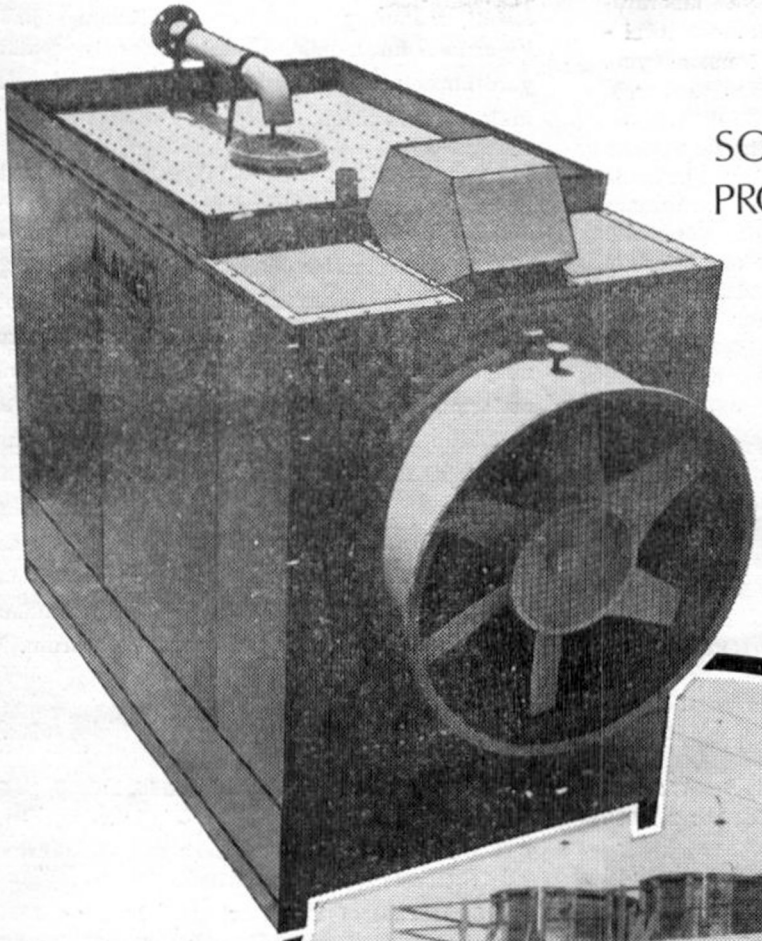
ALARKO

ISITMA
KLİMA
SOĞUTMA



KLİMA TESİSLERİ
SOĞUTMA TESİSLERİ
PROSES MAKSATLARI

İÇİN

MARLEY
(USA)

LİSANSI TAHTINDA

SU SOĞUTMA KULELERİ

ADANA—SASA
SU SOĞUTMA
KULESİ

ALARKO
SANAYİ ve TİCARET A.Ş.

Necatibey cad. No.84 Karaköy
Tel. : 49 14 00
Ankara Şubesi : 12 19 57
Anbarlar yolu 4/1 Sıhhiye - Ankara
Tel. : 12 19 57

TÜRKİYE KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
III. TEKNİK KONGRESİ
TEBLİĞLERİ: (II)

Kimya Sanayiinin Gelişmesini Sağlayacak İhtisas Gücünün Yetiştirilmesi

Prof. Dr. Saadet ÜNERİ (*)

Kimya Mühendisleri Odası tarafından düzenlenen Kimya Mühendisliği III. Teknik Kongresi süresince burada Türkiye Kimya Sanayiinin geleceği bakımından çok önemli olan konular tartışıldı. Avrupa Ortak Pazarı'na yakın bir gelecekte tam üye olarak katılacak olan Ülkemiz için, bu konuların ortaya konulması, tartışılması ve gelecek yıllar için bir plân yapılarak bunun yürütülmeğe çalışılması kaçınılmaz bir zorunluluktur. Kimya Mühendisleri Odasını, bu önemli problemi ele almaları ve bu hususta gösterdikleri çabaları dolayısiyle tebrik etmek istrim. Kanımca bu bir başlangıçtır. Sorunun asıl güç tarafı bundan sonra başlayacaktır.

Memleketimizde kimya sanayii son zamanlarda bir hayli ilerleme kaydetmiştir. Bundan sonra daha da hızlı bir gelişme kaydetmek zorundadır. Özellikle Ortak Pazar'a tam üye olarak girişimizden sonra ilerlemiş Avrupa sanayii içinde hiç olmazsa o günkü durumumuzu koruyabilmek için sanayiimizde araştırma ve geliştirmeğe önem vermemiz gerekmektedir. Esasen odanın ele aldığı asıl konu da kanımca budur. Bunun nasıl gerçekleştirilebileceği sorununa çözüm olarak da Kimya Mühendislerinin günün koşullarına göre yetiştirilme proğramı ve üniversite sanayi işbirliği olanakları üzerinde durulmuştur.

Üniversite programlarının günün koşullarına göre değiştirilmesi 1968 öğrenci hareketlerinden sonra bütün dünyanın üzerinde durduğu bir konu haline gelmiştir.

Gerçekten 2. Dünya savaşından beri geçen 25 yılda dünyamızda önemli savaşlar olmadığı için pek çok bilimsel araştırmalar yapılmış ve bunun sonucu, özellikle Fen ve Teknikte, yeni buluşlar sayesinde önemli miktarda bilgi birikimi olmuştur. Bunun karşısında ilk ve orta öğretimde, Üniversite ve yüksek okullarda öğrenciye bu bilgilerin hangi yolda, hangi sınıflarda ve de bu bilgilerin ne kadarının verilmesi üzerinde çalışmalar yapılmağa başlanmıştır. Bu çalışmalarla bugün Üniversite programlarında önemli değişmeler yapılmaktadır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesinde proğramlarda değişiklik yapılma eğilimleri 1968 öğrenci hareketlerinden bir hayli önce başlamıştır. 1960 lardan hemen sonra başlayan bu çalışmalarla 1965 de yürürlüğe giren öğrenci ve imtihan yönetmeliği ile Üniversite programlarında önemli değişiklikler yapılmıştır.

Bunlar kısaca şöyle özetlenebilir:

1) **Yabancı dil:** Öğrencilerin yabancı dildeki yayınları izleyebilmeleri için yabancı dil öğretiminin üç yıla çıkarılması (Eskiden bir yılda haftada 5 saat iken, şimdi üç yılda toplam 13 saat),

2) **Seçmeli dersler:** Öğrencilere mecburi dersler yanında seçimli dersler de verilerek öğrencilerin belirli alanlara yönelmelerinin sağlanması.

3) **Mühendislik formasyonu:** Kimya Mühendislerine mühendislik formasyonu veren derslerin artırılması ve mühendislik alanında yeni dersler konulması.

4) **Yüksek lisans öğretimi:** En az iki yarı yıl süren yüksek lisans (Mastır) öğretimile, öğrencilere bazı konularda tez yaptırılarak onların ilerde çalışacakları konularda bilimsel araştırmaları izleyebilecek bir hale getirilmesi.

Ayrıca, 1966 yılında yürürlüğe giren doktora yönetmeliği ile doktoranın 1969 yılından itibaren yüksek lisansa dayanması ve doktora sınıflarına ileri ve spesifik dersler konulması.

Kimya Yüksek mühendisleri yetiştirilme proğramlarında yeni eğilimlere göre mühendislik formasyonu veren derslere daha fazla yer vermek gerektiğinden kimya yüksek mühendisliği eğitim süresini 5 yılın üzerine çıkarmamak için mü-

(*) 19 - 24 Ekim 1970 tarihinde Ankara'da toplanan Türkiye Kimya Mühendisliği III Teknik Kongresinin kapanış toplantısında yapılan konuşma.

hendislerin analiz lâboratuvarları azaltılmıştır. Bu arada ilerlemekte olan kimya sanayimizin kalite kontrolü, geliştirme, araştırma ve muhtelif lâboratuvarların analizlerini yapabilecek kimyagerlerin yetiştirilme programının düzenlenmesi de gerekmiştir. İleri batı ülkelerinde uzun zamandan beri kimya mühendisi yanında kimyager de yetiştirilirken, ülkemizin daha önceki koşulları bir kimyacıya hem mühendislik, hem kimyagerlik yükünün yüklenmesini gerektirdiğinden ülkemizde sadece kimya mühendisi yetiştirilmiştir.

Kimya sanayiimizin bugünkü durumu ve daha fazla gelişme kaydetme zorunluğu ihtisas sahibi kimyacılara olan ihtiyacımızı açıkça göstermektedir. Bu durum da, hiç olmazsa belirli yerlerde, Kimya Mühendisi ve Kimyagerin çalışma alanlarının ayrılmasını gerektirmektedir.

Bu nedenle fakültemizde Kimyager ve Kimya Yüksek Mühendisi proğramları ayrılmıştır. Kimyagerlik proğramı, 4 yıla, Kimya Yüksek Mühendisliği proğramı 5 yıla yayılmıştır.

Ayrıca kimyager ve kimya lisansı proğramı birleştirilmiştir. Yani Kimya öğretmeni de kimyagerlik yapabilir. Bilindiği gibi bugün liselerimizde en fazla eksikik kimya öğretmenliğindedir. Kimya Mühendisleri Odasına 1200 mühendisin kayıtlı olduğu tarihlerde yapılan bir istatistik, ülkemizde 12000 kimyacıya ihtiyaç olduğunu göstermiştir. 2450 Kimya Mühendisi sayısına eriştiğimiz bugün de ihtiyacımız 12.000 in çok üstüne çıkmıştır. Kimya öğretmeni ve kimya mühendislerinin ücret dengesizliği liselerden kimya öğretmenlerini endüstriye çektiğinden, üniversiteye gelen öğrencilerin kimya bilgileri gün geçtikçe azalmaktadır. Kimya öğretmenine resmen kimyagerlik yapma olanağı sağlanırsa, çalıştığı yerde ek görev almak suretiyle (örneğin belediye kimyahaneleri) öğretmenliğe devam ederken bir diğer yurt hizmetini de yapacağı kanısındayız. İyi derece ile öğretimini tamamlayan kimyagerler, bir yıllık bir eğitimle yüksek lisans yaparak yüksek kimyager olabilirler. İsteyenler yüksek lisansı izlemek üzere doktora da yapabilirler.

Yukarıda kısaca değinildiği üzere, bugün her konuda o kadar fazla bilgi birikimi vardır ki, 4 veya 5 yıllık bir sürede kimya yüksek mühendisine ve kimyagere gereken bütün bilgileri vermek, özellikle bunlara geliştirme ve araştırmada gereken ileri ve spesifik bilgiyi vermek olanağı kalmamıştır. Bunun içindir ki, evvelce sadece Amerika Üniversitelerinde bulunan yüksek lisans ve doktora sınıfları Avrupa memleketlerinde de açılmağa başlanmıştır. Bu sınıfları içine alan kuruluşlara biz bugün Yüksek Lisans Okulları (Graduate school) diyoruz.

II. Beş Yıllık Kalkınma Plânında üniversitelerin Yüksek Lisans Okulları açmaları öngörülmüş ise de, üniversitelerin özerkliğini zedelememek için tavsiyeden ileri gidilememiş, bu husus Üniversitelere bırakılmıştır.

Türkiye'de yüksek kimya mühendisi ve kimyager yetiştiren üniversitelerimizden, A. Ü. Fen Fakültesi, O.D.T.Ü. ve Hacettepe Üniversitesi içinde Yüksek Lisans Okulu faaliyetleri halen mevcuttur. İ. Teknik Üniversitesi de geçen yıl başlamıştır. Ege Üniversitesi de bu yoldadır.

