

# Fosfat Cevherlerinin Zenginleştirilmesinde Yeni Gelişmeler

Latest Developments in the Beneficiation of Phosphate Ores!

M. Zeki DOĞAN\*

## ÖZET

Bu yanda dünya fosfat cevheri Oranında tosa» deflinflara, ayrıca entier hazırlam ve Jeolojik yönden fosfatların aifuftandımastaa çalışılmıdır.

Sedfananfear kökenli karbonatlı fosfat cevherlerinin flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesinde yeni gelişmeler ayrıntılı olarak gözden geçirilmiş ve özellikle Ülkemizin fosfatları yanandan Önemi olanlar vurgulanmıştır.

## ABSTRACT

Phosphate ore production In the world Is discussed bristly In addition to their classification from the points of ore-genesis and mineral processing.

Flotation beneficiation of sedimentary phosphate ores with carbonate gangue si reviewed and the emphasis Is put on the latest devepments with respect to low-grade phosphate ores of Turkey having carbonate gangue.

(\* ) Prof. Dr. Maden Müh. Bölümü OD.T.0. ANKARA

## 1. GİRİŞ

Yüzyıllardır fosfat roineratiel èub-ro kaynağı olarak insanlar tarafından kullanılmaktadır. 197T yılında Dünya'da fosfat cevheri üretimi 116 milyon metrik ton'a ulaşmış, bunun % 86'sı gübre olarak ve % 4'u hayvanlara besin olarak kullanılmıştır. Toplam üretimin dörtte üçü ABD, Fas ve Sovyetler Birliği'nde eldw edilmiştir.

Fosfatlar, denizsel sedimanter ve magmatik kökenli olmalı üzere tekrar iki alt gruba ayrılmaktadır.

	Denizsel Sedimanter	Magmatik
Karbonatsız	I. Grup	10. Grup
Karbonatlı	II. Grup	IV. Grup

Magmatik kökenli fosfatlarda fosfat minez aü apatit olup sedimanter kökenli fosfatlarda ise genellikle fluorapa-üftir.

ŞÜi ve Peru'da üretilen «guano» toplam dünya üretiminin % 0.1'ini ve Okyanus, Nauru ve Kristmas Adalarında elde edilen kalsiyum fosfat ve Brezilya ile Aruba'da üretilen demir ve alüminyum fosfatlar yukarıdaki sınıflandırmada gözönüne alınmamıştır (1).

Halen, dünya üretiminin % BO'i sedimanter fosfatlardan ve % 20'si ise magmatik kökenli fosfatlardan elde edilmektedir.

Karbonat içeriği çok az olan magmatik fosfatların konsantrasyonu kolay olup kırma .öğütme ve apatit flotasyonu kademelerini kapsamaktadır. Bunun en önemlisi Sovyetler Birliğinde Kola yarımadasında bulunan fosfat yatağıdır (2). Magmatik kökenli diğer önemli bir yatak da Güney Afrika'deki «Palabora» yatağıdır (3).

Yüksek karbonatlı magmatik fosfatların konsantrasyonunda Brezilya'da Serrana şirketinin Jacupiranga madeninde büyük başarı sağlanmıştır (4).

Bumda % s PaOs içeren cevherden % 3Ş P.Os'li apatit konsantresi \* SO ran\* asmanla elde edilmektedir. Cevherde bulunan kalsit, dolomit ve manyetit alkaltteştirilmiş nişasta ile bastırılmakta ve apatit yağ asidi ve sabunla yüzdürülmektedir.

Sedimanter kökenli yüksek karbonatlı fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi kolay değildir. Son zamanlarda laboratuvar ve pilot çapta yapılan deneylerden olumlu sonuçlar al&miştir (5).

Fosfat rezervlerimiüüfi büyük bir kısmını kapsayan II. Grup fosfat cevherlerinin konsantrasyonu Türkiye açısından büyük bir önem taşımaktadır.

