

Mazıdağ Bölgesindeki Kalkerli Fosfatların Flotasyon İle Zenginleştirilmesi

Güven ÖN AL*

ÖZET:

Mazıdağ Bölgesindeki taşıt fosfat cevheri-fii zenginleştirmek üzere yapılan ve kalkerli yüz-dürüp fosfatı bastırmayı hedefleyen flotasyon deneylerinde, tane boyutu, kollektör cinsi, pH değeri, püpte katı oranı ve pülp ısısının etkile-ri incelenmiş, optimum koşullarda, % 29,75 P₂O₅ tenörlü ve % 84,6 randımanlı fosfat konsantre-si elde edilmiştir.

Ayrıca, pülp pH'sını 4.8 yapacak miktarda fosforik asit kullanılması halinde, fosfat mine-rallerinin çok iyi bastırıldığı saptanmıştır.

1. GİRİŞ:

Dünya fosfat üretiminin çok büyük bir kıs-mı flotasyon ile zenginleştirilmektedir. Fosfat mineralleri için flotasyon, ilk kez, 1925 yılında Broadbridge ve Edser tarafından uygulanmış, da-ha sonra da Trotter ve Wilkinson tarafından ge-liştirilmiştir (2).

Silis gangli fosfatlara kolaylıkla uygulanan flotasyon, kalker gangli cevherlerde selektivite yönünden büyük problem arz etmekte, özellikle, ince boyutlarda, kalker ile fosfatın ayrılması im-kânsiz olmakta, şlamın uzaklaştırılması halin-de ise, flotasyon randımanı düşmektedir.

Son on yılda, kalker gangli fosfatların flo-

tasyonu için çeşitli araştırmalar yapılmış, kal-keri yüzdürüp, fosfatı bastırmayı hedef alan asit ortam flotasyonunda başarılı sonuçlar alınmış-tır (6, 7, 8).

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde, Mazıdağ Yöresindeki kalker gangli fosfat cevherinin (Ta-şıt Cevheri) zenginleştirilmesi için bu güne ka-dar çeşitli çalışmalar yapılmış olup, konu özel-likle, kalsinasyon ile zenginleştirme yönünden etüd edilmiştir (1,3, 11). Bu çalışmada ise, aynı cevherin flotasyon ile zenginleştirilmesi ola-nakları araştırılmış, kalkerli yüzdürüp fosfatı bas-tırarak yapılan deneyler, laboratuvar koşulların-da, olumlu sonuçlar vermiştir.

2. DENEYLER :

2.1 - Flotasyon Deneilerine Esas Olan Nu-mune :

2.1. 1 — Numunenin Hazırlanması :

Taşıt yatağının farklı seviyelerinde M.T.A. ve Etibank tarafından açılan, arama kuyu ve ga-lerilerinden alınan 5 ayrı numunenin (Tablo. 1) mikroskop etütleri petrografik ve mineralojik ö-zelliklerinin aynı olduğunu gösterdiğinden (10), bunlar harman yapıp, komple analiz sonucu (Tablo. 2) de verilen, flotasyon deneylerine esas olan numune elde edilmiştir.

Tablo. 1

NUMUNE	P>O ₅ %	Fe*O» %	SiO ₂ %
Mahlebik 87 No. lu Kuyu	17.00	1.20	4.96
ismail Tepe Galeri : 2	8.26	1.62	4.03
Taşıt Galeri : 1	7.50	0.93	5.20
İsmail Tepe Galeri : 3	13.62	» 0.47	3.22
Taşıt Galeri : 4	10.82	1.16	6.95

* Dr. Maden Yük. Müh. İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Kürsüsü, İstanbul.