Fakat bu Yüksek Lisans Okulları ülkemizde henüz kuruluş halinde bulunduklarından bugün tam kapasite ile çalışamamaktadırlar. Bu kuruluşların iyi çalışabilmesi için yeterli sayı ve kalitede öğretim üyelerine her üniversitemiz sahip değildir. Bu Yüksek Lisans Okullarının başlıca görevi, Üniversitede yüksek lisans ve doktora yapan asistanlara ve endüstride çalışanlara ileri seviyede dersler vermek, yüksek lisans ve doktora tezleri yaptırmaktır.

Bu dersler başlıca iki grupta toplanabilir:

1) İleri temel dersler
2) Spesifik dersler.

Her nekadar yukarıda sayılan üniversitelerde bu Yüksek Lisans Okullarının birer nüvesi varsa da öğretim üyeleri sayıları yeterli değildir. Kanımızca bu Yüksek Lisans Okulları güçlerini şimdilik bir tane Ankara'da, bir tane de İstanbul'da olmak üzere iki Yüksek Lisans Okulunda birleştirirlerse daha kuvvetli bir birim haline gelerek kendilrinden bekleneni daha iyi yapabilirler.

Zira bu Yüksek Lisans Okullarına ihtiyacımız gün geçtikçe daha da belirgin bir hale gelmektedir. Bilindiği gibi Devlet Plânlama Kurumu programlarına göre ekonomik kalkınmamız için her sene 500 üniversite veya yüksek okul mezunu gencin mütehassis olarak yetiştirilmesi için yabancı ülkelere gönderilmesi gerekiyordu. Değil senede 500 kişi, şimdiye kadar gönderilenlerin toplamı henüz 500 ün altındadır. (*) Gönderilenlerin bir kısmının yaşı bir hayli ileridir. Öğrencilerimizi doktora yapmak üzere dış ülkelere gitmeğe teşvik etme çabalarımız başarılı olamamaktadır.

Buna göre kalkınmamız için gereken mütehassis elemanların memleket içinde yetiştiirlmeleri gerekmektedir. Bu da ancak Yüksek Lisans Okullarında mümkün olabilir.

Yüksek lisans okullarının bir diğer önemli ödevi de endüstri kurumlarında çalışan üniversite mezunlarına uygun koşullarda yeni bilgileri vermektir. Bunlar seminerler düzenlemek, akşam kursları veya yaz okulları açmak suretiyle ve yayınlar aracılığı ile yapılabilir.

(*) Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, II. Bilim Kongresi 17 - 19 Kasım Ankara, S. Ünere, Bilim Adamı ve kalifiye eleman yetiştirilmesi.

Kimya Mühendisi ve Kimyagerlerin Yüksek Lisans Okullarından yararlanmaları:

Genel olarak iyi derece ile fakülteyi bitirmiş olan Kimya Yüksek Mühendisleri ve kimyagerler iş başında çalışırken üniversitelerde yüksek lisans veya doktora yapabilirler. Bunun için bir üniversite öğretim üyesinin yüksek lisans veya doktora yönetimini üzerine alması gerekir. Ayrıca yüksek lisans ve doktora yaparken veya daha önceden gerekli yüksek lisans derslerini üniversitede dinlemek ve bunların imtihanlarını başarmak gerekir. Doktora tezi hazırlanması üniversitede veya çalıştığı yerde, üniversite öğretim üyesinin sorumluluğu altında yapılır. Genel olarak üniversite bütçelerinin yeterli olmamaları nedeniyle doktora çalışması için gereken aletlerin doktora adayının çalıştığı kurum tarafından sağlanması istenir. Gerektiğinde üniversitenin aletlerinden şüphesiz yararlanmak olanaklıdır.

Yukarıda belirtilen koşullarda üniversite dışında çalışanların üniversitede doktora yapabilmeleri için doktora derslerini ve seminerleri dinlemek üzere, üniversite bulunan şehirlerdeki adayların belirli günlerde üniversiteye devamları gerekir. Bu süre proğramlara göre ayarlanabiir. Üniversite bulunmayan şehirlerdeki adayların doktora yapabilmesi bunların en az iki sömestr üniversite derslerine devam edebilmeler iiçin izinli sayılmalarına bağlıdır. Yoğun derslerle bu süre kısaltılabilirse de bu durum yeteri kadar teşkilâtlandırılmış değildir.

Genellikle doktora yapmak isteyenlerin çalışmaları esnasında ihtiyaçları olan bu izinler, idarî görevlerde bulunan sorumlular tarafından gereken şekilde ayarlanmamakta veya hiç verilmemektedir. Bazı kurumlarda bir idarecinin verdiği doktora izni, bir diğeri tarafından kaldırılmaktadır.

Araştırma lâboratuvarlarının kurulması, ve sanayide geliştirme, yaratma ve yeni buluşların ortaya konması için kimya mühendislerinin iş başında yetiştirilme proğramları plânlanmalı, bu programlar ve bunların uygulanması için gereken çalışmalar kimya yüksek mühendisi, kimyager ve kimya mühendisi yetiştiren Üniversite öğretim üyeleri ve sanayi kuruluşları yetkililerinin daha geniş ölçüde katılacağı bir toplantıda yapılmalıdır.

Türkiye Kimya sanayiinin, dünya kimya sanayii yanında rekabet edebilmesi, herşeyden önce kongrede sunulan tebliğlerde belirtildiği üzere, araştırma ve geliştirmeğe çok önem vermemizi bunu bütün kimyacılarımızın, Devlet Plânlama Kurumunun, TUBİTAK'in hükûmet yöneticilerinin, kimya sanayii kuruluşlarında idarî görev alan sorumluların iyice benimsemeleri ve bu alanda çaba göstermelerini gerektirmektedir. Kimya Mühendisleri Odası idarecilerine düşen en önemli görev bunları yukarıda özetlediğimiz ilgililere benimsetmeleri olacaktır. Bunun pek çok çetin olacağı ve olağanüstü çaba göstermek gerektireceği muhakkaktır. Zira bu önemli konuya ilgi gösterenlerin sayısının bütün kongre süresince olduğu gibi, şu anda da yeterli olmadığı kanısındayım. Ayrıca her yeniliğe karşı daima karşı çıkanlar olur. Bir yeniliği kabul ettikten sonra da bunun yürütülmesi ve muhafaza edilmesi için çaba harcamak gerekir. Güçlüklerden yılmadan, başlanılan çalışmaların başarıya ulaşması bütün kimyacıların ortak çabasına bağlı olacaktır.

İLÂN

Tekno-Holding Müh. Mimarlar Yatırım ve Sanayii A. Ş. tarafından İstanbul'un Beykoz Kazası Ömerli, Hüseyinli köyünde kurulan Ömerli Kireç Sanayii A. Ş. nin Entegre Kireç Fabrikasına Fabrika Müdürü aranmaktadır.
İsteklilerin aylık ücret ve talep edecekleri prim miktarlarını ayrı ayrı belirterek tam tafsilâtlı tercümei halleri ve mevcut bonservisleri ile Şirket Merkezine 20 Aralık 1970 tarihine kadar bildirmeleri rica olunur.

Not: Kimya Mühendisi ve Makine Mühendisleri tercih edilecektir.

Harbiye Halaskargazi Cad.
No. 85/8 İSTANBUL
Tel : 48 16 38

TEKNO - HOLDİNG A. Ş.
İDARE HEYETİ

KİMYA : 31

Becker 409
Gaz
Kromotografi
Cihazı

- ARAŞTIRMA VE RUTİN ANALİZLER İÇİN EN İDEAL CİHAZ
- TAMAMEN TRANSİSTÖRLÜ MODÜLER ÜNİTELER
- MODÜLER ÜNİTELERİN DEĞİŞTİRME VE İLÂVE İMKÂNI
- ÇİFT KOLONLA ÇİFT ANALİZ
- TC. FID. ECD DEDEKTÖRLERİNİN AYNI ANDA KULLANMA İMKÂNI
- CAM, BAKIR, ÇELİK KOLONLARI KABUL EDEN GENİŞ FIRIN
- — 50 İLE + 450 C ARASI FIRIN SICAKLIĞINI OTOMATİK DEĞİŞTİRME
- ANALİTİK VE PREPARATİF ÇALIŞMA
- DEVAMLI SERVİS VE BAKIM GARANTİSİ
- HER LABORATUVARIN BÜTÇESİNE GÖRE EKONOMİK FİATLAR

Becker

Becker Delft NV
FOB 519 Delft — HOLLANDA

ODET

ORTA DOĞU ENDÜSTRİ TİCARET
P. K. 310 MEŞRUTİYET CAD. 41/9
KIZILAY — ANKARA TEL. : 17 07 92

MODEL 3000 KÜTLE SPEKTROMETRESI

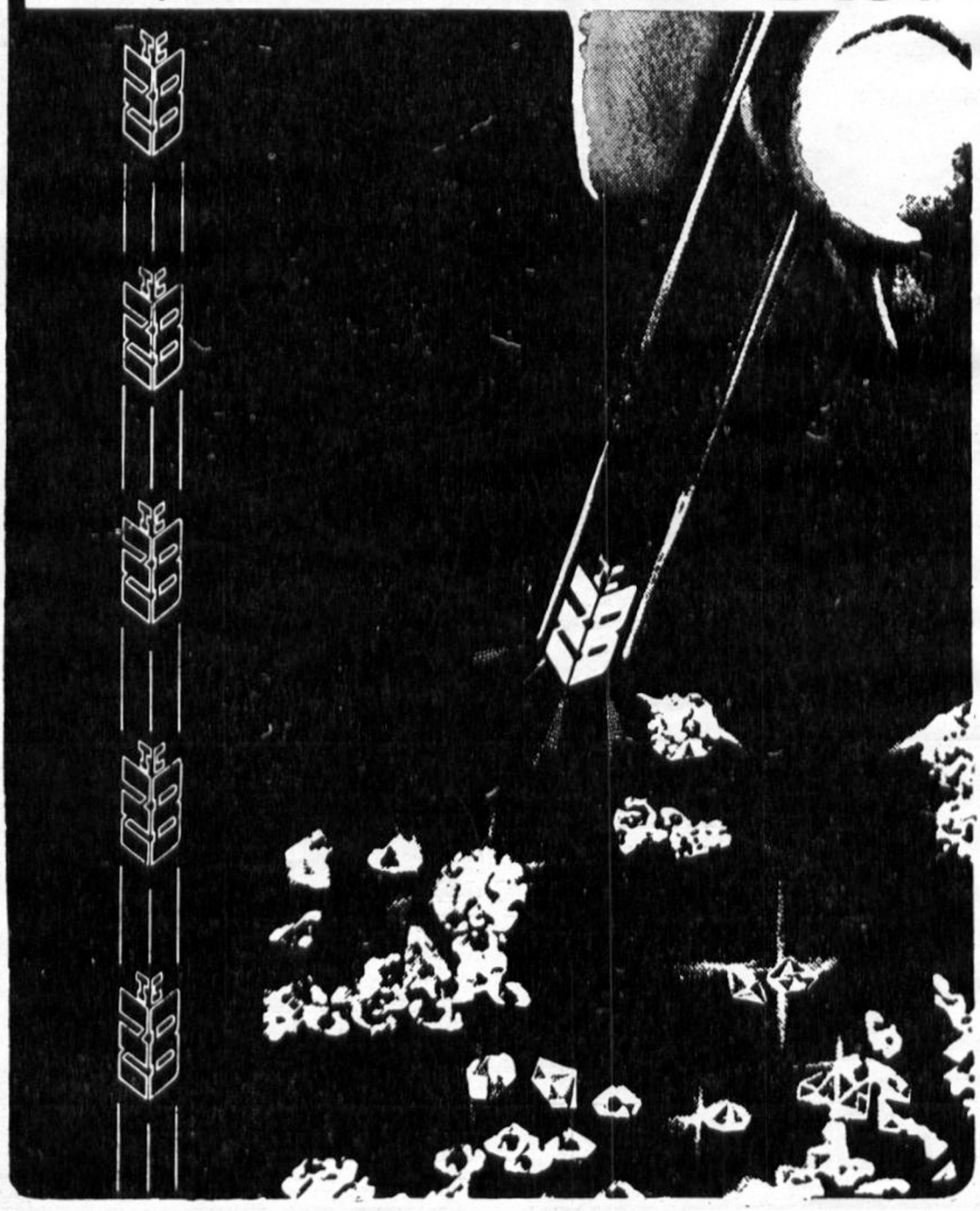
- 10 - 500 AMU ÖLÇME SAHASINDA ∓ 0,2 AMU HASSASİYET
- GAZ KROMOTOGRAFA BAĞLANTILI
- GOHLKE CAM SEPERATÖRÜ
- QUADRUPOLE PRESİBİYLE ÇALIŞMA
- ARAŞTIRMA VE RUTİN ANALİZLER İÇİN EN UYGUN FİAT

