

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA BİLİM DALI**

**SİVAS BÖLGESİ SELESTİT CEVHERİNİN
ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ İLE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ
VE SrCrO_4 ÜRETİMİ**

Feray KOÇAN

**Danışman
Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ**



MANİSA-2018

**Feray
KOÇAN**

**SİVAS BÖLGESİ SELESTİT CEVHERİNİN ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ İLE
ÇÖZÜNMELERİNİN KİNETİĞİ VE SrCrO_4 ÜRETİMİ**

2018

TEZ ONAYI

Feray KOÇAN tarafından hazırlanan "Sivas Bölgesi Selestit Cevherinin Asit Ve Baz Çözeltileri İle Çözünme Kinetiği Ve SrCrO_4 Üretimi" adlı tez çalışması 29/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Jale YANIK
Ege Üniversitesi



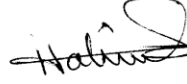
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Yüksel ABALI
Manisa Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Hatice YILMAZ
Dokuz Eylül Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Nursel AÇAR SELÇUKİ
Ege Üniversitesi



TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Feray KOÇAN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLO DİZİNİ	VIII
TEŞEKKÜR.....	XI
ÖZET.....	XII
ABSTRACT.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Stronsiyum Bileşikleri.....	6
2.1.1. Stronsiyanit (SrCO_3).....	7
2.1.1.1. Siyah Kül Yöntemiyle ile SrCO_3 Üretimi	7
2.1.1.2. Doğrudan Dönüşüm Yöntemi ile SrCO_3 Üretimi	8
2.1.2. Stronsiyum Nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$).....	9
2.1.3. Stronsiyum Hidroksit ($\text{Sr}(\text{OH})_2$).....	9
2.1.4. Stronsiyum Klorür ($\text{Sr}(\text{Cl})_2$).....	10
2.2. Stronsiyumun İzotopları.....	10
2.3. Stronsiyum Rezervleri.....	11
2.3.1. Dünya'da Durum.....	11
2.3.1.1. Meksika.....	11
2.3.1.2. İspanya.....	12
2.3.1.3. İran.....	12
2.3.1.4. Arjantin.....	12
2.3.1.5. Çin.....	13
2.3.1.6. Fas.....	13
2.3.1.7. Pakistan.....	13
2.3.2. Türkiye’de Durum.....	15
2.3.3. Stronsiyum Bileşiklerinin Endüstrideki Kullanım Alanları.....	19
2.3.3.1. Seramik Sanayi.....	19
2.3.3.2. Piroteknik Sanayi.....	20
2.3.3.3. Elektrokimya Sanayi.....	20
2.3.3.4. Boya Sanayi.....	20
2.4. Stronsiyum Kromat (SrCrO_4) Üretimi Ve Üretim Teknolojisi.....	21
2.5. Liç İşlemi.....	23
2.5.1. Genel Prensipler.....	23
2.5.2. Liç Hızını Etkileyen Faktörler.....	25
2.5.2.1. Tane Boyutu	25
2.5.2.2. Çözücü.....	25
2.5.2.3. Sıcaklık.....	26
2.5.2.4. Karıştırma Hızı.....	26
2.5.3. Liç Yöntemleri.....	26
2.5.3.1. Yerinde Liç.....	26
2.5.3.2. Yığın Liçi.....	27
2.5.3.3. Süzülme Liçi.....	29
2.5.3.4. Karıştırma/Tank Liçi.....	29
2.5.3.5. Yüksek Basınç Liçi.....	29

2.6. Liç Kinetiği.....	30
2.6.1. İlerleyen Dönüşüm Modeli.....	32
2.6.2. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli.....	32
2.6.2.1. Sabit Boyutlu Tanecik Modeli.....	32
2.6.2.2. Küçülen Tanecik Modeli.....	33
3. DENEYSEL KISIM.....	42
3.1. Materyal.....	42
3.1.1. Sodyum Karbonat Ve Sodyum Hidroksit Liçinde Kullanılan Materyal	42
3.1.2. Nitrik Asit Liçinde Ve Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Materyal.....	42
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	42
3.1.3.1. Sodyum Karbonat Ve Sodyum Hidroksit Liçinde Kullanılan Cihazlar.....	42
3.1.3.2. Nitrik Asit Liçinde Ve Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Cihazlar.....	43
3.1.4. Kullanılan Kimyasallar.....	44
3.1.4.1. Sodyum Karbonat Ve Sodyum Hidroksit Liçinde Kullanılan Kimyasallar.....	44
3.1.4.2. Nitrik Asit Liçinde Ve Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Kimyasallar.....	45
3.2. Yöntem.....	45
3.2.1. Sodyum Karbonat, Sodyum Hidroksit Ve Nitrik Asit Liçinde Kullanılan Yöntem.....	45
3.2.2. Sodyum Karbonat Liçinde Uygulanan Diğer Kimyasal İşlemler...	46
3.2.2.1. Filtrasyon.....	46
3.2.2.2. Sıvı Fazın Nicel Analize Hazırlanması.....	46
3.2.2.3. Katı Fazın Nicel Analize Hazırlanması.....	47
3.2.2.4. Sıvı Fazda Volumetrik Titrasyon İle Karbonat Tayini.....	47
3.2.2.5. Katı Fazda Volumetrik Titrasyon İle Karbonat Tayini.....	48
3.2.2.6. Sülfat Analizinden Yararlanarak Ham Selestit Cevherinden Stronsiyum Karbonata Dönüşen Miktarın Hesaplanması	48
3.2.2.6.1. Gravimetrik Yöntem İle Sülfat Analizi.....	48
3.2.2.6.2. Müreksit İndikatörü (Amonyum Purpurat) Kullanılarak Spektrofotometrik Stronsiyum Analizi ...	49
3.2.2.6.3. Kör çözeltisinin hazırlanması.....	49
3.2.2.6.4. Ksilenol Oranj Tetrasodyum İndikatörü Kullanılarak Yapılan Spektrofotometrik Stronsiyum Analizi.....	50
3.2.3. Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Yöntem.....	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	51
4.1. Karakterizasyon.....	51
4.1.1. Ham Selestit Cevherinin Karakterizasyonu.....	51
4.1.2. Zenginleştirilmiş Selestit Cevherinin Karakterizasyonu.....	58
4.2. Gravimetrik Sülfat Analizi Sonuçları.....	60
4.3. Müreksit ($C_8H_8N_6O_6$) İndikatörü Kullanılarak Stronsiyumun Spektrofotometrik Ölçümünde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar.....	61
4.4. Ksilenol Oranj Tetrasodyum ($C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$) İndikatörü Kullanılarak Stronsiyumun Spektrofotometrik Ölçümünde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar.....	62
4.5. Parametrelerin Etkisi.....	63