Tablo. 2

Madde	%
P ₂ O ₅	12.20
CaO	46.69
MgO	6.88
Al ₂ O ₃	1.15
Fe ₂ O ₃	0.90
SiO ₂	4.75
SO ₃	1.25
F	0.60
Cl	Eser
Ateş Kaybı	27.30
Toplam	99.63

2.1. 2 — Mineralojik Özellikler:

Numunenin mineralojik etütlerinde, kalker çimento maddesi içinde fosfat taşıyıcı olarak, kollofanit, dahlit, kemik ve diş kalıntıları tespit edilmiştir (10). Nodüler yapıda olan kollofanit, 0.05 — 5 mm boyutlu ve karbonat apatit bünyeli kripto-kristalin apatitdir. Çimento maddesi, esas olarak, kalker ve 0.01 mm den küçük kristalli kalsitten oluşmuştur. Az miktarda mikrokristalin kuvars ve demir hidroksitler de tespit edilmiştir.

2.1. 3 — Tane Serbestleşmesi (Liberasyon :

Mikroskopta yapılan tane boyutu ölçmeleri, kollofanitin % 80'ninin 0.5 mm altında, % 20'sinin ise 0.5 mm den iri tanelerden meydana geldiğini göstermiştir. Dahlit'in ise; % 45'i 0.5 mm altındadır. Ayrıca, kollofanit'in % 26'sı; dahlit'in % 14'ü 0.1 mm dolayındadır. Az miktardaki kalsit ve kuvars mikrokristalin olduğundan, 0.1 mm'ye yapılacak bir boyut küçültme işlemi, fosfatlı tanelerin % 95'inin serbest hale geçmesini sağlayacaktır.

2. 2 — Boyut Küçültme :

Kırma ve öğütme işlemleri, kalker çimento maddesinin gevrekliği gözönünde tutularak, kademeli olarak yapılmış "e fosfatlı tanelerin fazla incilmesi önlenmiştir" *10).

2. 3 — Flotasyon Deneyleri :

Kalker ve fosfatlar polar tuz tipi mineraller grubuna dahil olduklarından, flotasyon karakterleri ayırdır. Bu nedenle ayrılmaları güçlük doğurmakta, koşulların çok iyi kontrolü gerekmektedir. Kalker ile fosfatın flotasyonu, ya kalkerli veya fosfatı yüzdürmek suretiyle iki şekilde tatbik edilebilir. Birinci flotasyon asit, ikincisi ise alkali ortamda yapılmaktadır (6, 9).

Taşıt yatağı cevherinde, kalker çimento maddesi gevrek olup, kolayca ufalandığından, fosfat taşıyan nodüllerden daha fazla incelmekte ve fosfatı yüzdürüp, kalkerli bastırmayı hedefleyen alkali ortam flotasyonunda, köpüğe intikal ederek, fosfat konsantrasi tenorunu düşürmektedir. Flotasyondan önce, de-slime yapılarak, ince aksamın uzaklaştırılması ise, büyük ölçüde randıman kaybına yol açmaktadır (10).

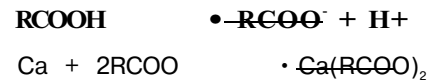
Yukarıda sözü edilen durum gözönüne alınarak, kalkerli yüzdürüp, fosfatı bastırmayı hedefleyen asit ortam flotasyonu denenmiş, pH kontrol reaktifleri olarak (fosfat için iyi bir bastırma olan) fosforik asit kullanıp (6, 7), aşağıdaki faktörlerin flotasyona etkileri araştırılmıştır.

1. Kalker flotasyonu için en uygun kollektörün saptanması
2. Tane boyutunun etkisi
3. Kollektör miktarının etkisi
4. Pülpte katı oranının etkisi
5. pH değerinin etkisi
6. Pülp ısısının etkisi.

Yapılan ön denemelerde; kıvamlandırma (kondisyon) zamanı, fosforik asit ilâvesinden sonra 5 ve kollektör ilâvesinden sonra da 5 dakika olrtak üzere saptanmıştır.