finnigan

FINNIGAN INSTRUMENTS AG
VOLTASTRASSE 84
4013 BASEL — İSVİÇRE

ODET

ORTA DOĞU ENDÜSTRİ TİCARET
P. K. 310 MEŞRUTİYET CAD. 41/9
KIZILAY — ANKARA TEL : 17 07 92

AMAD
İMİSİNİ SEÇİNİZ
TASARRUFLARINIZ İÇİN HER YERDE HER ZAMAN
T.C. ZİRAAT BANKASI


"FLAKE" KALINLIĞININ TAYİNİ

Münir ÜLGEN
Kimya Y. Müh.

ABSTRACT

Flaking, in the chemical industry, is the continuous process of removing heat from a molten material in order to solidify it in flake form.

Although the principle behind the flaking operations it quite simple, the actual design of flakers poses many problems, and in almost all cases a back-log of previous design data and experience are needed. One of the requirements to solve this design problm is a knowledge of the rate of freezing of the solid film whose thickness directly influences the flaking rate. The determination of this thickness is basically a problem of unsteady-state heat transfer with phase change.

In this paper, a relation to prodct the flake thckness as a functon of the physcal propertes of the materal to be flaked will be presented.

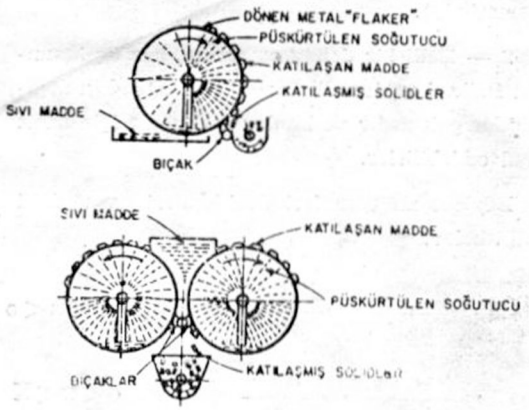
GİRİŞ :

Normal temperatürde katı (solid) halde bulunan birçok maddeler imalât safhasında yüksek temperatürden ötürü eriyik haldedirler. Bu tip maddelerin ısı kaybederek soğumaları neticesinde katılaşmaları ve büyük (solid) bloklarla piyasaya arzedilmeleri birçok bakımlardan mahzurludur. Halbuki günlük hayatta ve endüstride bu özelliklere sahip olan maddelerin (meselâ naftalin) küçük parçacıklar halinde kullanılmaları tercih edilmektedir.

Kimya endüstrisinde küçük, yassı ve ince (solid) parçacıklara «flake» bir maddenin erimiş haldeyken devamlı olarak ısısının alınmasına ve bu hale getirilme ameliyesine de «flaking» denir. Erime noktası kullanılması arzu edilen temperatürden yüksek olan ve belli bir kristal yapısına sahip bulunan her maddenin, «flake» haline getirilmesi mümkündür.

«Flaking» ameliyesi, eriyiğin ince bir tabaka halinde devamlı olarak soğutulan bir yüzey üstüne yapışması ve soğutucuya ısı vermesi sonucu katılaşmasıyla meydana gelir. Bu solid tabaka daha sonra, soğutucu yüzey üzerinden muayyen bir noktaya yerleştirilmiş bir bıçak vasıtasıyla kazınır. Endüstride, yukardaki ameliyeyi gerçekleştirmek için üç tip «flake» yapıcıdan faydalanılır (²). Şekil 1'de bunlardan en çok kullanılmakta olan döner silindir tipi flake yapıcılar (Flaker) görülmektedir.

Esasları itibariyle kolay ola n«flaking» ameliyesi gerekli cihazların dizaynında birçok problemler yaratmış ve hemen her durumda fabrikaların ve imalâtçıların deneysel sonuçları kullanılmıştır. Bu problemin çözümlenmesi için öncelikle «flaking» hızını direkt olarak etkileyen eriyik tabakası kalınlığı ve donma (katılaşma) hızı hakkında bilgi edinmek gerekir. Araştırmamızın ana hedefi «flake» kalınlığını hem katılaşma zamanı, hem de flake haline getirilecek maddenin fiziksel ve termik özelliklerinin bir fonksiyonu olarak ifade etmektir.



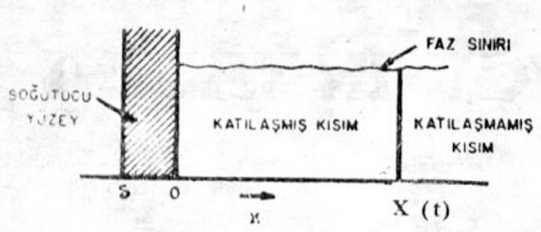
Şekil 1 : Dönen silindir tipi «Flaker», tek ve çift silindirli.

TEORİ :

«Flake» kalınlığının bulunması faz değişimi ihtiva eden bir periyodik (unsteady state) ısı transferi problemidir. Bu tip problemlerin genel özelliği katılaşmış ve henüz katılaşmamış kısımlar arasında hareket eden bir faz sınırı bulunmasıdır. Bu sınırda faz değişimi meydana geldiğinden gizli ısı alınır veya verilir, maddenin fi-

ziksel ve termik özellikleri de değişime uğrar.

Problemin matematik analizini kolaylaştırmak için aşağıdaki modeli inceleyelim:



Şekil 2 — Matematik çözüm modeli

Faz sınırı X, x istikametinde hareket etmekte olup yeri t zamanı ile değişmektedir. Sabit olmayan faz sınırının yarattığı güçlüğe ilâveten, iki katı kısımdaki (soğutucu yüzey ve katılaşmış kısım) temperatür profillerienin devamlı olarak değişmesi ikinci bir zorluk ortaya çıkarmaktadır. Zira bu, (1) Kullanılacak ısı transferi denklemlerinin zorlaşmasına (2) Zamana bağlı olarak her iki kısımdaki fiziksel ve termik özelliklerin de değişmesine yol açacaktır.

Her üç kısımdaki ısı transferi denklemlerini yazmadan evvel basitleştirici iki varsayım kabul edelim:

1 — Isı transferi sadece tek yönlüdür (x- istikametinde).

2 — Belli bir deney sırasında, her üç kısımdaki fiziksel ve termik özelliklerin uğradığı değişiklikler çok azdır ve bunlar o deneme için sabit kabul edilebilirler.

Böylece ısı transferi denklemleri aşağıdaki şekli alırlar:

$$a)\ \alpha_I \frac{d^2 T_I}{dx^2} = \frac{d T_I}{dt} \qquad -\delta < x < o$$

$$b)\ \alpha_S \frac{d^2 T_S}{dt} = \frac{d T_S}{dt} \qquad o < x < X$$

$$c)\ \alpha_L \frac{d^2 T_L}{dx^2} + \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L} \frac{dX}{dt} \frac{dX_L}{dx} = \frac{dT_L}{dt} \qquad x > X$$

Sıvı fazdaki harekete sadece maddenin katı ve sıvı hallerdeki yoğunlukları farkı sebep olur ve (c) eşitliğindeki $\frac{Ps - PL}{PL} \frac{dX}{dt}$ terimiyle ifade edilir.

Sınır değerleri :

$$d)\ T_S = T_I = T_w \qquad x = O \text{ da}$$

$$e)\ T_L = T_O \qquad X \to \infty \text{ da}$$

$$f)\ T_S = T_L = T_F \qquad x = X \text{ de}$$

$$g)\ k_S \frac{dT_S}{dx} - k_L \frac{dT_L}{dx} = \Delta H \rho_s \frac{dX}{dt} \qquad x = X \text{ de}$$

$$h)\ T_L = To \qquad X = o \text{ ve } t = o \text{ da}$$

Faz sınırı dX mesafesi kadar hareket edince, $\Delta Hps \frac{dX}{dt}$ miktarında gizli ısı verilir (donma sebebiyle) ve bu, konduksiyon ısı transfer ivasıtasıyla soğutucu ortama nakledilir ve emilir. Bu ısı dengesi (g) eşitliği ile verilmektedir.

Yukardaki kısmi diferansiyel denklemler ve sınır değerleri için tam çözüm sadece iki durumda, yani soğutucu yüzey kalınlığı sonsuz ($s \to oo$) veya sıfır $s = o$ olduğu zaman mümkündür.

Aşağıdaki fonksiyon, sınır değerlerine ve kısmi diferansiyel denklemlere uyan çözümlerden biridir (1) (3).

$$X = 2\lambda (\alpha_s t)^{1/2}$$

Burada $\alpha_s = \left(\frac{K}{PC}\right)_s$, maddenin katı haldeki sıcaklık diffusivitesi ve λ ise aşağıdaki iki denklemin çözümü ile bulunabilecek bir sabittir.