4.5.1. Sodyum Karbonat Liçinde Parametrelerin Etkisi.....	63
4.5.1.1. Sodyum Karbonat Derişiminin Etkisi.....	63
4.5.2. Sodyum Hidroksit Liçinde Parametrelerin Etkisi.....	70
4.5.2.1. Sodyum Hidroksit (NaOH) Derişiminin Etkisi.....	70
4.5.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	72
4.5.2.3. Karıştırma Hızının Etkisi.....	75
4.5.2.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	77
4.5.2.5. Tane Boyutunun Etkisi.....	79
4.5.3. Nitrik Asit Liçinde Parametrelerin Etkisi.....	82
4.5.3.1. Nitrik Asit (HNO ₃) Derişiminin Etkisi.....	82
4.5.3.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	84
4.5.3.3. Karıştırma Hızının Etkisi.....	86
4.5.3.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	89
4.5.4. Stronsiyum Kromat Üretiminde Parametrelerin Etkisi.....	92
4.5.4.1. Sodyum Klorür (NaCl) Derişiminin (C _{NaCl}) Etkisi.....	93
4.5.4.2. Sodyum Klorür (NaCl) İle Temas Süresinin Etkisi.....	95
4.5.4.3. Sr ⁺² /CrO ₄ ⁻ Oranının Etkisi.....	100
4.6. Liç Deneylerinin Kinetik Analizleri.....	110
4.6.1. Sodyum Karbonat Liçinde Kinetik Analiz.....	110
4.6.2. Sodyum Hidroksit Liçinde Kinetik Analiz.....	110
4.6.3. Nitrik Asit Liçinde Kinetik Analiz.....	122
4.7. Liç Kimyası.....	132
4.7.1. Ham Selestit Cevherinin Sodyum Karbonat Çözeltilerindeki Liç Kimyası.....	132
4.7.2. Ham Selestit Cevherinin Sodyum Hidroksit Çözeltilerindeki Liç Kimyası.....	133
4.7.3. Zenginleştirilmiş Selestit Cevherinin Nitrik Asit Çözeltilerindeki Liç Kimyası.....	134
4.7.4. Stronsiyum Kromat Üretimi Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar Ve Sodyum Klorür (NaCl) Tuzunun Etki Mekanizması.....	136
4.7.4.1. Stronsiyum Kromat Üretimi Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar.....	136
4.7.4.2. Sodyum Klorür (NaCl) Tuzunun Etki Mekanizması.....	137
5. SONUÇLAR.....	142
5.1. Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃) Liçine İlişkin Sonuçlar	142
5.2. Sodyum Hidroksit (NaOH) Liçine İlişkin Sonuçlar	143
5.3. Nitrik Asit (HNO ₃) Liçine İlişkin Sonuçlar	143
5.4. Stronsiyum Kromat (SrCrO ₄) Üretimine İlişkin Sonuçlar	144
KAYNAKLAR.....	145
ÖZGEÇMİŞ.....	152

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Arrhenüs sabiti, s^{-1}
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
b	1 mol asit yada bazla reaksiyona giren selestitin stokiyometrik katsayısı
C_a	Derişim, mol/cm^3
d	Yoğunluk, g/cm^3
D_e	Difüzyon katsayısı, $cm^2/dakika$
(D_e)₀	Sıcaklıktan bağımsız ve difüzyona ilişkin ön – üstel faktör, $cm^2/dakika$
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
ICP – OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi)
In	Doğal logaritma
IR	Infrared Spektroskopisi
k	Hız sabiti, $mol / litre.dakika$
k_c	Kimyasal reaksiyon kontrollü hız sabiti, $cm/dakika$
k_d	Ürün tabaka boyunca difüzyon hız sabiti, $cm/dakika$
k_f	Akışkan film boyunca difüzyon hız sabiti, $cm/dakika$
L	Levha şekilli parçaçığın ortama yarı kalınlığı, cm
M_a	Molekül ağırlığı, g / mol
p_B	Mol cinsinden yoğunluğu, mol/cm^3
Q_d	Difüzyona ilişkin aktivasyon enerjisi, J/mol
R	Evrensel gaz sabiti, $J/mol.K$
R	Küresel taneciklerin ortalama boyutu, cm
R²	Regrasyon katsayısı
RPM	Revolutions per minute (dakikadaki dönüş hızı)
S	Süzüntü
SC	Stronsiyum kromat
SEM	Scanning electron microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
T	Kelvin cinsinden mutlak reaksiyon sıcaklığı
X	Çözünen stronsiyumun dönüşüm kesri
XRD	X-Işını kırınım difraksiyonu
YÇ	Yıkama çözeltisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Heterojen reaksiyonların sınıflandırılması.....	31
Şekil 3.1. Liç çalışmalarında kullanılan deneysel düzenek.....	46
Şekil 4.1. Ham selestit cevherinin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 4.2. Ham selestit cevherinin X-ışını difraksiyon diyagramı.....	55
Şekil 4.3. Ham selestit cevherinin sodyum karbonat liçinden elde edilen katı . fazın FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.4. a) ham selestit cevherinin SEM görüntüsü, b) Na ₂ CO ₃ liçinden elde edilen ürünün SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.5. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin X-ışını difraksiyon diyagramı	59
Şekil 4.6. Müreksit indikatörü kullanılarak yapılan spektrofotometrik stronsiyum analizine ait A = f (C) kalibrasyon eğrisi.....	61
Şekil 4.7. Ksilanol oranj indikatörü kullanılarak yapılan spektrofotometrik stronsiyum analizine ait A = f (C) kalibrasyon eğrisi.....	62
Şekil 4.8. Ham selestit cevherinin Na ₂ CO ₃ liçine ait katı fazdaki stronsiyumun reaksiyon süresine bağlı olarak farklı Na ₂ CO ₃ derişimlerdeki dönüşüm kesirleri (tane boyutu aralığı: 100–150 µm, katı/sıvı oranı: 2g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, karıştırma hızı: 450 rpm).....	65
Şekil 4.9. Ham selestit cevherinin Na ₂ CO ₃ liçine ait katı fazdaki kalsiyumun reaksiyon süresine bağlı olarak farklı Na ₂ CO ₃ derişimlerdeki dönüşüm kesirleri (tane boyutu aralığı: 100–150 µm, katı/sıvı oranı: 2g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, karıştırma hızı: 450 rpm).....	66
Şekil 4.10. Ham selestit cevherinin Na ₂ CO ₃ liçine ait katı fazdaki stronsiyum ve kalsiyumun reaksiyon süresine bağlı olarak 4 mol/L Na ₂ CO ₃ derişiminin etkisi (tane boyutu aralığı: 100–150 µm, katı/sıvı oranı: 2g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, karıştırma ..hızı: 450 rpm).....	66
Şekil 4.11. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerinde çözünmesi üzerinde, NaOH derişiminin etkisi (reaksiyon sıcaklığı: 90°C, karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm).....	71
Şekil 4.12. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L).....	74
Şekil 4.13. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde karıştırma hızının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L, reaksiyon sıcaklığı: 90°C).....	76
Şekil 4.14. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L).....	78
Şekil 4.15. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde tane boyutunun etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, NaOH	