## 2. SEDİMANTER KARBONATLI FOSFAT CEVHERLERİNİN KONSANTRASYONUNDA YENİ GELİŞMELER

Sedimanter karbonatlı fosfat cevherlerinde fosfat mineralleri fluorapatit, hidroksi-fluorapatit ya da karbonat-fluorapatit olup gang mineralleri de kalker (kalsit), dolomit ve bazen de jips'tir.

önce ülkemizde görülen düşük tenörlü fosfat cevherlerinin konsantrasyonu konusunda yapılmış olan araştırmalar kısaca gözden geçirilecektir.

folun (6) kalker çimentolu Taşıt (Mardin) ve Karababadagı (Adıyaman) fosfatlarının yakma, yıkama yolu ile süperfosfat ya da tripil süperfosfat hammaddesi üretimine elverişli olduklarını göstermiştir. Bu yöntemle % 30 PÎO, tenfriü bir konsantre % 60 randımanla elde edilmiştir. Yüksek demirli Akras {Mardin} fosfatından yıkama ve tane boyuna göre sınıflandırma yöntemleriyle % 23 PaOs ve % 11 FesOa içerikli bir fosfat konsantresi elde edilmiştir. Yüksek demir ve düşük PaO\* içeriğinden dolayı bu konsantrenin —200 meşe öğütüldükten sonra doğrudan doğruya toprağa verilmesi olanaklıdır. Glökonin\* Kilis fosfatlarının zenginleştirilmesi

ÖİMGÜZ Söiiiiç ve ^ g m è ^ Tatou\* üöj£-rudan doğruya toprak Vèrfiseèi as\*\*rilmiştir.

\$\$al (7Î. 5f 1230 ?A i£?ren kal-ker çimentölu Taşıt cevherinaeki kalkè-« Södyüm oîëâfia yüzdürmek ve fosfat mlöer^EûÎ fosforik âsKlô bastirftuak su\* wtiyie ters fiotasyon yôteffii uygulayarak % 29 50 tenörlü bir fosfat konsantresini % 84.60 randımanla elde etmiştir. Ancak kullanılan reaktif miktarları yüksek olup sodyum oleat tonda 4 kilogram ve fosforik asit tonda Z2.5 kilogramdır.

Ayışken (8) Taşıt, cevherinde kal-yaptığı flotasyon deneylerinde % 25 keri sodyum silikatla bastırmak ve fosfatı yağ asidiyle yüzdürmek suretiyle PjOsli bir Konsantreyi % 50-55 randımanla kazanmıştır Ştam atma sırasındaki kayıplardan dolayı randıman düşmektedir. Aynı cevherin termik yolla

zengirtieŞtiriîroö\*i ilrMmda Oluşan CaO' Jit bir tasrı söndürölemeyip bünyede kalmaktadır. Bu yönümlle % 30 PiOs'U bir konsantre toplam % aş randımanla elite edilmektedir.

Houôt m iêêéyhncck yayınladığı makalede fosfat cevherlerinin Rotasyonla zenfialeçtirümesi konusunda yapılan çâiilmâları gözden.' gelirmiş ve özellikle sedimantfr karbonatlı . fosfat cevherleriyle y\*P\*liîî Hotasyoh araştırmalarını ayrıntılı olarak incelemiştir.

Karbonat ganglı fosfat cevherlerinin flotasyonunda karşılaşılan güllük, fosfat minerali ile karbonat minerallerinin benzer fiziko-kimyasal özelliklere sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Fosfat mineralleriyle dolomit ve kalsitin izoelektrik noktalanm asit ortamda CpH 4 - pH S.5) olduğu Tablo 1. de görülmektedir.