2.3. 1 — En Uygun Kollektör Reaktifin Saptanması :

Kalker (kalsit) flotasyonunda, karboksil grubu (organik asitler ve bunların sabunları) kollektör reaktifler kullanılmaktadır. Karboksilik asitler kalkere kimyasal adsorbsiyon ile etki etmekte ve kalker tanelerinin yüzeyini ıslanmaz bir tabaka ile kaplamaktadırlar. Pülp içine karboksilik asit konulduğunda, bunun dissosiyasyonu sonucu ayrılan karboksilat grubu (RCOO)- kırılmış kalker tanelerinin yüzeyinde bulunan CO₃⁻² ve Ca⁺² ionlarından, Ca⁺² ile reaksiyon yapıp, kalsiyum karboksilat meydana getirir.



Kalsiyum karboksilat tabakası ile kaplanan tane, suda ıslanmaz hale geldiğinden, köpüğe yapışarak yüzmektedir (4, 5).

Kollektör olarak karboksilik asitin bir sabununu (sodyum ve potasyum) kullanıldığında, Ükden, sabun suda hidrolize uğrayıp, karboksilik asit vermekte, bu ise, yukarıdaki şekilde dissosiyeye olarak kalsiyum ile reaksiyon yapmaktadır.

Bu deney serisinde, oleik asit, linoleik asit, sodyum oleat, potasyum oleat ve bunların karışımları, aşağıda verilen sabit koşullarda, kollektör

tör olarak denenmiştir.

Tane boyutu : 0.210 mm (A.S.T.M. No. 70) altı
pH : 5
Fosforik asit miktarı : 10 kg/ton
Kıvamlandırma süresi : 10 dakika
Flotasyon süresi : 8 »
Pülp te katı oranı : % 15

(Tablo. 3) de verilen deney sonuçlarına göre; en uygun kollektör reaktifin sodyum oleat olduğu anlaşılmaktadır.

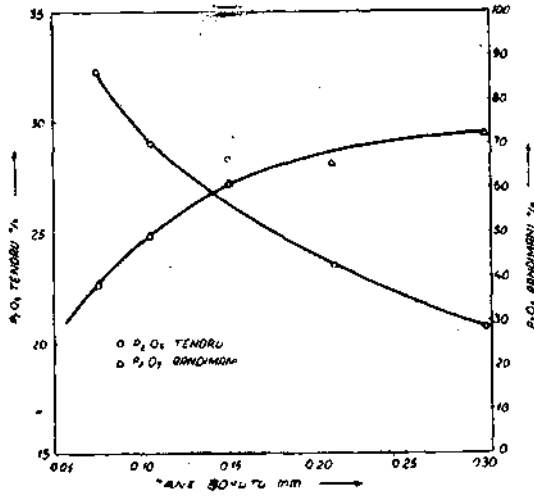
Tablo. 3

KOLLEKTÖR CİNSİ	REAKTİF Mikt. kg/ton	ÜRÜNLER	MİKTAR %	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ Randımanı
OLEİK ASİT	1	Konsantre	33,33	26,50	72,40
		Artık	66,67	5,05	27,60
		Tuvönan	100,00	12,20	100,00
SODYUM OLEAT	2	Konsantre	40,74	23,97	80,04
		Artık	59,26	4,11	19,96
		Tuvönan	100,00	12,20	100,00
POTASYUM OLEAT	2	Konsantre	27,98	23,27	53,37
		Artık	72,02	7,90	46,63
		Tuvönan	100,00	12,20	100,00
LİNOLEİK ASİT	3	Konsantre	42,31	22,38	77,59
		Artık	57,69	4,74	22,41
		Tuvönan	100,00	12,20	100,00
SODYUM OLEAT + LİNOLEİK ASİT	2 + 1	Konsantre	37,04	22,90	69,51
		Artık	62,96	5,91	30,49
		Tuvönan	100,00	12,20	100,00
OLEİK ASİT + LİNOLEİK ASİT	1 + 1	Konsantre	53,57	17,61	77,32
		Artık	46,43	5,96	22,68
		Tuvönan	100,00	12,20	100,00
POTASYUM OLEAT + LİNOLEİK ASİT	2 + 1	Konsantre	25,16	24,34	50,19
		Artık	74,84	8,12	49,81
		Tuvönan	100,00	12,20	100,00