derişimi: 4 mol/L).....	81
Şekil 4.16. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO ₃ çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde HNO ₃ derişiminin etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, tane boyutu: 125-250 µm).....	84
Şekil 4.17. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO ₃ çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO ₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm).....	85
Şekil 4.18. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO ₃ çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde karıştırma hızının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO ₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm).....	88
Şekil 4.19. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO ₃ çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, karıştırma hızı: 500 rpm, HNO ₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm).....	91
Şekil 4.20. C _{NaCl} : 0,05 M (SC1) ürününün XRD diyagramı (Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,5, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, NaCl ile temas süresi: 60 dakika, Sr(NO ₃) ₂ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika).....	94
Şekil 4.21. C _{NaCl} : 0,25 M (SC2) ürününün XRD diyagramı (Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,5, pH : 14, karıştırma hızı: 700 rpm, NaCl ile temas süresi: 60 dakika, Sr(NO ₃) ₂ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika).....	94
Şekil 4.22. NaCl ile temas süresi: 30 dakika (SC3) ürününün XRD diyagramı (Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,5, C _{NaCl} : 0,1 mol/L, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, Sr(NO ₃) ₂ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika).....	96
Şekil 4.23. NaCl ile temas süresi: 120 dakika (SC4) ürününün XRD diyagramı (Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,5, C _{NaCl} : 0,1 mol/L, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, Sr(NO ₃) ₂ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika).....	96
Şekil 4.24. NaCl ile temas süresi: 120 dakika (SC4) ürününün FTIR spektrumu.....	97
Şekil 4.25. NaCl ile temas süresi: 120 dakika (SC4) ürününün farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri.....	98
Şekil 4.26. Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,25 (SC5) ürününün kurutulmuş hali.....	101
Şekil 4.27. Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,25 (SC5) ürününün XRD diyagramı..... (C _{Sr+2} : 0,1164 mol/L, C _{CrO4=} : 0,4656 mol/L, pH:14, karıştırma hızı: 700 rpm, C _{NaCl} : 0,1 mol/L, NaCl ile reaksiyon süresi: 60 dakika, Sr(NO ₃) ₂ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika).....	102
Şekil 4.28. Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,25 (SC5) ürününün FTIR spektrumu.....	104
Şekil 4.29. a) Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ :0,25 (SC5) ürünündeki CrO ₄ ⁼ pikleri, b) Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ :0,25 (SC5) ürünündeki CO ₃ ⁼ pikleri.....	104
Şekil 4.30. Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,25 (SC5) ürününün farklı çözünürlüklerdeki SEM .. görüntüleri.....	105
Şekil 4.31. a) NaCl'üz ortamda üretilen SC6 ürününün XRD	

diyagramı ($C_{Sr^{+2}}$: 0,1164 mol/L, $C_{CrO_4^{=}}$: 0,4656 mol/L, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, $Sr(NO_3)_2-Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika), b) saf stronsiyanitin ($SrCO_3$) XRD kartı, 01-071-4899, c) saf stronsiyum hidroksit mono hidratın ($Sr(OH)_2 \cdot H_2O$) XRD kartı, 01-072-0057.....	106
Şekil 4.32. a) NaCl'lü ortamda elde edilen SC5 ürününün SEM görüntüsü, b) NaCl'süz ortamda elde edilen SC6 ürününün SEM görüntüsü.....	107
Şekil 4.33. $Sr^{+2}/CrO_4^{=}$: 0,5 (SC7) ürününün XRD diyagramı ($C_{Sr^{+2}}$: 0,1164 M, $C_{CrO_4^{=}}$: 0,2328 M, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, C_{NaCl} : 0,1 M, NaCl ile temas süresi: 60 dakika, $Sr(NO_3)_2-Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika).....	108
Şekil 4.34. $Sr^{+2}/CrO_4^{=}$: 1 (SC8) ürününün XRD diyagramı ($C_{Sr^{+2}}$: 0,1164 M, $C_{CrO_4^{=}}$: 0,1164 M, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, C_{NaCl} : 0,1 M, NaCl ile temas süresi: 60 dakika, $Sr(NO_3)_2-Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)..	108
Şekil 4.35. X^{2+} 'nin NaOH çözeltilerinin derişimi ile reaksiyon süresine karşı değişimi.....	113
Şekil 4.36. X^{2+} 'nin reaksiyon sıcaklığı ile reaksiyon süresine karşı değişimi.....	114
Şekil 4.37. X^{2+} 'nin karıştırma hızı ile reaksiyon süresine karşı değişimi.....	115
Şekil 4.38. X^{2+} 'nin katı/sıvı oranı ile reaksiyon süresine karşı değişimi.....	116
Şekil 4.39. X^{2+} 'nin tane boyutu aralığı ile reaksiyon süresine karşı değişimi.....	117
Şekil 4.40. $1/T$ değerlerine karşı çizilen $\ln D_e$ Arrhenius grafiği.....	119
Şekil 4.41. HNO_3 derişiminin $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi.....	125
Şekil 4.42. Katı/sıvı oranının $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi.....	126
Şekil 4.43. Karıştırma hızının $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi.....	127
Şekil 4.44. Reaksiyon sıcaklığının $1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi.....	128
Şekil 4.45. $1/T$ değerlerine karşı çizilen $\ln D_e$ grafiği.....	129