Tablo 1— Fosfat ve Karbonat Minerallerinin İzoelektrik Noktaları

Mineral	tzoetektrik Noktası	Yazar ve Kaynak
Fas Mera-el-Arech Fosfatı	4.73	Smani (10)
Cezayir Djebel Onk Fosfatı	3.87	Smani (10)
Tunus Ayata Fosfatı	4.86	Smani (10)
Madagaskar Apatiti	4.08	Smani (10)
Fas Mera-el-Arech Kalsiti	5.4	Smani (10)
Yugoslavya «Bella Stena» Dolomiti	5.2	Blazy ve Arkadaşları (11)

Gerek fosfat minerali ve gerekse karbonat mineralleri (kalsit—dolomit) kalsiyum katyonunu içerdiklerinden yağ asitleri ve sabunlara karşı penzer flotasyon Özellikleri göstermektedir.

Şimdiye kadar sedimanter karbonatlı fosfat cevherlerinin flotasyonunda endüstriyel çapta başarı sağlanamamış,

bu konuda laboratuvar ve pilot çaptan ileri gidilememiştir.

Yapılan araştırmalar ya fosfat mineralinin yüzdürülmesi ya da karbonatlı minerallerin yüzdürülmesi (ters flotasyon) olmak üzere İkiye ayrılmaktadır.

## 2.1. Fosfat Minerallerinin Flotasyonu

Fosfat mineralinin flotasyonu -ve karbonatlı gang mineralinin bastırılması ile uygulanan bu yöntemde Ayışken (8) ve Awasthy ve Arkadaşları (12) büyük başarı elde edememişlerdir.

## 2.2. Karbonatlı Gang Minerallerinin Flotasyonu (Ters Flotasyon)

Bugüne kadar yapılan araştırmalar ters flotasyonun daha olumlu sonuçlar

verdiğini göstermektedir.

Smani, Cases ve Blazy (13) tartarik asitin fosfat minerali yüzeyinde hidrofilik bir tabaka oluşturmasından yararlanarak fosfatı bastırmayı başarmışlardır. Aynı yöntemi uygulayan Houot ve Polgaire (14) tarafından alınan en iyi sonuç Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2— Fosfat Cevherinin Na—K Tartrat'la Ters Flotasyonu

Ürün	%Açıklık	%				# Randıman			
		M>, M*0	SO,	4 A	Prf>ₛ	MgO	SiO,	AU),	
Konsantre	60.70	32.14	0.43	3.77	0,24	83.94	7.93	23.61	6.46
Artık	22.39	10.94	11.78	Z06	0.42	10.63	80.81	4.79	4.24
Şlam	16.71	7.55	2.22	4153	12.05	5X3	11.26	71.60	89JO
Beslenen Cevher (Hesapla)	100.00	23.24	3.29	126	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