2.3. 2 — Tane Boyutunun Flotasyona Etkisi :

Farklı boyutlara öğütülen numuneler, aşağıdaki koşullarda flotasyona tabi tutulmuştur.
pH : 5.1

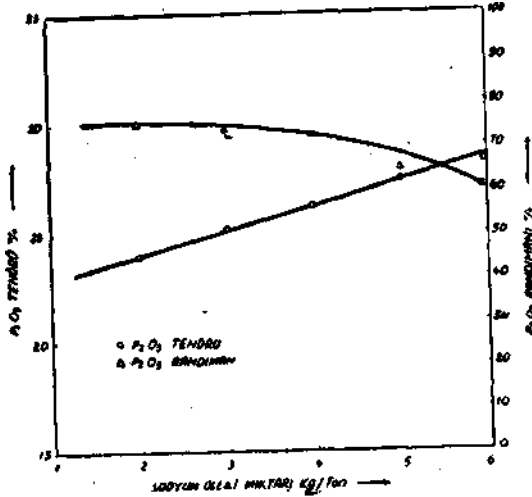
Fosforik asit miktarı : 10 kg/ton
Sodyum oleat miktarı : 3 kg/ton
Kıvamlandırma süresi : 10 dakika
Flotasyon süresi : 8 dakika
Pülp te katı oranı : % 15



Şekil : 1

Fosfat Konsantrisinde, P₂O₅ Tenor ve Randımının Tane Boyutuna Bağlı Olarak Değişimi

Deney sonuçlarına göre (Şekil. 1), tane boyutu küçüldükçe P₂O₅ tenorunun artmasına karşılık, randıman azalmaktadır. Buna, küçük boyutlarda, selektivitenin kaybolması ve ince fosfatların kalkerle birlikte yüzmesi sebep olmaktadır. İri boyutlardaki (0.297 ve 0.210 mm altı) fosfat tenörü düşüklüğü ise, birleşik tanelerin mevcudiyetinden ileri gelmektedir. 0.149 mm (A.S.T.M. No. 100) altına öğütülen numune ile yapılan deney, gerek tane serbestleşmesi, gerekse selektivite yönünden en uygun sonucu vermiştir.



Şekil : 2

Fosfat Konsantrisinde, P₂O₅ Tenor ve Randımının Sodyum Oleat Miktarına Bağlı Olarak Değişimi

Deney sonuçları (Şekil. 2), P₂O₅ tenorunun, sodyum oleat artışı ile lineer olarak arttığını, randımının ise, önce yavaş (4 kg/tön'a kadar), sonra hızla azaldığını göstermektedir. Bu durumda, sodyum oleat miktarının 4 kg/ton olarak alınması uygun görülmüştür.

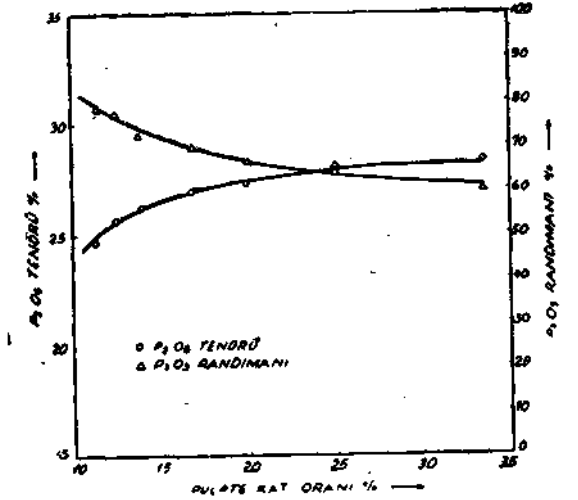
2.3. 3 — Sodyum Oleat (Koliyektör) Miktarının Flotasyona Etkisi :

0.149 mm altı numune ile, farklı miktarlarda sodyum oleat kullanılarak yapılan deneylerde, diğer koşullar, (2.3.2) de belirtildiği şekilde, sabit tutulmuştur.