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Stronsiyumun genel özellikleri.....	6
Tablo 2.2. Dünya'daki önemli selestit üreticileri ve ülke başına düşen üretim miktarı (ton/yıl).....	14
Tablo 2.3. Sivas ilinde bulunan önemli yataklar ve rezervleri.....	16
Tablo 2.4. Türkiye'deki selestit cevherinin yıllara göre ton olarak üretim miktarı.....	18
Tablo 2.5. Stronsiyum bileşikleri ve kullanım alanları.....	19
Tablo 2.6. Stronsiyum kromatın bazı fizikokimyasal özellikleri.....	21
Tablo 2.7. Heterojen reaksiyonlarda farklı geometrik şekilli taneciklerin zaman-dönüşüm ifadeleri.....	31
Tablo 4.1. Ham selestit cevherinin farklı tane boyutu aralıklarının kimyasal analiz sonuçları.....	51
Tablo 4.2. Ham selestit cevherinde bulunan stronsiyum ve kalsiyum..... elementleri ve bunların sülfat bileşiği cinsinden kimyasal analiz sonuçları.....	52
Tablo 4.3. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin 125-250 µm tane boyutu aralığının kimyasal analiz sonuçları.....	58
Tablo 4.4. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin 125-250 µm tane boyut..... aralığında bulunan stronsiyum ve kalsiyum elementleri ve bunların sülfat bileşiği cinsinden kimyasal analiz sonuçları.....	58
Tablo 4.5. Ham selestit cevherinin tane boyut aralıklarının gravimetrik yöntemle hesaplanan SO_4^{2-} ve S miktarları.....	60
Tablo 4.6. Kalibrasyon eğrisi için okunan absorbans değerleri.....	61
Tablo 4.7. Ksilenol oranj indikatörü kullanılarak elde edilen UV analiz sonuçları.....	62
Tablo 4.8. Ham selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltilerinde yapılan liç deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri.....	63
Tablo 4.9. Na_2CO_3 liçinden elde edilen katı fazdaki stronsiyum ve kalsiyumun yüzde cinsinden dönüşüm değerleri.....	64
Tablo 4.10. Liç süzüntüsündeki ve yıkama çözeltilerindeki stronsiyum ve kalsiyumun yüzde cinsinden dönüşüm değerleri.....	67
Tablo 4.11. Ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki liçi sırasında seçilen parametreler ve değerleri.....	70
Tablo 4.12. Sodyum hidroksit derişiminin ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (reaksiyon sıcaklığı: 90°C, karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm).....	71
Tablo 4.13. Reaksiyon sıcaklığının ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L)..	73
Tablo 4.14. Karıştırma hızının ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L, reaksiyon sıcaklığı: 90°C).....	75
Tablo 4.15. Katı/sıvı oranının ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L).....	77
Tablo 4.16. Ham selestit cevherinin ortalama tane boyutları.....	80

Tablo 4.17. Tane boyutunun ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, NaOH derişimi: 4 mol/L).....	80
Tablo 4.18. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit liğinde kullanılan parametreler ve değerleri.....	82
Tablo 4.19. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde HNO ₃ derişiminin etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, tane boyutu: 125-250 µm).....	83
Tablo 4.20. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO ₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm).....	85
Tablo 4.21. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde karıştırma hızının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO ₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm).....	88
Tablo 4.22. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, karıştırma hızı: 500 rpm, HNO ₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm).....	90
Tablo 4.23. SrCrO ₄ üretiminde kullanılan parametreler ve değerleri.....	92
Tablo 4.24. C _{NaCl} etkisi araştırılırken ele alınan parametreler ve değerleri.....	93
Tablo 4.25. Sr(NO ₃) ₂ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O reaksiyon sisteminin NaCl ile temas süresinin etkisi araştırılırken ele alınan parametreler ve değerleri...	95
Tablo 4.26. NaCl'lü ortamda SC4 ürününde yer alan bileşikler ve ağırlıkça yüzde miktarları.....	98
Tablo 4.27. SC4 ürününde bulunan Sr ve Cr elementlerinin AAS ile ölçülen ağırlıkça yüzde miktarları.....	99
Tablo 4.28. NaCl'süz ortamda SC4 deneyinden elde edilen ürünün XRF analiz sonuçları.....	99
Tablo 4.29. NaCl'süz ortamda SC4 deneyinden elde edilen ürünün AAS ile . bulunan Sr ve Cr elementlerinin ağırlıkça yüzde miktarları.....	99
Tablo 4.30. NaCl'lü ortamda ve NaCl'süz ortamda elde edilen ürünlere ait XRF ve AAS kimyasal analiz sonuçları.....	100
Tablo 4.31. Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ oranının etkisi araştırılırken kullanılan parametreler ve değerleri.....	101
Tablo 4.32. Kül tabaka boyunca difüzyon kinetik modeli (X ²) için görünür hız sabiti (k _d), difüzyon katsayısı (D _e) ve korelasyon katsayısı (R ²) değerleri.....	112
Tablo 4.33. Farklı NaOH derişimleri için hesaplanan X ² değerleri.....	113
Tablo 4.34. Farklı reaksiyon sıcaklıkları için hesaplanan X ² değerleri.....	114
Tablo 4.35. Farklı karıştırma hızları için hesaplanan X ² değerleri.....	115
Tablo 4.36. Farklı katı/sıvı oranları için hesaplanan X ² değerleri.....	116
Tablo 4.37. Farklı tane boyutu aralıkları için hesaplanan X ² değerleri.....	117
Tablo 4.38. In D _e = f(1/T) grafiği verileri.....	118
Tablo 4.39. Selestitte yapılan çalışmalar.....	120
Tablo 4.40. Ürün tabaka boyunca difüzyon kontrollü kinetik modeli (1-3.(1-X) ^{2/3} +2.(1-X)) için görünür hız sabiti (k _d), difüzyon katsayısı (D _e) ve korelasyon katsayısı (R ²) değerleri.....	124

