % 74,14 randımanla % 25,57 P_2O_5 ' lik bir konsantre elde edilmiştir.

7. Na-Tartarat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve Oleik asit'in birlikte kullanıldığı flotasyon deneylerinde, % 63,12 randımanla % 25,84 P_2O_5 içerikli bir konsantre elde edilmiştir.

8. Bu deneyler sonucunda fosforik asit ve süper fosfat üretimi için gerekli olan % 30 P_2O_5 değerine ulaşamamıştır ancak bu değerler bir ön konsantre için yeterli olabilir. İstenilen sonuca ulaşılması için araştırmalara devam edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. AVŞAR,İ - GENCER,İ : "Güneydoğu Anadolu Fosfatlarının arama çalışmaları ile Rezerv Durumu" Etibank Bülteni, No.53, Ağustos 1983. Sa. 14-18
2. AYIŞKAN,Ö : "Mazıdağı Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Kalsinasyon Metodunun Tatbikatı ve Problemleri" Madencilik, Cilt XI, Sayı 4. Sa. 107-118
3. BARON, I, M : Phosphate Flotation. Sa. 359-363
4. BATEMAN, A, M : Economic Mineral Deposits. Sa. 812-814
5. BEER, H : Taşıt Fosforitleri Hakkında Jeolojik Rapor. M.T.A arşivi. 1965
6. CLARKE, G : "Industrial Mineral Processing, 3. Froth Flotation" Industrial Minerals, June 1984. Sa. 35-49
7. DECO-TREFOIL : Flotation of Phosphate. Sa. 15-16
8. GINOCCHIO, A : "Aufbereitung von Kalziumphosphat-Erzen" Aufbereitung Technik, Mai 1963. Sa. 219-223
9. GUADIN, A, M : Flotation , 1957. Sa. 460-468
10. GUADIN, A, M : Principles of Mineral Dressing, 1969. Sa. 318
11. GUNDLACH : 1971. Sa. 198-201
12. HOFFMAN, I ~ MARIACHER, B, C : Beneficiation of Israel. Phosphate Ore, Mining Engineering. Vol.13 No.5 Sa.45-50
13. HOLLEMAN - WIBERG : Lehrbuch der Organischen Chemie, 1976
14. KARAHAN, S : "Türkiye Fosfatlarının Ekonomisi ve Gübre Sanayi ile Entegrasyonu" Seminer notları, Haziran 1985 Sa.2
15. KAUSCH, O : Phosphor, Phosphorsäure, und Phosphate, 1968
16. KLASSEN, V, I : An Introduction to the Theory of Flotation 1963.
17. LINDGREEN, W : Mineral Deposits, 1933. Sa. 282-292

18. LOWELL,V,M : "Froth Charecteristics in Phosphate Flotation"
AIME Gaudin Memorial Volume, Vol 1. Sa. 597-619
19. OCEPAK, D : "Aufbereitung Probleme Bei Phosphat Erzen auf
Safaga" Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhütten-
wesen. Band 20. Sa. 165-168
20. ÖNAL,G : Mazıdağı Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesi
Doktora tezi, 1970.
21. PETTİJOHN, F,J : Sedimantary Rocks, 1957. Sa. 470-477
22. PLACHE,C - BERMAN,H - FRONDEL,C : Dana's System of Mineralogy
7. Edition. Sa. 654
23. SILVA,A,F - ANDERY,P,A :Mining and Beneficiation of Apatite
Rock at the Jacu-Piranga Mine Brasil, Phosphorus and
Potassium. No. 57 Sa. 37-40
24. TÜRKİYE SİNAİ KALKINMA BANKASI A.Ş : Kimya Sektör Arş. 1979
Yayın No.17 Sa. 16
25. TWENHOFEL,W,H : Treatise on Sedimentation Vol. 2, 1961. Sa.546