Ayrıca, sodyum oleatı iki kademe (2 + 2 kg/ton) ilâve edip, her ilâveden sonra 5 dakika kıvamlandırma süresi verilerek yapılan deney, selektivite yönünden daha olumlu sonuç alınabileceğini göstermiştir.

2.3. 4 — Pülpteki Katı Oranı Değişiminin Flotasyona Etkisi :

Farklı pülp yoğunluklarında yapılan deneylerde, koliyektör iki kademe ilâve edildiğinden, kıvamlandırma süresi 15 dakika alınmış, diğer koşullar ise (2.3.3) olduğu şekilde sabit tutulmuştur.



Şekil : 3

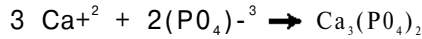
Fosfat Konsantrisinde, P₂O₅ Tenor ve Randımının Pülpte Katı Oranına Bağlı Olarak Değişimi

Deney sonuçlarına göre (Şekil. 3), pülpte katı oranı arttıkça P₂O₅ tenörü artmakta, randımanı ise azalmaktadır. Tenor ve randıman açısından, % 12,5 katı miktarı en uygun pülp yoğunluğu olarak seçilmiştir.

2.3. 5 — pH Değişiminin Flotasyona Etkisi :

Asit ortam flotasyonunda, pH kontrol reaktifi olarak, fosfatı bastırıcı tesiri de gözönüne alınan fosforik asit kullanılmıştır (6, 7). Fosforik asitin fosfat'ı bastırıcı tesiri aşağıdaki şekilde açıklanabilir.

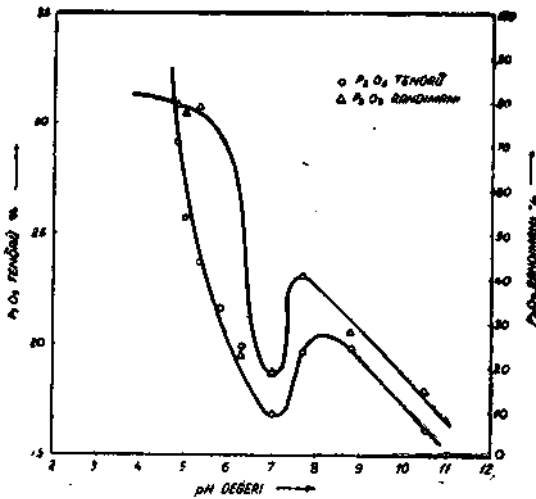
Pülp içindeki fosfat tanelerinin yüzeylerinde (kristal latisinin parçalanması sonucunda), $(PO_4)^{-3}$ ve Ca^{+2} ionları bulunmaktadır. Fosforik asit (H_3PO_4) ilâve edildiğinde, fosfat tanelerinin yüzeylerindeki Ca^{+2} ionları, disosiyasyon fosforik asitin $(PO_4)^{-3}$ ionu ile birleşerek, kalsiyum fosfat meydana getirirler.



Böylece, fosfat tanelerinin yüzeylerindeki negatif ion miktarı, $(PO_4)^{-3}$ ile birleşen Ca^{+2} elektrik yükünü kaybetmektedir ve fosfat tanelerinin yüzey işaretleri negatif olmaktadır. Kalker flotasyonunda kullanılan aniönik kolektörler, negatif işaretli fosfat yüzeylerini kapladıklarından, fosfat tanelerinin yüzmeleri önlenmektedir (4, 5).