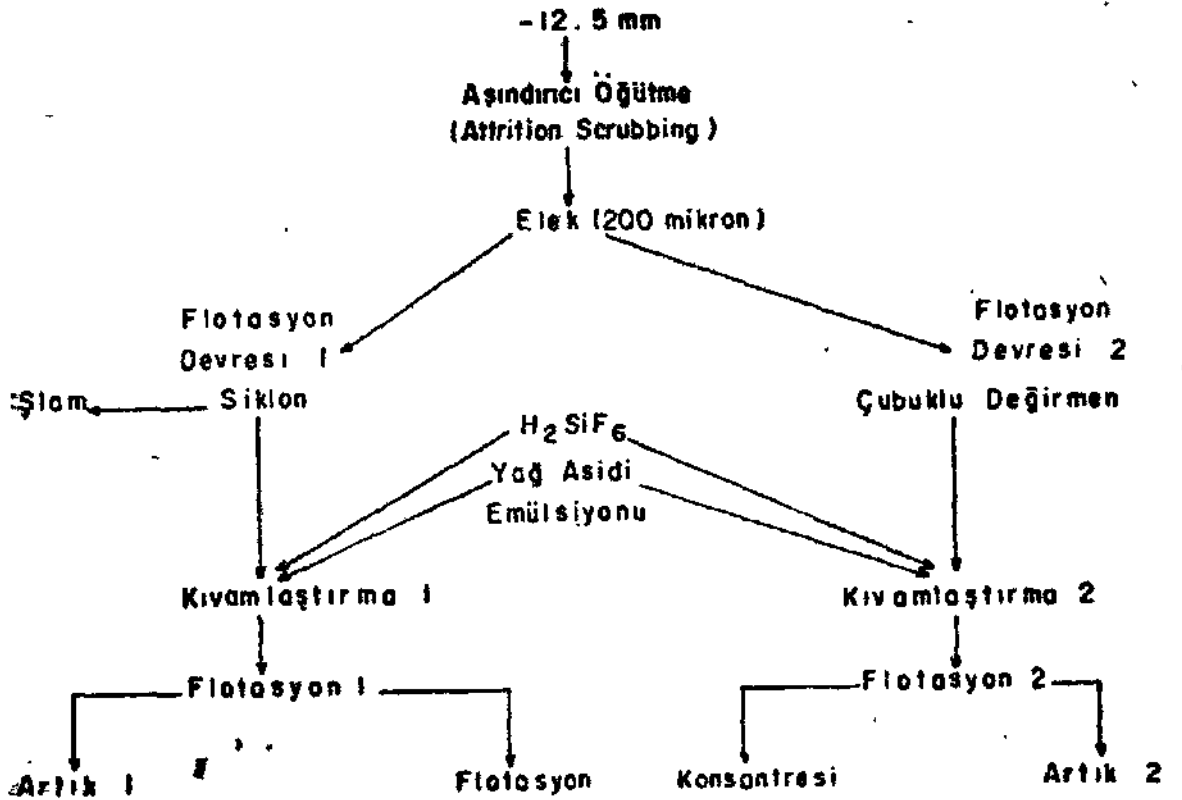
Köpüğü kontrol için toplayıcı alkol de çözeltiye alınmıştır. Metrik tonda kullanılan reaktifler. AMSOJa 200-250 gram, Na—K tartrat 400-500 gram, oleik asit 1300-1500 gram, alkol 650-750 gram ve pH 7.8 için eklenen NaOH 600-600 gramdır. Eğer Palp % l'den fazla A3& lü kil içerirse selektivite azalmaktadır.

«U.S. Bureau of Mines» yönteminde fosfat minerali fluosilislik asitle bastırılmakta ve kalsit emülsiyonla yüzdürülmektedir. Rule ve Arkadaşları (15) (16) bu yöntemin ayrıntılarını açıklamışlardır. Kollofon taâeleri içinde gang olarak silis ve killi kalker ve dolomit içeren cevhere ait sonuçlar Tablo 3 ve Şekil 1' de verilmiştir.

Tablo 3 — İki Flotasyon Devreli Kalıtı Fosfat Ayrışması

Ürünler	%				% Rendemen		
	% Ağırak	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>
Konsantre 1	35.1	29.8	45.0	12.1	42.1	38.0	30.8
Konsantre 2	21.0	27.2	46.2	10.8	22.9	23.2	16.6
Artık 1	10.6	16.6	37.8	14.8	7.1	9.7	11.5
Artık 2	12.8	22.5	40.7	11.0	11.6	12.5	10.2
Şlam	20.5	19.6	33.6	20.7	16.3	16.6	30.9
Beslenen Cevher (Hasapla)	100.0	24.8	41.5	13.7	100.0	100.0	100.0

Eklendiği Yer	Reaktifler (g/ton)			Zaman (Dakika)	% Kala
	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Yağ Asidi Emülsiyonu	pH		
Kıvamlaştırma 1	350	500	6.6	5	31
Flotasyon 1	—	—	7.0	5	25
Kıvamlaştırma 2	500	455	7.1	5	30
Flotasyon 2	—	—	7.5	5	25