Tablo 4.41. HNO_3 derişiminin farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri.....	125
Tablo 4.42. Katı/sıvı oranının farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri.....	126
Tablo 4.43. Karıştırma hızının farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri.....	127
Tablo 4.44. Reaksiyon sıcaklığının farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri.....	128
Tablo 4.45. $\ln D_e = f(1/T)$ grafiği verileri.....	129
Tablo 4.46. Ürün tabaka boyunca difüzyon kontrol modeline uyan çalışmalar.....	130



TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ'e, 2013 - 101 ve 2015 – 060 nolu Projelerimin gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne, yardımları nedeniyle İnci Akü şirketinde bulunan Sayın Betül Yıldız'a, kullandığım cevherlerin İstanbul Barit Maden A.Ş.'den tedariki sırasında yardımını esirgemeyen Sayın Oytun Süer'e, deneysel çalışmalarım boyunca profesyonel ve güler yüzlü tavırlarıyla yardımlarını esirgemeyen Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi personeline ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak beni destekleyen ve hep yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Feray KOÇAN
Manisa, 2018

ÖZET

Doktora Tezi

SİVAS BÖLGESİ SELESTİT CEVHERİNİN ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ İLE ÇÖZÜNME KİNETİĞİ VE SrCrO_4 ÜRETİMİ

Feray KOÇAN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Bu tez, başlıca dört farklı çalışmadan oluşmaktadır. Tez kapsamında, İstanbul Barit Maden A. Ş.'den temin edilen Sivas iline ait ham selestit cevherinin, a) sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltilerindeki, b) sodyum hidroksit (NaOH) çözeltilerindeki liçi, c) zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit (HNO_3) çözeltilerindeki liçi ve d) nitrik asit (HNO_3) liçinden elde edilen süzüntüden stronsiyum kromatın (SrCrO_4) üretimi üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık, katı/sıvı oranı, tane boyutu, karıştırma hızı ve asit/baz derişimi liç parametreleri olarak seçilmiştir.

Birinci aşamada, ham selestit cevherinin sodyum karbonat liçinin sonunda, sodyum karbonatın yüklü liç çözeltisinin katı fazındaki stronsiyum karbonat ve kalsiyum karbonatı ayırmak zor olduğundan, liç işlemi tamamlanmamıştır. Kinetik modelleme yapılamamış ve aktivasyon enerjisi hesaplanmamıştır.

İkinci aşamada, ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki liçinden elde edilen süzüntüde stronsiyum hidroksit ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) yapısında bulunan stronsiyum % 99,97 verimle, 90°C sıcaklıkta, 500 rpm karıştırma hızında, 0,5 g/100 mL katı/sıvı oranında, 63–100 μm tane boyutu aralığında ve 4 mol/L NaOH derişiminde kazanılmıştır. Ham selestit cevheri, büzülen çekirdek modeline uyumlu olarak çözünmüştür. Liç işlemi, sabit boyutlu levha parçacıklara ait kül tabaka boyunca difüzyon basamağıyla kontrol edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 61,02 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Üçüncü aşamada, zenginleştirilmiş selestit cevherine sulu HNO_3 çözeltileri içerisinde liç yapılmıştır. Stronsiyumun, nitrik asit süzüntüsüne stronsiyum nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) şeklinde geçmesi sağlanmıştır. Liç boyunca, tane boyutu 125–250 μm aralığında sabit tutulmuştur. 0,5 g/100 mL katı/sıvı oranında, 500 rpm karıştırma hızında, 80°C sıcaklıkta ve 4 mol/L HNO_3 derişimli deneysel şartlar altında % 91,10 liç verimi elde edilmiştir. Cevher büzülen çekirdek modeline uyumlu liç edilmiştir ve liç küresel parçacıklar için ürün tabaka boyunca difüzyonla kontrol edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 42,22 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Tezin son aşamasında, nitrik asit liçinin optimize edilmiş şartları altında, işlenmiş selestitin HNO_3 çözeltilerindeki liçinden elde edilen $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ süzüntüsü oda sıcaklığında, sodyum klorür (NaCl) varlığında sodyum kromat dihidrat ($\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyona sokulmuştur. Ve stronsiyumun stronsiyum kromata dönüşümü gerçekleşmiştir. Çöktürme yöntemiyle koyu sarı renkli, $1,72\text{--}5,56\ \mu\text{m}$ uzunluğunda ve $0,105\text{--}0,437\ \mu\text{m}$ çapında nanoçubuk şekilli stronsiyum kromat (SrCrO_4) kristalleri elde edilmiştir. Parametre olarak $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı, NaCl derişimi ve $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyon sistemiyle NaCl arasındaki reaksiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, %78 verimle, 700 rpm karıştırma hızında, $0,25\ \text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranında ($0,1164\ \text{mol/L}\ \text{Sr}^{2+}$ ve $0,4656\ \text{mol/L}\ \text{CrO}_4^-$), $\text{pH}=14$ çözelti ortamında, $0,1\ \text{mol/L}\ \text{NaCl}$ derişiminde, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sistemiyle NaCl arasındaki reaksiyon 60 dakika ve çöktürme öncesi $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin karışma süresi 60 dakikada, SrCrO_4 üretilmiştir. Deneyler NaCl 'ün etkisini belirlemek amacıyla NaCl yokluğunda tekrar edilmiştir. Ve NaCl 'ün ürün yapısını değıştirdiğı görölmüştür.