1. durum : $s = o$

$$\frac{e^{-\lambda^2}}{erf\ \lambda} = \frac{\Delta H (\pi)^{1/2}}{C_s (T_F - T_w)} + \left(\frac{To - T_F}{T_F - T_w}\right) \left(\frac{k_L}{k_S}\right)\left(\frac{\alpha_s}{\alpha_L}\right)^{1/2} \frac{e^{-\left[\left(\frac{\rho_S}{\rho_L}\right)^2 \frac{\alpha_s}{\alpha_L} \lambda^2\right]}}{1 - erf\left[\frac{\rho_S}{\rho_I}\left(\frac{\alpha_s}{\alpha_L}\right)^{1/2} \lambda\right]} \qquad \ldots . (II)$$

2. durum : $\delta \to -\infty$

$$\frac{e^{-\lambda^2}}{\frac{k_s}{k_I}\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_s}\right)^{1/2} + erf\ \lambda} =$$

Görüldüğü gibi λ'nin ve dolayısıyla X'in tam çözümü ancak yukarda belirtilen ve pratikde erişilmesi imkânsız bulunan iki sınır için mümkün olmaktadır. Bu iki çözüm arasındaki fark ikinci denklemin sol tarafında görülen $\frac{k_s}{k_1}\left(\frac{\alpha_I}{\alpha_s}\right)^{1/2}$

terimine bağlıdır. Soğutucu yüzey olarak kullanılan çeliğin ısı iletkenliği "flake" haline getirilen maddelerin ısı iletkenliğinden çok fazla olduğu için bu terim küçüktür ve soğutucu yüzey kalınlığı ne olursa olsun ısı transferine karşı direnci azdır. Bu araştırmada iki sınır değer arasında 8,0 - 10.0 % kadar fark bulunmuş ve ikisinin aritmeti kortalaması kullanılmıştır. Bu ortalama değerin, asıl durumu (belli kalınlığı olan bir soğutucu yüzey) yaklaşık olarak temsil ettiği kabul edilmiştir. Eğer kullanılan maddenin katı ve erimiş haldeki yoğunlukları arasında fark az ise (ps = PL) veya eriyik aşırı ısınmış değilse (To=TF)yukardaki denklemler oldukça basitleşir. Bu denklemleri kullanarak teorik "flake" kalınlığını katılaşma zamanı ve maddenin özelliklerinin bir fonksiyonu olarak elde etmek mümkündür.

DENEYLER ve HESAPLAR :

Laboratuvar deneylerinde, içinden soğuk su geçirilerek soğutulan paslanmaz çelikten dikdörtgen prizma şeklindeki bir kap, erimiş haldeki maddenin içerisine daldırılarak belirli bir süre tutulmuş, sonra çıkartılarak üzerine toplanmış olan "flake" lerin kalınlığı mikrometre ile ölçülmüştür. Deneyler sırasında soğutma suyu temperatürü ve kabın eriyik içinde tutma zamanı değiştirilmiştir. Denenen her madde (Naftalin, B - naftol ve difenilamin) eriyiğinin tempeartürü, maddenin erime noktasının 5 - 10 °C yukarısında tutulmuştur. Ayrıca naftaiin için deneyler, aşırı ısınmış eriyikler de kullanarak yapılmıştır.

"λ" ve ona bağlı olarak teorik flake kalınlığının hesaplanmasında kullanılacak denklemlerde görülen α, ρ, C gibi fiziksel ve termik özellikler genellikle tempratürün birer fonksiyonudurlar. Bu yüzden belli bir deneyde teorik flake kalınlığı hesap edilirken her üç ısı transferi bölgesindeki (soğutucu yüzey, "flake" ve eriyik) özellikleri sabit kabul edebilmek için o bölgelerdeki temperatürleri tarif etmek gerekir. Bu temperatürün sabit tutulduğu eriyik içinde şüphesizki kolaydır. "Flake" ve soğutucu yüzey (paslanmaz çelik) içinde ise durum ayrıdır. Devamlı değişen temperatür profillerine bağlı olarak bu bölgelerdeki fiziksel ve termik özellikler de değişir. Çeliğin özellikleri, bahsi geçen temperatür değişimleri için sabit kabul edilebilir. "Flake" bölgesinde ise ortalama bir temperatür alıp özellikleri buna göre hesap etmek gerekmiştir.

Bu bölgede erime ve soğutma temperatürlerinin eritmetik ortalaması kullanılarak fiziksel özellikler tesbit edilmiş ve (II) ile (III) nolu denklemler "λ" için çözülmüştür. Teorik "flake" kalınlıkları ise, ortalama "Λ", (I) nolu denkleme konulup çözüldükten sonra elde edilmiştir. Hesap örneği için (3) nolu referansa bakınız.

TEORİK ve DENEYSEL SONUÇLARIN MUKAYESESİ :

«Flake» kalınlığını hesap etmek üzere elde edilen $X = 2\lambda\ (\alpha_s\ t)^{1/2}$ eşitliğine göre $X - t^{1/2}$ eğrileri Doğrusal Eğriler şeklinde olacaktır. Nitekim deney sonuçları, «flake» kalınlığı ve (zaman» ½ olarak çizildiğinde bu çeşit bir eğrinin ortaya çıktığı görülmüştür. Yalnız bütün durumlarda hakiki «flake» kalınlıklarının teoriyle tayin edilenin bir miktar üstünde olduğu ve 20 % ye kadar çıktığı tesbit edilmiştir. Bunu, deneyden doğabilecek normal hatalara bağlamak mümkün değildir, zira bu durumda deneysel noktaların teorik eğrinin her iki tarafına da serpilmiş olması gerekirdi.

Diğer taraftan, deneylerde kullanılan dikdörtgen prizma şeklindeki kap, eriğin içinden çıkartılırken adezyon dolayısiyle bir sıvı filmin yapışması ve dışarda derhal katılaşması beklenir (viskositesi en fazla olan difenilamin için bu açık olarak görülmüştür). Nitekim (I) nolu denklemde tesiri görülmeyen bu film kalınlığı da hesaba katıldığı zaman teorik ve deneysel "flake" kalınlıkları naftalin için ± 3.07 % BN için ± 1.34 % ve DPA için ± 1.69 % farklarla çakışmışlardır. Böylece teorik "flake" kalınlığını hesap etmekte kullanılacak eşitlik :

$$X = 2\lambda\ (\alpha_s\ t)^{1/2} + h \quad \ldots\ldots\ldots \text{(IV)}$$

şeklini almaktadır. Burada h, adezyon film kalınlığı olup White ve Tallmadde (4) tarafından tavsiye edilen bir teorik eşitlikle hesap edilebilir.

Yukarıdaki (IV) nolu eşitlik, her eriyik sıcaklığında geçerlidir. Naftalin eriyiğinin 100 ve 130° C olduğu durumlarda yapılan deneyler bunu doğrulamış, teorik ve deneysel "flake" kalınlıkları arasında sadece 8,0 % kadar bir fark görülmüştür. Bu da takriben 0,0022 inç'e tekabül etmektedir.

SONUÇ ve TAVSİYELER :

1 — $X = 2\lambda\ (\alpha_s\ t)^{1/2} + h$ eşitliği «flake» kalınlığının hesaplanmasında takriben 5 % lik bir hassasiyet içinde kullanılabilir.

2 — Adezyon sıvı film kalınlığı (h) önemli bir faktör olup, gözönünde tutulmalıdır. Bu kalınlık White ve Tallmadge tarafından tavsiye edilen teorik eşitlikle bulunur.

3 — Araştırmada kullanılan metodun mahzurlu bir yönü "λ" hesaplarının çok uzun ve zahmetli olmasıdır. Bu yüzden, ilerdeki çalışmalarda nümerik çözümlerin geliştirilmesi tavsiye olunur.

4 — Yukardaki eşitliğin geçerliliğini genelleştirmek için, endüstride "flake" haline getirilen diğer maddelerle de deneyler yapılmalıdır.

5 — "λ" ve iki parametri arasında ampirik bir bağıntı teşkil etmek üzere çalışılmalıdır. Bu

parametreler $\frac{\Delta H}{C_s (TF - Too)}$ boyutsuz gurubu ve (II) ve (III) nolu eşitlikerde (To-TF) ile faşlayan ve aşırı ısı (süperheat) tesirlerini ihtiva eden kısmın yerine geçebilecek bir düzeltme faktörüdür.

SEMBOLLER :

SEMBOL	TARİF ve BİRİMİ
C	Isı kapasitesi, BTu/lb- °F
ΔH	Gizli ısı, Btu/lb
h	Adezyon film kalınlığı, inch
k	Isı geçirgenliği, Btu/ft °F -saat
T	Temperatür, °F
TF	Donma temperatürü, °F
Tw	Soğutucu ortam temperatürü, °F
t	Zaman, saniye
X	"Flake" kalınlığı, inch
x	Soğutma yüzeyi ile donmuş kısım arasındaki sınırdan başlayan mesafe, inch
α	Sıcaklık diffusivitesi, ft^2 / saat
s	Soğutma yüzeyi kalınığı inch
λ	Denklem (II) ve (III) teki değer
ρ	Yoğunluk, lb/ft^3

Yukarıdaki sembollerle kullanılan aşağıdaki harfler, o sembollerin geçerli oldukları bölgeleri gösterir.

I. Paslanmaz çelik soğutucu yüzey
S. Katılaşmış madde, «Flake»
L. Sıvı madde, eriyik.

REFERANSLAR :

1 — Carslaw, H. S., ve Jaeger, J. C. Conduction of Heat in Solids 2. ci baskı, İngiltere (1959)

2 — Perry, J. H., Chemical Englineers' Handbook, 4. üncü baskı, Newyork, Mc Graw-Hill Book Company (1963)

3 — Ülgen, M., Analytical Prediction of Flaking Rates M. S. Tezi, University of South Carolina, (1968)

4 — White, D. A. ve Tallmadge, J. A. Chemical Engineering Science, Cild 20, (1965)

Taşıt (MAZIDAĞ-MARDİN) Fosfat Cevherinin Mineralojik ve Kimyasal İç Yapı Etüdü

Özer AYIŞKAN
Dr. Maden Y. Müh.

Sommaire :

Actuellement nous sommes en train de travailler sur le minerai de phosphate de Taşıt pour l'enrichir en vue d'utilisation industrielle, Dans cette artıcle nous avons étudié les caractéristiques minéralojiques des composants phosphatés composants phosphatés de Taşıt, qui a servi de base à l'étude de l'enrichissement des minerais.

Nous sommes arrivés à la conclusion que, F, CO_3 dans les phosphorites de Taşıt, les ions F_2, CO_3 ainsi que les ions SO_4 font partie intégrante de la maille apatitique.

Particulièrement par la presence des ions SO_4 dans sa sturucture le minerai de phosphate de Taşıt a une sturucture differente par rapport aux types d'apatites connus, et cette sturucture differente paraît avoir une influence appreciable pour son enrichissement et pour son utilisation industrielle.

ÖZET :

Düşük tenörlü taşıt cevherlerinin zenginleştirilerek değerlendirilmesi için etüdler yapılmaktadır. Bu yazıda cevherin zenginleştirme işlemine baz olacak özellikleri, fosfatlı tanelerin iç yapıları, çeşitli mineralojik metodlarla incelenmektedir.

Sonuç olarak taşıt fosfatlı tanelerinin iç yapılarında F, CO_3 ve SO_4 iyonlarını ihtiva ettikleri ve bilhassa SO_4 ın bünyelerinde mevcudiyeti dolayısıyle, bilinen apatit türlerinden farklı bir yapıda oldukları tesbit edilmiştir.

Taşıt cevherleri bu değşiik iç yapıdan dolayı zenginleştirme ve değerlendirme yönünden önemli özellikler göstermektedir.

I — GİRİŞ :

Türkiye'nin tarım alanında kalkınmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri fosfatlı gübre ihtiyacıdır.

Memleketimizin çeşitli yerlerinde bu ihtiyacı karşılayacak süperfosfat fabrikaları kurulmaktadır. Ancak süperfosfat imalâtında ham madde olarak kullanılan ve maliyetin % 50 sini teşkil eden fosfat cevheri ithal edilmekte ve büyük ölçüde döviz harcamalarına sebep olmaktadır. Ham fosfat cevherlerine olan bu ihtiyaç kalkınmamıza paralel olarak aratacak plânlama rakamlarına göre, 1972 de 18 milyon $/sene, 1982 de 40 milyon $/senelik dış harcamaları gerektirecektir.