Şekil 1. İki devreli fosfat ayrışma süreci

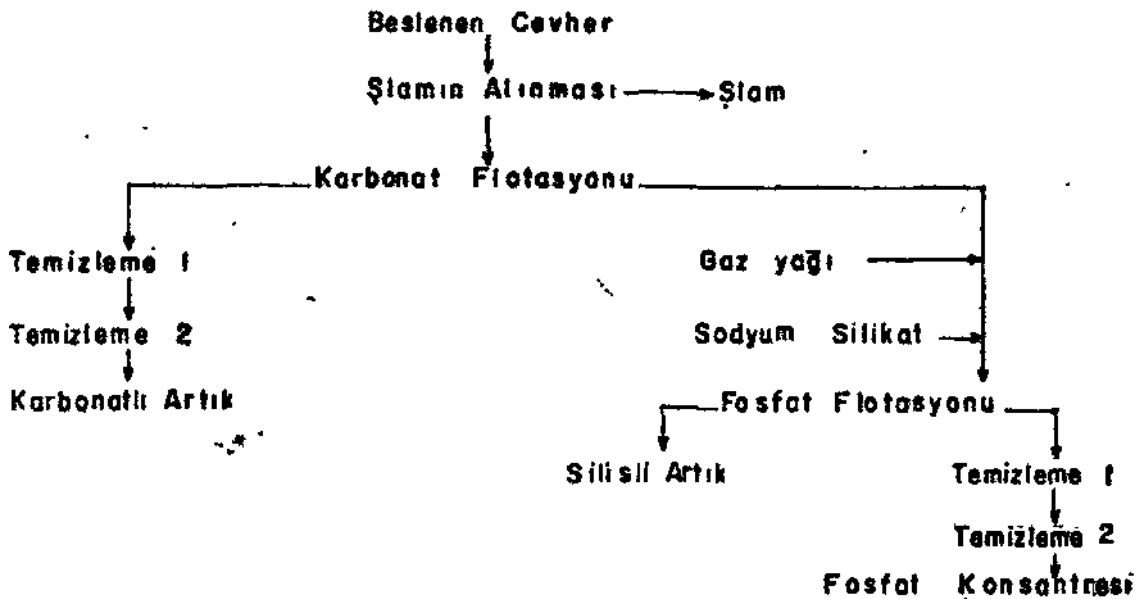
Uygulanan reaktifler ^onda: JfifiE\* 350^ 800 gram, toplayıcı emülsiyon 400-500 gramdır. -T^flayicf emülsiyon, 15 kısım yağ asidi, 0.2 kısım çam yağı ve 0.2 kir simNaOH'teriohişmalttAdır.

.Sovyetler Birliêi\*ndô Ratobylskay\* •e Arkadaşları M) tarafından uygulanan yöntem de ortofosforik asidin fos-

fşst mineralinin çözünürlüğünü arttırarak yağ asidi adsorplanmasını önlemesine dayanmaktadır. Fosfat cevheri do\* lontît, kalsit, kalseduvan ve kuvars içermektedir. Bu yöntem. Kara Tau fosfat cevherine uygulanmakta ve alınan sonuçlar Tablo 4 ve Şekil 2\* de verilmektedir.

Jablo 4n- Kara Tau Cevherinin Rotasyonu

Ürünler	% A&rılık	PA	% l			W Handtmnn			
			M**>	<O.	P<0,	MfiO	CO,	Çözün, meyan	
Hö*^afttre	mm	28,0	t3	4*	- ' İLO	710	26.3	317	J3*
Artık	**Q	MJO	5.6	1tt-	J 33.4	25.0	73.7	663	67.0
Şlaiâ	loi	21.5	İ1	7.0	21.0	W	10.7	M	Hj
Kaiéonat	1£0	113	15.0	41.0	8.0	6.0	60i)	545	4.8
Sil&i artık	18Ö	11.8	<3	2.0	57J5	9.4	3.0	4JD	MT
Cevher (Hesapla)		23.5	3.0	M	20.0	100.0	10a0	10a0	10a0



Şekil 2. Kara Tau flotaSyon alam şeman

Kullanılan reaktifler tonda; 6 kg fosforik asit  $CpH = S$ , 03 kg. sentetik yağ asididir.  $(C_{30}^w)$ . Fosfat flotasyonunda ise  $(PH = 7.6-8)$  1.5 kg. NaOH ile 1.7 kg. tall oil ve 0.5 kg. gaz yağı —sodyum silikattır.