Anahtar Kelimeler: Selestit, liç, kinetik modelleme, Na_2CO_3 , NaOH , HNO_3 , SrCrO_4

2018, 173 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

DISSOLUTION KINETICS OF CELESTITE ORE WITH ACID AND BASE SOLUTIONS AND THE PRODUCTION OF SrCrO_4 IN THE SIVAS REGION

Feray KOÇAN

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

This thesis consists of four different studies, in which experimental studies were performed on leaching of raw celestite ore from Sivas province supplied by İstanbul Barit Maden A. Ş. a) in sodium carbonate (Na_2CO_3) solutions and b) in sodium hydroxide (NaOH) solutions; c) on the leaching of concentrated celestite in nitric acid (HNO_3) solutions, and finally d) on the production of strontium chromate (SrCrO_4) from the leachate obtained from nitric acid leaching.

Temperature, solid-to-liquid ratio, particle size, stirring speed, and acid or base concentration were selected as leaching parameters.

In the first stage, the leaching operation was not finished because strontium carbonate and calcium carbonate were difficult to separate in the solid phase of the pregnant leach solution of the sodium carbonate solutions at the end of the leaching of Na_2CO_3 with raw celestite ore. Kinetic modelling was not performed and activation energy was not calculated.

In the second stage, strontium present in form of strontium hydroxide ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) in the leachate obtained from leaching of raw celestite ore in NaOH solution was recovered in NaOH solution with 99.97% efficiency at a temperature of 90°C , a stirring speed of 500 rpm, 0.5 g/100 mL solid/liquid ratio, a range of 63–100 μm of particle size, and 4 mol/L NaOH concentration. The raw celestite ore dissolved in accordance with shrinking core model. The leaching operation was controlled by step of diffusion through ash layer for plate particles of constant size. The activation energy was calculated as 61.02 kJ/mol.

In the third stage, leaching was applied to concentrated celestite ore in aqueous HNO_3 solutions. Strontium in the shape of strontium nitrate was acquired ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) from leachate of nitric acid. The particle size was constant in a range of 125–250 μm during the leaching. A leaching efficiency of 91.10% was obtained under experimental conditions with a solid-to-liquid ratio of 0.5 g/100 mL, a stirring speed of 500 rpm, a temperature of 80°C and an acid concentration of 4 mol/L. The mineral leached in accordance with shrinking core model and leaching was controlled by diffusion through product layer for spherical particles. The activation energy was found to be 42.22 kJ/mol.

In the final stage of the thesis, leachate of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, which was supplied from the leaching of concentrated celestite in HNO_3 solutions, was reacted with sodium chromate dihydrate ($\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in the presence of sodium chloride (NaCl) salt at room temperature under optimized conditions of nitric acid leaching. The transformation of strontium to strontium chromate took place. Nanorod shaped strontium chromate (SrCrO_4) crystals, which were dark yellow in colour, 1.72–5.56 μm long and 0.105–0.437 μm in diameter were obtained by the precipitation method. The effect of parameters such as the $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ ratio, NaCl concentration and reaction time between reaction system of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaCl were investigated. As a result of this, SrCrO_4 was produced with 78% efficiency at a stirring speed of 700 rpm, 0.25 $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ ratio (0.1164 mol/L Sr^{2+} and 0.4656 mol/L CrO_4^-), in a pH = 14 solution medium, 0.1 mol/L NaCl concentration, 60 minutes of reaction between $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ system and NaCl and in 60 minutes of mixing of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ system before precipitation. The experiments were repeated to determine the effect of NaCl in the absence of NaCl . It was seen that NaCl changed the form of the product.

Keywords: Celestite, leaching, kinetic modelling, Na_2CO_3 , NaOH , HNO_3 , SrCrO_4

2018, 173 pages

1. GİRİŞ

Stronsiyum yer kabuğunda ortalama % 0,04 oranında bulunmaktadır. Ve bulunma sıklığı olarak 15. sırada yer almaktadır. Deniz suyunda bulunma oranı açısından ise 10. sıradadır [1]. Stronsiyum kayalarda baryum ve kalsiyum gibi 2A grubu toprak alkali metalleri ile beraber çoğunluğu selestit olmak üzere, selestit ve stronsiyanit halinde iki mineral bünyesinde bulunmaktadır. Selestitin (SrSO_4) doğada rastlanma bolluğu stronsiyanite (SrCO_3) oranla fazla olduğundan, stronsiyum genellikle selestit yapısında görülmektedir. Stronsiyum, baryum ve kalsiyum ile kimyasal olarak çok benzerlikler gösterdiğinden, kayalarda kompleks yapılar oluşturur. Bu yüzden stronsiyumun, baryum ve kalsiyumdan ayrılması oldukça zordur. Selestitin endüstriyel açıdan kullanılması için %90'dan büyük oranda SrSO_4 içermesi gerekmektedir. Düşük veya orta tenörlü selestitin demir, baryum, magnezyum, kalsiyum ve alüminyum yanında kuvars ve kil gibi safsızlıklar içermesinden dolayı zenginleştirilmesi hem ekonomik hem de kimyasal açıdan çok zorunludur. Yüksek tenörlü selestit ise stronsiyanite dönüştürülerek endüstriye kazandırılmaktadır [2].

Dünya'daki en önemli selestit rezervleri önem derecesine göre Meksika, Türkiye, İspanya, İran ve İspanya'da bulunmaktadır. Türkiye'deki selestit lokalizasyonu ise Sivas'ta bulunan Ulaş, Hafik, Kabalı, Budaklı, Demirci, Akcomesit, Tahtakeme ve Karayün ilçelerinde yoğunluk göstermektedir [3].