İhtiyacın yurt içi kaynaklarından karşılanabilmesi için, M.T.A. Enstitüsünce senelerdir. yurdumuzda fosfat cevheri aranmış ve aranmaktadır. Yapılan bu çalışmaların sonucu, özel bir teşekkül ortamını gerektiren fosfat yataklarının memleketimizde mevcut olduğunu göstermiştir. Ancak bulunmuş olan yataklar cevher kalınlık ve rezervlerinin veya tenörlerinin zayıflıkları dolayısiyle, hemen işletmeye açılıp fosfatlı gübre ham maddesi olarak kullanılabilecek nitelikte değillerdir.

Aralarında şimdiki halde en önemlileri Mardin'in Mazıdağı kazası civarındaki fosfatlı zuzurlardır. Bunlardan Taşıt zuhuru takriben 250 milyon tonluk büyük bir rezerv gösteren fakat tenörü endüstrüel kullanış için çok düşük olan (yaklaşık % 10 P_2O_5) kalkerli ve marnlı bir fosfat yatağıdır.

Gayemiz bu büyük rezervli cevheri zenginleştirip fosfatlı gübre imalinde aranılan ham madde, (yani en az % 26 - 27 P_2O_5 ihtiva eden konsantre) haline sokarak değerlendirmektir. Bu gaye için uygulanabilecek zenginleştirme metodları bir hayli fazladır. Tesirleri de birbirinden ayrılacak minerallerin petrografik ve mineralojik karakterlerine göre değişiktir. Şu halde uygulanacak zenginleştirme metodunu tesbit edebilmek için, ilk önce cevheri teşkil eden mineralleri ve bunların stürüktür özelliklerini bilmek mecburiyetindeyiz. Bu yazıda Taşıt cevherinin mineralojik etüdü sunulmakta, Taşıt fosforitlerinin zenginleştirme işleminde baz olacak iç yapıları (Stürüktürleri) detaylı olarak incelemektedir.

II — FOSFAT CEVHERLERİ MİNERALOJİSİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER :

Fosfatlı gübreler ve Fosfor endüstrilerinde ham cevher olarak kullanılan fosfat cevherleri hemen tamamen kalsiyum fosfat (Orthophosphate) terkibindedir. Diğer fosfatlar pratik olarak tabiatta büyük rezervlerde bulunmazlar. (yegâne istisna Senegal'de işletilen Alüminyum fosfat cevheridir.)

Sedimenter olmıyan fosfat cevherlerine tabiatte çok nadir olarak rastlanır. Bunlar makro ve mikro apait kristalleri ihtiva eden magmatojen filonlardır. En önemlileri olarak: Güney Afrika'daki PELABORA ve Rusya'daki KOLA yatakları gösterilebilir.

Apatit mineralojik olarak hegzagonal (hémiédrie cetrée) sistemde kristalleşen, kimyasal formül ve stürüktürleri doğrundan doğruya - temel bileşik olan - fluor apatitten gelen bir mineral familyasıdır. Fluor apatitin teorik formülü:

$Ca_{10} (PO_4)_6 F_2$ dir.

Fakat apatit grubunda Ca, PO_4 ve F dan başka kimyasal bileşenler o kadar fazla görülür ki, apatit familyası genel formülü olarak aşağıdaki formül kabul edilmiştir.

$3\ A_3 (RO_4)_2\ A\ x_2$

Burada, A: iki değerli bir atom (Ca, Mg, Mn, Ba, ...)

(P, As, V....) R : Beş değerli bir atom

X : F ,Cl, OH olabilir.

(İzomorfik yer değiştirmeler dolayısiyle, apatitler tabiatte çok nadir olarak saf haliyle bulunur. Britholithe teki gibi iki değerli eleman nadir toprak elementleri ile yer değiştirebilir. Wilkéite ve Ellastadite teki gibi 2 RO_4, SO_4 ve SiO_4 ile yer değiştirebilir.)

Sedimanter fosfat yataklarındaki fosfat mineralleri genel olarak fosforit diye adlandırdığımız, yuvarlak taneler, (nodül, pizolit ve oolitler) silindir şekilli taneler, (koprolitler) balık dişi ve kemik artıkları şekillerinde bulunur. Bazen bu elemanları bağlayan çimento maddesi de fosfatlı olabilir.

Bu çeşitli tip fosfatlı tanelerin x ışını diyagramlarında, apatit için karakteristik pikler verdikleri ve mineralojik olarak bu familyaya dahil edildikleri bilinmektedir. Genellikle fluor apatite nazaran kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları bir hayli farklı olan bu fosfatlı tanecikler, mineralojik özelliklerine göre, collophanite veya dahllite olarak kabul edilmektedir.

Sedimanter fosforitlerin bugüne kadar dikkati çeken en önemli hususiyetleri, kimyasal analizlerinde, fluor apatite nazaran göze çarpacak yüzdede, fazla F ve ayrıca CO_2 ihtiva etmeleridir. Bu husus çeşitli mineraloglar tarafından münakaşa konusu olarak ele alınmış ve detayla incelenmiştir. (Hendricks 1950 Mc. Connel 1965, Oleksynowa 1959 vs.) Araştırmacılardan bazıları CO_3 ün fluor apatit stürüktüründe F, un yerini aldığını, mineralojik terkibin karbonat apatit olduğunu, diğerleri ise (CO_3 + F) in PO_4 ın yerini aldığını ve meydana gelen mineralojik bünyenin francolite olduğunu ileri sürmüşlerdir. (Adı geçen mineraller tablo 3 te gösterilmektedir)

Kristal parametreleri ve kimyasal kompozisyon yönlerinden desteklenmesi dolayısıyla bu son fikir genellikle kabul edilmiştir. Ancak bünyeye daha yüksek oranda CO_3 ve F un girmesiyle teşekkül eden kourskite ile francolite (veya başka ismi ile Staffelite) arasındaki geçişin devamlı bir seri veya atlama şeklinde olduğu yeniden münakaşa konusu olmuştur. (Bouchınsky 1954, Krivokoneva 1964)

Sedimanter fosforitler CO_3 ve F muhtevaları yönünden bu derece detaylı araştırmalara konu oldukları halde (belki bütün sedimanter fosforitlerde bulunmadığı için, belkide çok düşük tenörde bulunuşundan dolayı) **terkipteki SO_3 muhtevaları yönünden hiç etüd edilmemişlerdir.**

Hakikaten sedimanter fosfat cevherlerinin büyük bir kısmının analizlerinde hemen daima düşük bir yüzdede SO_3 tesbit edilmektedir. Bazı cevherlerde % 3-4'e varan yüzdelerde tesbit edilen bu SO_3 ün bünyedeki yeri nedir.

Fosfat cevherleri içerisine zayıf yüzdede karışmış bir gang olarak düşünüldüğü takdirde, cevher hazırlama işlemleri sırasında, cevherin P_2O_5 tenörüne paralel olarak artması nedendir? Diğer taraftan bazı araştırmacılar sentetik olarak SO_4 gurubunu fluor apatit bünyesindeki PO_4 yerine sokmaya muvaffak olmuşlardır. (Klement ve Dihn 1941)

Şu halde kimyasal analizlerde tesbit edilen SO_3 muhtevasının sedimanter fosforitlerin stürüktüründe bulunması mümkün müdür? Eğer böyle ise bu değişik yapıdaki fosforitler; endüstriel kullanma sahalarında, bilhassa zenginleştirme etüdleri sırasında ne gibi farklı özellikler gösterecektir. Biz bu konuları, P_2O_5 muhtevası zenginleştirilerek % 30-32 ye çıkarılan ve SO_3 muhtevası % 2-2,5'a çıkan, Mazıdağ - Taşıt fosforitleri üzerinde incelemeye çalışacağız.

III — ÜZERİNDE ÇALIŞILAN NÜMUNENİN MİNERALOJİK VE KİMYASAL ETÜDLERİ

Üzerinde çalışılan nümune Mazıdağı - Taşıt fosfat yatağında, Taşıt - Mahlelik köyleri arasındaki 4 cevherli blokta açılmış 54 kuyu ve 3 ga-

leriden alınmış nümunelerin karışımıdır. Yaklaşık olarak 50 milyon ton rezerv için temsili sayılabilir. Numunenin Kimyasal analizi ve çeşitli mineralojik etüdlerine dayanılarak (x ışını, termik pondoral, termik diferansiyel analizler ve polarizan mikroskop etüdleri) hesap edilen mineralojik kompozisyonu Tablo 1 de gösterilmektedir.

TABLO : I

Kimyasal analiz		Mineralojik bileşim	
P_2O_5	% 10,91	Apatit	% 28,90
CaO	% 48,09	Kalsit	% 52,10
F	% 2,47	Ankerit	% 7,46
CO_2	% 26,66	Kuars	% 6,30
SO_3	% 0,39		94,76
Al_2O_3	% 1,45		
Fe_2O_3	% 0,59		
MgO	% 1,37		
SiO_2	% 6,30		
	98,23		
— O	1,05		
	97,18		

— Gayemiz % 10,9 P_2O_5 ihtiva eden bu numuneyi zenginleştirerek endüstride kullanılabilecek (en az 26 - 27 % P_2O_5 ihtiva eden) konsantreler haline sokmaktır. Tablo 1 de görüldüğü gibi cevher içerisindeki esas gang kalsit ve ankeritten ibaret olan karbonat mineralleridir. Şu halde fosfat minerallerinin bunlara nazaran farklı fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri zenginleştirme işlemi için esas olacaktır.

— Tablo 1 de numunenin % 10,91 P_2O_5 tenörüne karşılık % 2,47 fluor ihtiva ettiği görülmektedir. (F/P_2O_5 = 0,23) Halbuki fluor apatitin teorik kompozisyonunda F/P_2O_5 = 0,09 dur. Şu halde numunemiz fluor apatitten 2,5 misli fazla fluor ihtiva etmektedir. Öncelikle bu fazla fluorun bünyede yabancı bir mineral şeklinde bulunduğu fakat çok az miktarda olması dolayısıyla mineralojik etüdler sırasında tesbit edilemediği düşünülmüştür. Bu mineralin, numunenin herhangi bir fraksiyonunda zenginleştirilerek tesbit edilebilmesi için aşağıdaki işler yapılmıştır.

a) Numune kırmayı müteakip bir seri elekten geçirilmiş, elde edilen franksiyonların, P_2O_5, F ve SO_3 tenörleri tesbit edilmiştir. (SO_3 tenörünün tayini, çeşitli fraksiyonlardaki SO_3/P_2O_5 oranının değişimini incelemek gayesiyle gerekli görülmüştür.)

Alınan neticeler Tablo 2 de görülmektedir.