Deneylerde, pH değeri ve ayarlayıcı reaktif dışındaki koşullar, daha önceki deneylerde belirtildiği şekilde, sabit tutulmuştur.

pH : 4.8 de, selektivite bakımından en uygun sonuç, % 29,25 P_2O_5 tenörü ve % 79.26 randıman elde edilerek alınmış, hızlı bir kalker çözünmesi başladığından bu değer altına inmek mümkün olmamıştır. Alkali ortamda ise hem tenor, hem de, randıman azaldığı görülmüştür. (Tablo : 4) (Şekil : 4)



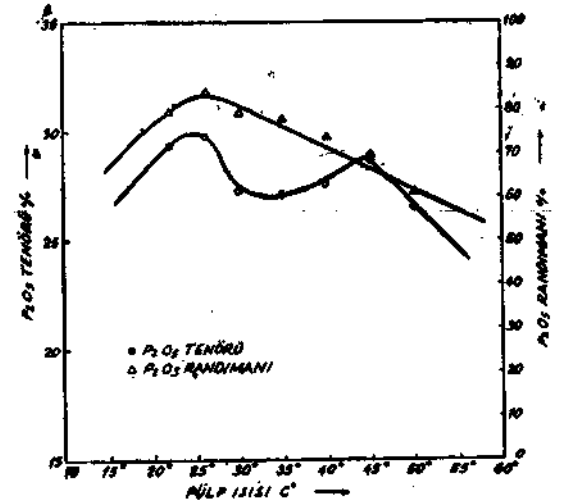
Şekil : 4

Fosfat Konsantrisinde, P_2O_5 Tenor ve Randımanının pH Değerine Bağlı Olarak Değişimi

2.3. 6 — Pülp Isısının Flotasyona Etkisi :

Isının flotasyona olan etkisi sistematik olarak belli olmamakla beraber, özellikle, sabun flotasyonunda olumlu tesirleri görülmekte, sert sularla yapılan flotasyonda, köpük koşullarını düzeltmektedir. Kalker flotasyonunda ise, aktiviteyi arttırdığı için, ısıtılmış pülp tavsiye olunmaktadır. (8, 12)

Daha önce belirtilen koşullar sabit tutularak, farklı pülp ısılarında yapılan deneylere göre; ısı artışı, P_2O_5 tenorunu fazla etkilememekte fakat, 26 C° deki maksimumdan sonra, randıman da düşüşe sebep olmaktadır. (Şekil : 5) Isı artışı ile köpük durumu düzelmekte ve flotasyon süresi kısalmaktadır.



Şekil : 5

Fosfat Konsantrisinde, P_2O_5 Tenor ve Randımanının Pülp Isısına Bağlı Olarak Değişimi

3 — SONUÇ

Deneylerden sonra elde edilen, aşağıdaki, optimum koşullarda yapılan deneyin sonucu (Tablo : 5) de, konsantre ve artığın komple kimyasal analizleri ise, (Tablo : 6) da verilmektedir.

Optimum koşullar

PH	4.8
Fosforik asit miktarı	12.5 kg/ton
Sodyum oleat miktarı	4 kg/ton (2+2 kg)
Kıvamlandırma süresi	15 dak. (5 + 5 + 5)
Flotasyon süresi	8dak.
Pülp katı oranı	% 12.5
Pülp ısı	26 C°
Öğütme boyutu	0.149 mm altı