İstatistiksel bilgi elde edilemeyen Sovyetler Birliği'nde endüstriyel çapta uygulandığı öne sürülen bu yöntem. Kanada «Cominco» yöntemine benzemektedir. Bushell ve Hirsch (18) ve Bushell ve arkadaşları (19) tarafından açıklanan «Cominco» yönteminde fosfat mineralinin karbonatlar (dolomit) ayrışması, tonda 2.5 - 3.5 kg. amonyum fosfat'ın apatiti bastırması ve karbonatlı gangın tonda 2 kg. yağ asidi ile flotasyonu suretiyle sağlanmaktadır. Johnston ve Leja (20) kırmızı ötesi spektros-

kopi ve elektrokinetik tekniği uygulayarak pH 6'da oleik ve ortofosforik asit sarfiyatlarında önemli miktarda azaltma yapılabileceğini göstermişlerdir.

Blazy ve arkadaşları (21) karbonat ve silis içeren Tunus fosfat cevherini amfoterik bir reaktif olan, N-alkil (Copra) amino propiyonik asit kullanarak İki kademede yüzdürerek zenginleştirmelerdir. Birinci kademede  $(pH = 7)$  dolomit yüzdürülmüş, amfoterik toplayıcı anyonik bir reaktif olarak katkıda bulunmuştur. İkinci kademede ise pH 5'e indirilerek silisli fraksiyon yüzdürülmüştür, burada amfoterik toplayıcı katyonik bir reaktif olarak kullanılmıştır. Bu yönteme ait sonuçlar Tablo 5'te açıklanmaktadır.

Tablo 5 — Amfoterik Bir Reaktifle Ters Flotasyon Sonuçları

Ürünler	% Ağırlık	H				% Randıman		
		$J_{30}$	MgO	$SiO_2$	$P_2O_5$	MgO	$SiO_2$	
<b>Artık 1</b>	<b>22.7</b>	<b>1452</b>	<b>6.11</b>	<b>6.85</b>	<b>12.3</b>	<b>87.8</b>	<b>25.5</b>	
Artık 2	12 *	14.76	0.35	34.78	4.0	2.5	41.0	
Konsantre	70.1	31.83	0.22	2.91	83.7	9.7	33.5	
Beslenen Cevher	100.0	26.67	US	6.10	100.0	100.0	100.0	

### 3. SONUÇ

Ülkemizde büyük rezervlere sahip sedimanter karbonatlı fosfat cehherleri.

nin zenginleştirilmesinde yukarıda ayrıntılandırılan ters flotasyon yöntemlerinin denenmesi yararlı olacaktır.