Bu tabloda SO_3/P_2O_5 = 0.033 (veya S/P=0.03) olarak oranın büyük franksiyonlar için sabit olduğu, F/P_2O_5 oranının ise 0,2 mm. den büyük tanelerde sabit olduğu (= 0,135 veya F/P=0.39) ve 0,2 mm. nin altında tane iriliği küçüldükçe arttığı görülmektedir. Şu halde ince taneli franksiyonlarda bir fluor konsantrasyonu mevcuttur. Bu konsantrasyonu daha da arttırarak fluor taşıyan yabancı minerali tesbit etmek gayesiyle işleme aşağıdaki yolda devam edilmiştir.

b) 0,2 mm. den küçük franksiyonlar ağır sıvı (d=2,75) ile ayırma testlerine tabi tutulmuştur. Ağır kısımda fluor konsantrasyonunun kaybolduğu, F/P_2O_5 oranının sabit değere (= 0,135) düştüğü, hafif kısımda konsantrasyonun fazlalaştığı tesbit edilmiştir. Fluorca en zengin duruma sokulmuş olan bu franksiyonlar x ışını analizi ile incelenmiş fakat apatitten başka fluor ihtiva eden bir mineral tesbit edilememiştir.

c) Fluor konsantrasyonunun en yüksek olduğu - 50 mikron franksiyonu elütriasyon meto-

TABLO 2

TEMSİLİ NUMUNENİN TANE İRİLİĞİ FRANKSİYONLARINA AİT KİMYASAL ANALİZLER

Kimyasal eleman	Fraksiyon Tane iriliği (mm. olarak)						
	— 2,5 + 1,6	— 1,6 + 0,8	— 0,8 + 0,4	— 0,4 + 0,2	— 0,2 + 0,1	— 0.1 + 0,05	— 0,05
P^2O_5	10.30	11.80	14.55	17.45	15.55	11.45	3.95
F	1.37	1.59	1.81	2.35	3.28	2.60	3.30
SO_3	0,34	0.40	0.53	0.60	0.55	0.41	0.16
F/P_2O_5	0.135	0.135	0.125	0.135	0.210	0.228	0.840
SO_3/P_2O_5	0.033	0.034	0.036	0.034	0.035	0.036	0.040

duyla 2 mikrona kadar yeniden franksiyonlara ayrılmış ve her franksiyon x ışını analizi ile etüd edilmiştir. Alınan neticeler bu kısımdada apatitten başka fluor ihtiva eden bir mineralin numunemizde bulunmadığını göstermektedir.

Şu halde ince taneler içerisinde tesbit edilen fazla fluorda, apatit bileşimindedir. Ancak bu apatit bileşimindedir. Ancak bu apatitin fluor muhtevası iri ve ağır franksiyonlardanki apatite nazaran daha yüksek, dolayısiyle iç yapısı (stürüktürü) ve kimyasal kompozisyonu farklıdır.

IV — TAŞIT FOSFORİTLERİNİN BİLİNEN BAZI APATİT TİPLERİ İLE MUKAYESE EDİLEREK ETÜDÜ

Yukarıdaki bölümde numunemiz içerisindeki fosfatlı minerallerin birden fazla mineralojik tip veya yapıda oldukları tesbit edilmişti. Bunları ayrı ayrı elde edip, etüd edebilmek gayesiyle, temsili nümunenin çeşitli tane iriliği franksiyonları ağır sıvı testlerinden geçirilmiştir. Elde edilen çeşitli fraksiyonlardan laboratuar mikroskobu altında aşağıda özellikleri belirtilen 5 fosforit tipi ayıklanmşıtır.

Tip 1 Fasilleşmiş balık dişleri $2,95 < d < 3,10$
(daha ziyade köpek balığı dişi şeklinde)

Tip 2 Kemik artıkları $2,95 < d < 3,10$
(omurlar ve çeşitli balık artıkları)

Tip 3 Koprolitler $2,91 < d < 2,95$
(silindir şekilli, kabuklu deniz hayvanlarının fosilleşmiş dışkıları olarak mütalâa edilen elemanlar.)

Tip 4 Ooilit A $d \leqslant 2,91$

Tip 5 Oolit B $d \leqslant 2,91$
(yaklaşık 1 mm. çaplı, kürresel veya ovoidal tanelerdir. İki farklı oolit tipi ayırmamızın sebebi, kırılmış kısımlarında A tipi oolitlerin Kumlu, B tipi oolitlerinse daha çok homojen, düz ve parlak bir satıh göstermeleridir.)

Elde edilen bu çeşitli Taşıt fosforit tiplerinin kimyasal ve mineralojik etüdleri aşağıdaki apatit cinsleri ile mukayese edilerek yapılmıştır.

Kola Apatiti : Literatürde detayla etüd edilmiş, teorik fluor apatit kadar saf olduğu sonucuna varılmıştır. (Tabiî bir fluor apatittir.)

SENEGAL «THİES» Apatiti: Bu numune tarafımızdan tatbik edilen değişik mineralojik metodların hepsinde, çeşitli araştırmacılar tarafından Francolite için elde edilen sonuçların aynisini vermiştir. Dolayısıyla Francolite olarak kabul edilebilir.

TRİAJLA ELDE EDİLEN TAŞIT FOSFORİTLERİ İLE YAPILAN ÇEŞİTLİ ETÜDLER VE SONUÇLARI :

A — KİMYASAL ANALİZ

Elde edilen 5 tip Taşıt fosforitinin ayrı ayrı yapılan kimyasal analizleri; % 32 - 35 P_2O_5, % 3,7 - 4 F, % 4,7 - 6,6 CO_2, % 1,8 - 2,4 SO_3 ve düşük yüzdelerde (% 0,1 - 0,2) Al_2O_3, Fe_2O_3,SiO_2 ihtiva ettiklerini göstermiştir. Bu değelerrden, Fluor apatite nisbete, taşıt fosforitlerinin bünyelerinde;

— % P_2O_5 tenörü olarak bir eksiklik, (% 42 yerine % 32 - 34)

— % F olarak göze çarpacak derecede bir fazlalık,

— Ayrıca ihmal edilmiyecek tenörlerde CO_2 ve SO_3 mevcudiyeti, gösterdikleri tesbit edilmektedir.

B — X IŞINI ANALİZİ

Taşıt fosforitlerinin kimyasal analizlerinde % 12-13 Ca CO_3 a tekabül edecek miktarlarda CO_2 (% 5-6) ihtiva ettikleri tesbit edilmiştir. Ancak fosforiterin x ışını diyağramlarında kalsit'e (veya karbonatlara) ait karakteristik pikler görülmemektedir. Bu hususu 3 şekilde izah edebiliriz.

1) Apatitin yanında kalsitin X ışını analiziyle tesbiti zorluğu: Fosforitler içerisindeki CO_2 nin bir kısmının kalsit enklüzyonları halinde bulunduğu, polarizan mikroskolpa yapılan etüder neticesinde tesbit edilmiştir. Bu kalsitin x ışını analizi ile tesbit edilememesinin sebebi zayıf yüzdede olduğu şekliyle izah edilebilir. Zira kalsitin en önemli pik'i (d = 3.038) apatitin orta kuvvette bir pik'i ile çakışmakta ve dolayısiyle apatitin yanındaki zayıf yüzdede kalsit X ışını diyağramında tefrik edilememektedir.

Daha kesin bir sonuca varabilmek için, değişik oranda kalsiti fluor apatite karıştırarak elde ettiğimiz numunalerin x ışını analizlerini yaptık. % 4 ten daha az kalsit ihtiva eden numunelerin difraktogramlarında kalsit piklerinin fark edilemiyeceğini tesbit ettik. Dolayısiyle Taşıt fosforitleri içerisindeki enklüzyon halindeki kalsitin % 4 ün altında olduğunu söyliyebiliriz.

2) CO_2 nin bir kısmının amorf minerallerin bünyesinde bulunması ihtimali: Bu hususun tahkiki maksadıyla numunelerin spektrometrik analizleri (spectrométrie infrarouge) yapılmış ve amorf karbonatları ihtiva etmedikleri tesbit edilmiştir.

3) CO_2 nin bir kısmının apatit stürüktürü içerisinde bulunması ihtimali: Francolite, Dahllite, Karbonat apatit gibi bazı apatit cinsleri bünyelerinde CO_3 ihtiva etmektedir. Fosforit tipleri-

mizin bunlardan birine ait olabileceği düşünülerek aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

— Bizim için önemli apatitit cinslerinin parametreleri literatürden çıkartılmıştır. (Tablo 3)

— Her fosforit tipi için ayrı ayrı x ışını diyağramlarından, hkl leri (300. 310, 410, 004) olan pikler için d_{hkl} (distaces réticulaires) ler ölçülerek, hegzagonal sistem formülüyle parametreler hesaplanmıştır. (C.G.R. markası bir difraktometr de CO K ışınları ile çalışıldı.)

Tablo 4 te görüldüğü gibi elde edilen neticeler Taşıt fosforitlerinin, Karbonat apatit veya dahllite'ten ziyade, (a=9,43) Francolite'e yakın (a=9.33) olduklarını, hattâ bazılarında parametre «a» nın kourskite'inkine yaklaştığını göstermektedir.

C — TERMO - GRAMETRİK ANALİZ

Kullanılan alet ADAMEL markalı D. CHEVENARD sistemindedir. Isıtma hızı 150 °C/h olup hassaslık derecesi 100 mg. lık bir ağırlık diyagramda 127 mm. ye tekabül edecek tarzda ayarlanmıştır.

Çeşitli numunelerle aynı çalışma şartlarında elde edilen termo-gravimetrik eğriler Şekil 1 de gösterilmektedir. Burada Taşıt fosforiti olarak gösterilen eğri (fosforit tip 4) oolit A, ya ait olup, bütün fosforit tipleri için temsili kabul edilebilir.

Termo - gravimetrik etüdten çıkarılabilecek sonuçlar şunlardır:

— Kola apatiti 940 °C'a kadar ısıtıldığında pratik olarak ağırlığından kaybetmez. (fluor apatitin termogravimetrik özelliğinin ayni.) % 4 saf kalsit ile karıştırılarak termogravimetrik eğrisi çıkarılırsa, eğriden esas ağırık kaybının 630 °C a doğru başladığı, 700 °C ta hızlandığı ve yaklaşık 720 °C ta eğrinin net farkedilebilir bir yön değiştirmesi ile bittiği görülür.

— Senegal apatitinde ise esas ağırlık kaybı 740 °C tan sonra başlar ve en fazla ısıtma derecesi olan 940 °C a kadar devamlı olarak artar. Karbonat minerallerinin dekompozisyonu (yukarıdaki müşahadeye dayanarak) 720 °C ta bittiğine göre, bu kaybın sadece stüriktüre bağlı karbonatların bozulmasından ileri geleceği düşünüle bilir.

Elde edilen eğri francolite termogravimetrik eğrisinin 940 °C a kadar olan kısmının aynidir. Francolite'te ağırlık kaybı 740 °C tan 1100 °C kadar devam edip stüriktüre bağlı karbonatların tamamen eliminasyonu ile bitmektedir. (Veiderma 1964)

— Taşıt fosforitlerinin termogravimetrik eğrisinde CO_2 nin uçuşundan ileri gelen ağırlık kaybı 630 °C a doğru başar, 700 °C civarında hızlanır ve 750 °C ta farkedilebilir bir şekilde yön değiştirdikten sonra, diyağramın nihai sıcaklığına kadar devamlı olarak artmaya devam eder. (ilâve olarak 400 °C civarında bir ağırlık kaybı mevcuttur ki bünyedeki organik materialin bozulmasından ileri gelmektedir.)