Tablo. 4

DEĞERİ PH	pH Ayarlayıcı Reaktif	Mahsuller	Miktar %	P*O ₅ %	P ₂ O ₅ Randıman %
4.8	Fosforik Asit 12—5 kg/ton	Konsantre	33.06	29.25	79.26
		Artık	66.94	3.78	20.74
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
5.0	Fosforik Asit 10 kg/ton	Konsantre	36.73	25.70	77.38
		Artık	63.27	4.36	22.62
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
5.3	Fosforik Asit 8 kg/ton	Konsantre	40.82	23.71	79.33
		Artık	59.18	4.26	20.67
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
5.8	Fosforik Asit 6 kg/ton	Konsantre	44.90	21.59	79.45
		Artık	55.10	4.55	20.55
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
6.3	Fosforik Asit 3 kg/ton	Konsantre	14.29	19.90	23.30
		Artık	85.71	10.92	76.70
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
7	Fosforik Asit 1 kg/ton	Konsantre	13.27	16.90	18.38
		Artık	86.73	11.48	81.62
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
7.7 Nötr	—	Konsantre	25.51	19.60	40.97
		Artık	74.49	9.67	59.03
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
8.8	NaOH 500 gr/ton	Konsantre	17.35	19.88	28,27
		Artık	82.65	10.59	71.73
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00
10.5	NaOH 1000 gr/ton	Konsantre	11.22	16.10	14.80
		Artık	88.78	11.71	85.20
		Tuvönan	100.00	12.20	100.00

Tablo. 5

Ürünler	Mikdar %	P*O _s %	P*O, Rand. %
Konsantre	34.69	29.75	84.60
Artık	65.31	2.88	15.40
Tuvönan	100.00	12..20	100.00

Tablo. 6

Madde	Konsantre %	Artık %
P ₂ O ₅	29.75	2.88
CaO	47.35	46.29
MgO	1.40	6.94
Al-A	0.24	1.64
Fe ₂ Os	1.45	0.40
SiO ₂	2.51	5.94
sa	2.45	0.61
F	1.49	0.16
Cl	Eser	Eser
Ateş kaybı	13.83	34.55
Toplam	100.47	99.41

BİBLİYOGRAFİK TANITIM :

1. AYIŞKAN, Ö. — «Mazıdağ Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Kalsinasyon Metodunun Tatbikatı ve Problemleri». Madencilik Mecm. Temmuz, 1972 S. 107-118.
2. BARON, I. M. — «Phosphate Flotation». Quartely of the Colorado School of Mines, first of Vol. 56, No. 3, July 1961, p. 358-363
3. C.e.a.p. — Avant — Project Technixue et économixue de missen Valeur des Giş-

mets de Phosphate de Mazıdağ et Annexe. Paris 1964, Etibank arşivi.

4. FUERSTENAU, D. W. — Froth Flotation 50 th Anniversary Volume. AI M M. Inc., Newyork 1962, p. 170-212.
5. GAUDIN, A. M. — «Flotation». 2. Edition 1957, Me Graw Hill., p. 318-424.
6. HATHOUT, M. Z. — ABDELAZİM, Y. Y. — «The Dressing of the Phosphate of Egypt. Part. 1, «Dolomite Phosphates of Safaga»

Government Printing Office, Cairo 1963.

7. HATHOUT, M. Z. — ABDELAZİM, Y. Y. — «The Dressing of the Phosphates of Egypt. Part. II. «The Dolomitic Phosphates of El-Dakhla Oasis. Government Printing Office. Cairo 1963.
8. HOFFMAN, I. — MARIACHER, B. C. — «Beneficiation of Israeli Phosphate Ore». Mining Engineering, Vol. 13, No. 5, May 1961, p. 472-474.
9. KLASSEN, V. I. — MOKROUSOV, V. A. — An Introduction to the Theory of Flotation (Mascau 1959), London, Butter Worths 1963.
10. ÖNAL, G. — «Mazıdağ Fosfat Cevherlerinin Petrografik Etüdü ve Zenginleştirilmesi». Doktora tezi, I. T.Ü. Mad. Fak. yayını, 1970.
11. TOLUN, R. — «Türkiye Fosfatlarının Kıymetlendirilmesi». TBTA. Araştırma Projesi, Mag. 29, 1967.
12. COOKE, R. B., IWASAKI I., CHOI H. S., — «Effect of Temperature on Soap Flotation of Iron Ore» «Mining Engineering May. 1960.