Türkiye ve Dünya'da selestit zenginleştirme işlemleri çoğunlukla fiziksel ve fizikokimyasal metotlarla gerçekleştirilmektedir [4]. Türkiye, İspanya ve Kanada'da bulunan selestit rezervleri tenör açısından %90'dan yüksek SrSO_4 içererek farkını ortaya koymaktadır ve bunlarında endüstriyel kullanım alanları ancak bir zenginleştirme işlemi ardından mümkün olabilmektedir. Türkiye'de Sivas ilinde yoğun bir lokalizasyona sahip olan selestit rezervleri İstanbul Barit Maden Anonim Şirketi tarafından işletilmekte olup, sallantılı masa ve sarsıntılı elek sistemi ile fiziksel yollarla zenginleştirilerek ve %95-96 tenörlü SrSO_4 içeren selestit olarak piyasaya sürülmektedir [5].

Selestitin ekonomik açıdan değerlendirilebilmesi ve stronsiyum tuzlarına dönüştürülebilmesi için en az %92 – 94 oranında SrSO_4 tenörüne sahip olması gerekmektedir. Selestitin içerebileceği kalsit (CaCO_3), kuvars ve kil gibi gang minerallerin miktarı arttıkça endüstriyel kalitesi azalmaktadır. Bu durumda, maden ocağından çıkarılan cevher kırma, boyuta göre sınıflandırma, yıkama işlemlerinden sonra özgül ağırlığa göre ayırma şeklinde fiziksel ve fizikokimyasal (flotasyon) zenginleştirilme yöntemlerinden biri veya birkaçı uygulanarak zenginleştirilmektedir [6].

Selestit tüm stronsiyum bileşiklerinin hammaddesi durumundadır. Diğer taraftan, üretilen stronsiyanit kullanılarak diğer stronsiyum bileşiklerine geçiş yapılmaktadır. Stronsiyum bileşikleri elektronik, seramik, piroteknik, elektrokimya, boya, ilaç, cam, şeker ve yağ sanayisi gibi çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir [7].

Bu bileşiklerden stronsiyanitin (SrCO_3) temel kullanım alanları renkli televizyon tüpleri, seramik ferrit mıknatıslar ve çinkonun elektrolitik olarak üretiminde çinko elektrodun saflaştırılmasıdır [8].

Liç, cevherde bulunan ekonomik açıdan değerli metallerin sulu çözeltilerle kimyasal muamelesi sonucunda, metali sulu ortama alarak geri kazanma yöntemidir. Hidrometlurjide yaygın olarak kullanılan liç kimyasal bir zenginleştirme yöntemidir. Düşük tenörlü cevherlere uygulanabilmesi ve düşük enerji sarfıyatı gibi avantajlara sahiptir [9].

Stronsiyum hidroksit başlıca şeker sanayinde, ham şekerin melastan ayrılmasında ve plastik yapımında stabilizatör olarak [10] ve sabun yapımında [11] kullanılmaktadır. Stronsiyum nitrat ise piroteknolojide, uyarı cihazlarında ve motorlu araçlarda elektrik lambalarının kullanılmaktadır [12].

Stronsiyum kromat, endüstride en önemli krom (VI) bileşiklerinden biridir. Koyu sarı renkli, $\text{CrO}_4^{=}$ ve Sr^{+2} iyonlarından oluşan bir stronsiyum tuzudur. Stronsiyum kromatın molekül formülü SrCrO_4 'tır. Yanıcı değildir, fakat hidrazinle ($\text{H}_2\text{NC}=\text{CNH}_2$) şiddetle patlayarak reaksiyona girer [13].

Ticari stronsiyum kromat, bir kromat tuzunun sulu çözeltisine herhangi bir stronsiyum tuzunun ilave edilip, karıştırılması ile üretilmektedir. Kromik asidin stronsiyum hidroksitle çöktürülmesi, stronsiyum klorürün sodyum kromatla çöktürülmesi ve stronsiyum karbonatın sodyum dikromatla çöktürülmesi farklı üretim malzemeleridir. Her durumda, çöktürme sonucu katı ve sıvı fazlar ayrılarak, katı faz kurutulur ve stronsiyum kromat elde edilmiş olur [13]. Stronsiyum kromat organik kaplamalarda demir, çinko ve alüminyumun korozyon etkisini önlemek için inhibitör olarak [14, 15], fotolüminesans, sintilasyon (ışıldama), kataliz, foto iletken dielektrik malzemelerin yapımında, katı yağlama yağlarında, neme duyarlı algılayıcıların yapımında [16], sarı pigment olarak, optik ve fotokatalitik özellikli malzemelerin yapımında [17] kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, İstanbul Barit Maden Anonim Şirketinden temin edilen ham (tüvenan) selestit cevherinin sodyum karbonat ve sodyum hidroksit çözeltilerindeki ve zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki liçi ve liç kinetiği araştırılmıştır. Tez kapsamında gerek ham selestit cevherinin gerekse zenginleştirilmiş selestit cevherinin liçi incelenirken, sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, asit ve baz çözeltilerinin derişimi ve tane boyutu gibi temel parametrelerin liç üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen verilere dayanılarak, çözeltilerdeki çözünmenin kinetik modeli yapılmış ve çözünme aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit liçinden elde edilen sıvı faz sodyum klorür varlığında sodyum dikromat ile reaksiyona sokularak, kimyasal çöktürme ile stronsiyum kromat üretilmiştir. Bu kısımda ise nitrik asit liçinde elde edilen en yüksek liç veriminin sağlandığı koşullar sabit tutularak, $Sr^{+2}/CrO_4^{=}$ oranı, $Sr(NO_3)_2-Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ sisteminin NaCl ile temas süresi ve NaCl derişiminin stronsiyum kromat oluşumu üzerine etkileri çalışılmıştır. Tuz katkısının etkisini görebilmek için aynı deneyler NaCl'süz ortamda tekrarlanmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda çoğunlukla zenginleştirilmiş selestit cevheri kullanılmıştır. Ancak bu tezde, ham selestit cevherinin sodyum karbonat ve sodyum hidroksit çözeltilerindeki liçi çalışılmıştır ki bu çalışmalar daha önce yapılmadığı için orijinal bir duruşa sahiptir. Diğer taraftan, literatürdeki çalışmalarda, stronsiyum kromat analitik saflıktaki farklı stronsiyum tuzları ve kromat çözeltileri kullanılarak sentezlenmiştir. Tezde ise zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit

özeltilerindeki liçinden temin edilen sıvı faz, stronsiyum nitrat formunda bir nitrat kaynağı görevini üstlenerek, sodyum dikromat çözeltileriyle reaksiyona sokularak, tuz varlığında daha önce denenmemiş bir yöntemle üretilmiştir. Bu yöntemde, ülkemizde endüstriyel açıdan ilerleyen zamanlarda laboratuvar ortamında pilot üretime geçilmesi adına umut verici bir gelişme olarak önem arz etmektedir.