Yukarıdaki müşahedelerden çıkarılabilecek sonuçlar, Taşıt fosforitleri içerisindeki CO_3 ün bir

TABLO 3

İsim	Genel formül	Parametreler «a»	«c»
Karbonat apatit	$Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$	9,44	6.88
Dahllite	$Ca_7(PO_4)_6CO_3 + 0{,}5\ H_2O$	9,43	6.88
Hidroxyl apatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	9.41	6.88
Fluor apatit	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	9.37	6.88
Francolite	$Ca_{10}(PO_4)_{5,2}(CO_3F)_{0,8}F,OH$	9.33	6.89
Kourskite	$Ca_{10}(PO_4)_{4,8}(CO\ F)_{1,2}F,OH$	9.28	6.89

TABLO 4

Nümune	Hesaplanan parametreleri «a»	«c»	Düşünceler
KOLA fosfatı	9.37	6.88	Fluorapatit parametrelerinin ayni
Senega «Thies» fosfatı	9.33	6.89	Francolite'in parametrelerinin ayni
1 No. lu fosforit Balık dişi	9.35	6.88	Francolite parametrelerine yakın
2 No. lu fosforit Kemik artıkları	9.34	6.89	
3 No. lu fosforit Koprolitler	9.31	6.89	Parametre «a» Francoite'inkinden küçük
4 No. lu fosforit Oolit A	9.31	6.89	
5 No. lu fosforit Oolit B	9.31	6.89	

kısmının, Francolite bünyesindeki CO_3 ün, diğer bir kısmınınsa kalsiyum karbonattaki CO_4'ün karakterlerini gösterdikleridir.

D — TERMİK DİFERANSİYEL ANALİZ

Enteresan sonuçlara ulaşmamızı sağlayan bu etüd için maalesef iki ayrı tip aletle çalışmak mecburiyetinde kalınmıştır. Aletlerden biri Sorbonne Üniversitesi (Faculté Des Sciences) nde imâl edilmiş Chevenard tipli fırınla mücehhez ısıtma hızı 500 °C/h diğeri, Gebruder Netzsch tipli, ısıtma hızı 420 °C/h olan aletlerdir. Bu bakımdan şekil 2 de gösterilen eğriler anomalilerin değerlendirilmesi yönünden birbirleriyle mukayese edilemez.

Şekil 2 de görüldüğü gibi:

— Fluor apatit gibi A.T.D. Eğrisinde hiç pik vermiyen Kola apatiti, içerisine % 4 saf kalsit karıştırıldığı takdirde, 800 - °C civarında çok küçük bir andotermik pik belirir.

— Senegal apatiti zayıf şiddette ve geniş bir sıcaklık sahasında yaygın (500 - 900 °C) andotermik bir pik gösterir. Francolite A.T.D. eğrisi bunun tamamen aynıdır. (Geiger 1950)

— Taşıt fosforitleri 710 °C ta $e_X$otermik 800 °C ta andotermik olmak üzere iki pik gösterirler.

Numunelerin zayıf bir asit solüsyonu ile yıkanması neticesi, karbonat enklüzyonları tamamen elimine edildikten sonra A. T. D. eğrileri çizilerek, 800 °C taki pik'in kayboduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu pik karbonat enklüzyonlarına atfedilmiştir.

710 °C taki $e_X$otermik pike gelince, literatürde bulunamıyan bu pik'in mahiyetini açıklamak gayesiyle, taşıt fosforitlerinin termik stabiliteleri etüd edilmiştir. Varılan neticeler:

1) Taşıt fosforiterinin 700 °C ta bir saat kalsinasyonu neticesi elde edilen kalsine mahsulün A. T. D. eğrisinde bu pikin net olarak zayıfladığı, ve 700 °C ın üstündeki sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerde kaybolduğu görülmüştür. Şu halde bu pik dönüşümsüz bir reaksiyona tekabül etmektedir.

2) Çeşitli derecelerde kalsine edilmiş nümunelerin $_X$ ışını diyağramarında 700 °C ta 1 saatlik kalsinasyondan itibaren aşağıdaki değişiklikler tesbit edilmiştir.

— Apatit familyasına ait, fakat kalsine edilmemiş Taşıt fosforitlerinin $_X$ ışını diyağramlarında belirsiz olan, bazı pikler ortaya çıkmıştır. (221. 400, 112 ve 320 gibi)

— Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça piklerin tabiî haldeki yerlerinden kaydıkları (parametrelerin değiştiği) tesbit edilmiştir. Sıcaklık artışına paralel olarak parametre «a» gittikçe artar (a = 9,31) ve 1000 °C civarında fluor apatit parametresine ulaşır. (=9,36) parametre «c» de ise hissedilebilir bir değişme görülmez.

3) Bu değişime paralel olarak kimyasal bünyede bir değişme tesbit edilmiştir. (% CO_2, F ve SO_3 te azalmalar)

Yukarıdaki müşahadeler 710 °C taki ekzotermik pikin Taşıt apatitinin bozulumundan (dekompozisyonundan) ileri geldiğini göstermektedir. Taşıt apatitinin bu farklı karakterinin nedenini araştırmak gayesiyle aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

— Temin edilebilen bazı fosfat cevherlerinin termik diferansiyel özellikleri incelenmiş, Taşıt fosforitleri için karakteristik olan piki veren bir başka cevherin tesbitine çalışılmıştır. Etüd edilen numuneler arasında sadece biri, Tunus'un GAFZA cevheri istenilen sonucu vermiştir.

— Kimyasal analiz sonuçlarına göre, Taşıt ve Gafza cevherlerinin etüd edilen diğer cevherler (Kouribga, Taiba, Togo, Kola ve Thies cevherleri) için cari olmıyan yegâne müşterek tarafları ihtiva ettikleri zayıf yüzdede SO_3 tür. (Gafza % 3,2 Taşıt % 1,8 - 2,4)

— Apatit ve jips'i çeşitli oranlarda birbirleri ile karıştırarak elde edilen nümunelerin A.T.D. eğrilerinde 140 °C ta jips için karakteristik kuvvetli bir andotermik pik görülür. Şu halde Taşıt ve Gafza cevherlerindeki SO_3 muhtevası jips enklüzyonlarından ileri gelmemektedir.

Biz Taşıt ve Gafza cevherleri içerisinde tesbit edilen SO_3 muhtevasının stürüktüre bağlı olduğunu ve cevherlerin termal dekopozisyonları sırasında bu yüzden ayni farklı karakterleri (710 °C ekzotermik piki) **gösterdiklerini mütalâa ediyoruz.** İleriki etüdlerde (bilhassa enfraruj spektrometri) bu hususa başka yönleriyle değineceğiz'

E — SİTRİK ASİTTE ERİTME TESTLERİ

Bir numune içerisinde karışım halinde bulunan mineralleri zayıf asitte eritme testleriyle - farklı oranda erimelerinden istifade ederek - tesbit etmemiz mümkündür. Taşıt fosforitlerinin, CO_2 (% 5 - 6) ve SO_3 (% 2 - 2,5) muhtevalarının apatitten başka bir minerale bağlı olup olmadığını anlamak düşüncesiyle % 2 lik asit sitrik solüsyonunda (Wagner Reaktifi) kısmen eritilmiştir. Erimiyen kısmın kimyasal analizinde % 2,5 CO_2 ve % 2,25 SO_3 tesbit edilmiştir.

Yukarıdaki deney neticeleri CO_2 nin bir kısmının ve SO_3 ün tamamının apatit bünyesinde olduğunu göstermektedir. (Bir kısım CO_2 enklüzyon halindeki karbonatlara bağlıdır.)

Ayrıca % 2 ik sitrik asit solüsyonunda eritme fosfor cevherlerinin bitkiler tarafından sindirilebilme hassalarını gösteren bir testtir. Ayni şartlarda yapılan bu testlerde:

— Tabii haldeki Taşıt fosforitlerinin % 80 - 88 oranında eridikleri,

— Kola apatitinin % 24, Senegal Thies apatitinin ise % 53 erime gösterdikleri tesbit edilmiştir.

— 850 °C ta bir saatik kalsinasyondan sonra taşıt fosforitlerinin ancak % 26 erime gösterdikleri tesbit edilmiştir.

Yukarıdaki müşahadeler:

— Taşıt fosforitlerinin fluorapatit ve Francolite nisbetle bitkiler tarafından çok daha kolay sindirilebilir mineralojik bünyede olduğunu,

— Bu bünyenin kalsinasyon neticesi değişerek güç eriyebilen bir bileşik (fluor apatit) şekline dönüştüğünü,

Göstermesi bakımından enteresandır.

F — POLARİZAN MİKROSKOP ETÜDLERİ

— 1 ve 2 No. lu fosforit tiplerinin balık dişi ve kemik artıklarının genellikle francolite ten meydana geldiklerini,

— 3, 4, 5 No. lu fosforitlerin (koprolit ve oditlerin) collophanite'ten meydana geldiklerini göstermiştir.

G — ENFRARUJ SPEKROMETRİ ETÜDLERİ :

Kullanılan Spektrometri aleti PERKİN - ELMER 21 tipli, iki huzmeli ve Sodyum klorür prizması ile mücehhezdir. Ayni çalışma şartlarında, etüd edilen numunalerde tesbit edilen bandlar tablo 5 te gösterilmektedir.

Tablo 5 ten çıkartılabilecek sonuçlar:

— Senegal «Thies» apatitinin Francolite olduğu söylenebilir. Zira, verdiği bandlar Francolite spektrinin aynidir.

— Taşıt fosforitleri ile elde edilen spektrlerde Francolite bandlarına ilâve olarak 1180 cm $^{-1}$ bölgesinde zayıf bir band mevcuttur. Apatitlerin İnfraruj özellikleriyle alakalı literatürde bu banda ait en ufak bir bilgiye rastlanılmamıştır.

— 1100-1200 cm $^{-1}$ bölgesinin SO_4 iyonlarının maximum karakteristikleri için önemli olduğu bilinmektedir. (JAULMES, 1965) Taşıt fosforitleri içerisinde ihmal edilmiyecek yüzdede SO_3 mevcudiyeti bizde bu bandın stürüktüre bağlı SO_4 iyonlarından ileri gelebileceği düşüncesini uyandırmıştır.

— Fluor apatit - Jips karışımlarında veya etüd edilen diğer fosfat cevherlerinde bu band görülmez. Sadece % 3,2 SO_3 ihtiva eden ve Termo - Diferansiyel analizinde Taşıt fosfatı gibi farklı özellik gösteren Gafza fosfatı ayni bandı vermiştir.

— Stürüktüründe PO_4 yerine kısmen SO_4 ve SiO_4 müşterek sübstitüsyonu bulunan bir Wilkéite numunesi, Ca_{10} (PO_4, SO_4 SiO_4) $_6$0 (Crestmore, Rverside country California,) apatit bandları dışında 1145 cm $^{-1}$ bölgesinde oldukça kuvvetli bir band göstermiştir.

Yukarıdaki müşahadeler dolayısıyla 1180 cm $^{-1}$ bögesindeki zayıf bandın stürüktürdeki bir kısım PO_4 ın yerini almış SO_4 iyonlarına tekabül ettiği kabul edilmiştir.

Kola apatiti hariç, tetkik edilen bütün numunelerde 3 cm $^{-1}$ bölgesinde geniş bir band tesbit edilmiştir. Kalsinasyondan sonrada değişmi-

TABLO 5

Numune	Tesbit edilen bantlar (Cm-1 olarak)				
Kola apatiti	(1)		1092-1042	960	(1)
Senegal apatiti	1455-1425		1092-1045	960	862
Taşıt apatiti (2)	1452-1422	(3) 1180	1095-1040	962	864
Gafza cevheri	1455-1425	1185	1095-1040	962	864
Kalsine taşıt cevheri	(4)				(4)
(850 °C/1 h)	1445-1420	?	1077-1040	960	860
Wilkéite	1450	1145	1040	910	

(1) 1455-1425 (doublet) ikiz bandlar. 1455-1425, 862 bandları Francolite'in karbonat iyonları için karakteristiktir. (BONNEL ve MONTEL 1966)

(2) Bütün Taşıt fosforit tipleri ayni bandları verir.