## KAYNAKLAR

1. Lawver, J.E., W.O. McCulloch ve R.E. Snow : «Beneficiation of Phosphate Rock», Mineral Sel and Eng., Vol : 10, No : 4, Ekim 1978, S. 278/294.
2. Woodrooffe H. M : «Phosphate in the Kola Peninsula U.S.S.R.», Mining Eng., Aralık 1972, S. 54/56.
3. Lovell, U. M. : «Froth Characteristics in phosphate Flotation», AIME Gaudin Memorial Volume. Vol 1, Ch. 22, 1976. s. 597/619.
4. Suva A.F., ve P.A. Andery : «Mining and Beneficiation of Apatite Rock at the Jacupiranga Mine. Brazil», Phosphorous and Potassium No: 57: Ocak - Şubat 1972, S. 37/40.
5. Lawver J.E., J.D. Raulerson ve C.C. Cook : New Techniques in Beneficiation of Phosphate Rock», Paper Presented at the 1978 SME - AIME Fall Meeting, No: .78-B-331. 37 sayfa.
6. Tolun R. : «Türkiye Fosfatlarının Kıymetlenendirilmesi.» TBTA Projesi MAG-29, 197b,
7. Önal G. : «Mazıdağ Fosfat Cevherlerinin Petrografik Etüdü ve Isınlştırılması», Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Fakültesi, 1970, 157 sayfa,
8. Ayışkan Ö. : «Beneficiation of Turkish Masadağ Phosphates», Cento Symposium on the Mining and Beneficiation of Fertilizer Minerals», İstanbul 19-24 Kasım 1973, s. 151/163.
9. Houot R. : «Beneficiation of Phosphatic Ores Through Flotation: «Review of Industrial Applications and Potential Developments», International J. Mineral Processing, Vol. 9. No. 4, Ekim 1982, s. 353/384.
10. Smani, S.M.: «Comportement Physicochimique Différentiel des Apatites et de la Calcite, Application à la Flottation des Minerais Sédimentaires à Exogangue Carbonatée» Ph. D. Tezi, Nancy. 1973,
11. Blazy P., J.M. Cases, R. Houot ve J. Predaï : «Valorisation de Magnésite Sédimentaire» R. Ind. Miner., Vol. SI. No: 5, 1969, s. 419/430.
12. Awasthi F3C, KX, LuUira, D.V. Kuikamî ve T.N. Jaggi: Beneficiation and Utilisation of Low Grade Mussoorie Rock Phosphate», 12. IMPC- Phosphate Round Table Seminar No: 2 Sao Paulo 1977. s. 25/48.
13. Smani S., 3M. Cases ve P. Blazy: «Beneficiation of Sedimentary Phosphate Ore. Part 3: Selective Flotation and Recovery Part 4: Depression of Phosphate Oilites and Calcite Rotation», Trans. SME/AIME Vol. 258 No: 2, 1975. s. 176/182,
14. Houot R. ve J.L. Polgaire: «Inverse Flotation Beneficiation of Phosphate Ores», 2 nd International Congress. Phosphorous Compounds, Boston, Nisan 1980, s. 231/246.
15. Rule AM., C.W. Clark ve M.O. Butlen «Flotation of Carbonate Minerals from Unaltered Phosphate Ores of the Phosphoria Formation», U.S. Bureau of Mines, RJ. No: 7864. 1974, 18 sayfa.
16. Rule A.R., D.E. Kirby ve D.C. Dahlin: «Recent Advances in Beneficiation of Wastera, Phosphate», Mining Eng. Vol: 30 No: 1, 1978, s. 37/40.
17. Ratobyiskaya L.D., VI. Klassen, N.N. Boiko, M.E. Baskalova ve Y.M. Smirnov: «Development and Industrial Introduction of New Concentration Processes for Phosphorites of Complex Mineral Composition», Proc. XI. TMPC. CagUari 20-26 Nisan 1975. s. 1147/1172.
18. Bushell C.H.G. ve H.E. Hirsch. Kanada Patenti No: 833010, 2-3-1970,
19. Bushell G.H.G., H.E. Hirsch ve R.M. Laner, Kanada Patenti No: 833611, 2-3-1970.
- 20- Johnston DL. ve J. Leja: «The Flotation of Apatite and Dolomite in Orthophosphate Sr-Lition». Trpn- İ.M.M., Section C. Vol 87, 1978 s. C 237/C242.
- 21 Blazy P., R. Houot, R. Joussemet ve J. Tracez: «Procédé d'Enrichissement per Flottation de Minerais à Ganges Carbonatées et/ou Silicatées par de Réactifs Amphiphiles», Fransız Patenti O 81/00052 (1.5. 1981).