(3) 1180 cm-1 de tesbit edilen bu band zayıf fakat barizdir.

(4) Kalsine edilmiş Taşıt nümunesinde tesbit edilen bu bandlar diğer nümunelere nispetle çok zayıftır. 1180 cm-1 bandı da bu nümunede çok zayıflamış ve deforme olmuştur.

yen bu band, stürüktüre bağlı OH iyonlarının mevcudiyetine atfedilmiştir. (POBEGUİN, 1959)

— STÜRÜKTÜR FORMÜLLERİNİN HESAPLANMASI

Bütün tecrübi neticelerimiz CO_3 ve SO_4 iyonlarının Taşıt fosforitleri stürüktürleri içerisine girdiğini göstermektedir. Bu iyonların apatit familyasının genel bieşiği olan fluor apatit stürüktüründeki, 3 esas bileşenden (Ca_{10}, $(PO_4)_6$, ve F_2) 6 PO_4 ın yerini kısmen alacakları düşünülmektedir. Zira Taşıt fosforitleri, kimyasal analizlerinde fluor apatite nisbetle en fazla P_2O_5 tenörü bakımından eksiklik gösterirler. (% 42 yerine 32 - 34 P_2O_5)

— CO_3 ün PO_4 ın yerini alması sırasında eksik oksijen atomunun yerini fazla F atomlarından birinin açacağı yani, (Francolite sütürüktüründe olduğu gibi) CO_3 + F gurubunun bir kısım PO_4 ın yerini alacağı kabul edilmiştir. Nitekim düzlemsel olan CO_3 iyonu, üstündeki veya altındaki bir F iyonuyla birlikte tetraedrik PO_4 iyonuna çok benzer. (Borman, Starenkavitch, Beloff 1953)

— SO_4 ın bir kısım PO_4 ın yerine aldığı düşünülmektedir. Çünki bu elemanların iyonik yarı çapları birbirlerine çok yakındır ve şimdiye kadar SO_4 ın apatit bünyesindeki PO_4 ın yerini alabidiği sentetik mahsuller yapılarak isbatlanmıştır. (Sentetik Sodyum, Kalsiyum Sülfat $Na_6\ Ca_4\ (SO_4)_6\ F_2$ ve Ellastadite $Ca_{10}\ (SO_4)_3\ (SiO_4)_3\ F_2$ gibi bileşikler.) (Klement, Dihn 1941)

Stürüktür formülleri aşağıdaki şartlarda hesaplanmıştır :

— Stürüktür hesaplarına baz olmak üzere çeşitli tip fosforitlerin komple kimyasal analizleri yaptırılmıştır. Bu değerlerden stürüktür formülleri hesaplanırken % 5 yabancı madde ihtiva ettikleri gözönüne alınmıştır. Zira terkipteki bir kısım kimyasal bileşenlerin karbonat enklüzyonları halinde buunduğu bilinmektedir. Al_2O_3, Fe_2O_3 ve SiO_2 gibi çok düşük yüzdelerde bulunan diğer bir kısmının ise, apatit bünyesinde olmadıkları kabul edilmektedir.

— İdeal Fluor apatitteki muhtevalarına nisbetle eksiklik gösteren bazı bileşenlerin aşağıdaki sübstitüsyonlarla karşılanılacakarı kabullenilmiştir:

Ca nın iki değerli bir metal (M++)
PO_4 ın (CO_3+F) ve SO_4

F.in OH. (Enfraruj Spektrometri etüdleri numunelerin bünyelerinde ihmal edilemiyecek oranda OH ihtiva ettiklerini göstermiştir.)

Çeşitli fosforit tiplerine ait hesaplanan stürüktür formülleri:

Formül 1

$Ca_{9,4}\ M_{0,6}\ (PO_4)_{5,2}\ (SO_4)_{0,25}\ (CO_3\ F)_{0,55}\ F_{1,5}\ OH_{0,5}$ 1 No.lu fosforit tipi olan balık dişleri için elde edilmiştir. Ve aşağıdaki Francolite stürüktür formülüne çok benzer. $Ca_{10}\ (PO_4)_{5,2}\ (CO_3\ F)_{0,8}\ F_{1,8}\ OH_{0,2}$ (Bouchinsky 1954) yegâne fark Formül 1 de CO_3 + F in bir kısmının SO_4 tarafından doldurulmasıdır.

Formül 2

$Ca_{9,1}\ M_{0,6}\ (PO_4)_{4,8}\ (SO_4)_{0,3}\ (CO_3\ F)_{0,9}\ F_{1,0}\ OH_{1,0}$ 2 nolu fosforit tipi, kemik artıkları için hesaplanmıştır.

Formül 3

$Ca_{9,4}\ M_{0,6}\ (PO_4)_{4,8}\ (SO_4)_{0,3}\ CO_3\ F)_{0,9}\ F_{1,5}\ OH_{0,5}$ (3, 4, ve 5 No.lu fosfor tipleri Koprolit ve Oolitler için hesaplanmıştır.)

Görüldüğü gibi Formül 2 ve 3 birbirlerinin hemen tamamen aynısıdır. Bütün fark formül 2 de bünyede daha fazla OH iyonunun bulunmasıdır. Bu formüller de aşağıdaki Koursikte stürüktür formülüne çok benzemektedirler.

$Ca_{10}\ (PO_4)_{4,8}\ (CO_3\ F)_{1,2}\ F_{0,8}\ OH_{1,2}$ yegâne fark Formül 2 ve 3 te CO_3 F in bir kısmının SO_4 tarafından doldurulmasıdır.

SONUÇ :

Taşıt fosforit tipleri için elde edilen çeşitli formüller Francolite ve Kourskite formülleriyle büyük bir yakınlık göstermektedirler, ancak bünyelerinde $(CO_3\ F)$ gurubunun bir kısmı SO_4 iyonlarıyla doldurulmuştur. Bu husus Taşıt fosforitlerinin bilinen apatitlerden farklı stürüktürde olduğunu gösterir. Kanımızca, Tunus'un Gafza cevheri gibi, diğer bazı sedimanter fosfat cevherleri de bu değişik yapıyı göstermektedir.

SO_4 iyonlarının bünyeye girmesiyle değişen iç yapının fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi ve değerlendirilmesi yönünden önemi üzerinde, sonraki yazımızda, «Taşıt fosfat cevheri zenginleştirme etüdleri» olarak, duracağız. Ancak:

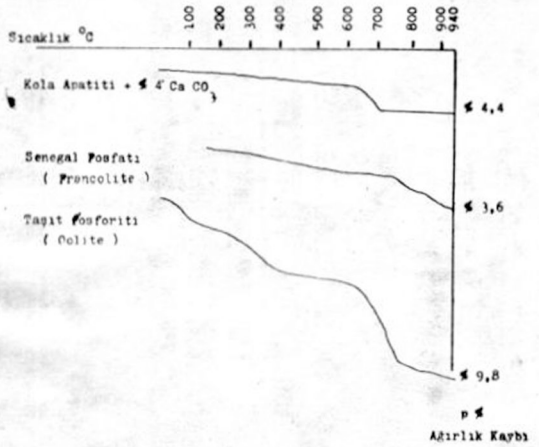
— SO_4 iyonlarının bünyedeki mevcudiyeti ile fosfat cevherlerinin bitkiler tarafından özümlenmesini karakterize eden sitrik adiste erime testleri arasında bir ilişki bulunduğunu;

— Diğer taraftan bünyelerindeki SO_4 iyonları dolayısiyla bu tip fosfat cevherlerinin zenginleştirme sırasında, flotasyon ve kalsinasyon metodlarında, bazı farklı karakterler gösterdiklerini, Bünyedeki SO_4 ın kalsinasyondan sonraki yıkama işlemini zorlaştırdığını, Flotasyonda ise şimdiye kadar çözülemiyen Apatit - Kalsit ayırması için yardımcı olduğunu;

Belirtmeyi stürüktür etüdlerinin önemini anlatması bakımından faydalı görüyoruz.

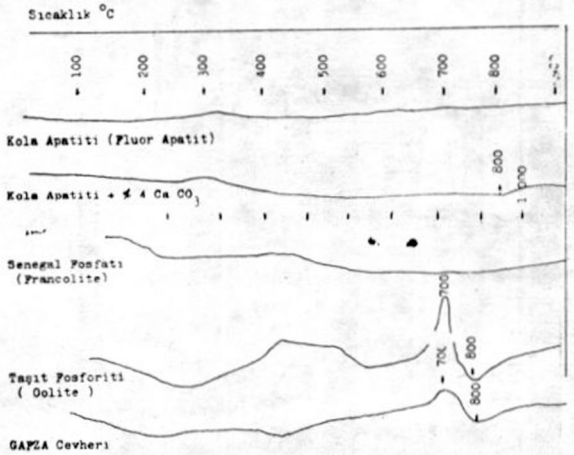
Şekil 1

TERMO GRAVİMETRİK ANALİZ EĞRİLERİ



Şekil 2

TERMİK DİFERANSİYEL ANALİZ EĞRİLERİ



REFERANSLAR :

BONEL G. - MONTEL G. 1966 L'introduction des ions CO_3 dans le réseau des apatites calsiques. (C. R. Acad. Sc. Paris série Ct, 263 24.10.1966.)

BORMAN — STARENKEVITCH et BOLEFF Etüde relative aux carbonates apatites C. R. des Sciences de l'Ac. des. Sc. (Russe) 1953 V. 90 No. 1.

BOUCHİNSKY G. J. Classification des Phosphorhites (Rapport Minéralogique) Assimilation par les Plantes. Edit. de l'Acad. des Sc. (Russe) 1954

GEIGER Th. — Carbonat apatites. (Schweizericshe mineralogische und petrographische mitteilungen. 1950 V. 30 p. 161-181).

HENDRICKS — S.B. — The Nature of bone and phosphate rock (Proc. Nat. Acad. Sc. 36/731/1950)

JAULMES S. — Apports récents de la spectrographie infrarouge dans l'étude des sulfates. (Rev. de Chimie Minérale t. 2 p. 147 1965)

KLEMENT R. — DİHN P. Naturweiss 16.5.1941 V. 29 p. 301

KRIVOKONEVA G. K. — Les Fluor apatites carbonatées. (Inst. Mineral'n Syr'ya Akad. Nauk. SSSR 1964 No 4 p 67)

Mc. CONNEL D. — Déficit d'ions phosphate dans l'apatite. (Naturwissenhaften - 1965 v. 52 No. 8 p. 183)

OLEKSYNOWA K. — Les caractéristiques chimiques et minéralogiques des minerais de phosphate de Chalupki. (Archiwun mineralogiczne towarzystwego Warszawskiego 1959 V. 23 p. 215-270)

POBEGUİN Th. — Détection, au moyen des rayons infrarouges des groupements OH et H_2O. (C. R. des Séances de - l'Acad. des Sc. t. 248 p. 3585 22 Juin 1959)

VEİDERMA M. A. — Analyse Thermique des Phosphorites. (Tr. Tall insk. Politekhn. Inst. Ser. A. 1964 No. 210 p. 315)

AYIŞKAN Ö. — Etude minéralogique de Phosphate de Taşıt (These de dectorat)

AYIŞKAN Ö. — Etude de l'enrichissement des minérais de phosphate de Taşıt. (Thèse de doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.)