2. GENEL BİLGİLER

Stronsiyum (Sr) ilk kez İskoçya, Argyllshire'de Loch Sunart kıyı şeridindeki Strontian kasabasında, kurşun madeninde bulunan stronsiyanit mineralinde saptanmıştır. 1793'te Edinburgh Üniversitesi'ndeki Kimya Profesörü Thomas Hoop bir takım deneyler sonucunda tanı koyamadığı bu minerali "şimdiye kadar Evren'in bilinmeyen türü" olarak sınıflandırmıştır. Minerale keşfettiği yere ithafen "Stronsiyanit" adını vermiştir. Daha sonraları bu yeni bileşik "Stronsiya" adını almıştır. 1807-1808 yılları boyunca, Sir Humphy Davy bilinmeyen stronsiyum metalini stronsiyanitten izole etmeyi başarmıştır [7, 18]

Atom numarası 38 ve atomik kütlesi 88 g/mol olan stronsiyum, Sr sembolü ile gösterilmekte olup, kimyasal olarak reaktif, yumuşak ve parlak gümüşümsü beyaz renginde metalik bir elementtir. Stronsiyum elementi hava ile temas ettiğinde, rengi sarıya döner. Stronsiyum metalinin yüzeyi oksidasyonu önlemek amacıyla ince bir oksit tabakası ile kaplanarak korunur [19].

Bir toprak alkali metali olarak Be, Mg, Ca, Ba ve Ra ile birlikte IIA grubunda yer alan 5. Periyot elementi stronsiyum, yerkabuğunun yaklaşık olarak % 0,04'ünü oluşturur ve doğada bulunma bolluğu açısından 15. sırada yer alır [20].

Stronsiyum alkali metallere göre daha az reaktiftir fakat aynı grupta yer aldığı magnezyum ve kalsiyuma göre yüksek, baryuma göre ise düşük bir reaktiviteye sahiptir. Su, oksijen, azot, flor ve kükürtle reaksiyona girerek iki değerlikli stronsiyum içeren bileşikler meydana getirir [12]. Stronsiyum metalinin özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Stronsiyumun genel özellikleri [12; 21]

Özellikler	Değerler
Atom kütlesi, g/mol	87,62
Kararlı izotopları ve bulunma bolluğu, %	
⁸⁴ Sr	0,56
⁸⁶ Sr	9,96
⁸⁷ Sr	7,02
⁸⁸ Sr	82,56
Yoğunluk, g/cm ³	2,63
Erime noktası, °C	768
Kaynama noktası, °C	1381
Atomik çap, Å	2,45
Kovalent yarıçap, Å	1,19
Elektriksel öz direnci, µΩ/cm	22,76
Molar hacim, cm ³ /mol	33,7
Sertlik, mohs	1,5
Spesifik ısı kapasitesi, J/g·K	0,30
Elektronik konfigürasyon, temel hal	[Kr] 5s ²

2.1. Stronsiyum Bileşikleri

Stronsiyum, doğada selestit (stronsiyum sülfat) halinde bulunur [22].

Doğada serbest halde bulunmayan stronsiyum yaygın olarak baryum ve kalsiyum elementleri ile beraber bir mineralleşme içinde bulunur. Bu iki element stronsiyuma kimyasal olarak çok benzer. Selestit kalker ve kumtaşlarını yoğun bir halde içeren kayalarda ve bunların oyuklarında birikim gösterir. Ayrıca buharlaşmanın yoğun görüldüğü deniz ortamı selestit mineralinin oluşmasında ılımlı bir ortam sağlar [23; 24]. Selestit minerali teorik olarak % 56,4 SrO ve % 43,6 SO₃ içerir. Sertliği 3-3,5 ve yoğunluğu 3,95-3,97 g/cm³tür ve selestit içerdği bileşiklere göre kırmızı, yeşil, sarı, açık sarı ve mavi gibi farklı renklerde olabilir. Kristaller masif taneli, tabakalı, yassı, prizmatik ve toprağımsı topluluklar halinde bulunabilir. Sıcak asitler veya bazik karbonat çözeltilerinde yavaş çözünür. Sudaki çözünürlüğü düşüktür (20°C' de 0,0132 g/100ml) [23]. Selestit, ticari olarak en önemli stronsiyum bileşiği ve stronsiyum teknolojisinin geliştirilmesi ve devam ettirilmesindeki temel hammaddedir [25].

2.1.1. Stronsiyanit (SrCO_3)

Stronsiyanit diğ er adıyla "stronsiyum karbonat" selestit mineraline göre daha yüksek oranda stronsiyum içermesine rağ men, daha az yatak oluşturması ve yapısında kalsiyum içermesi nedeniyle t kretimde ve endüstride selestite göre geri planda kalmaktadır [24, 26].

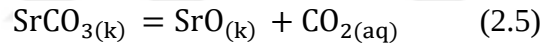
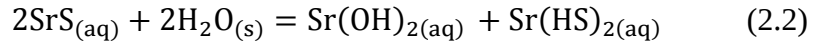
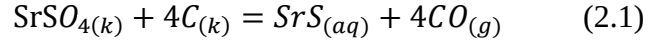
Stronsiyanit minerali selestit, barit ve kalsit ile beraber ya da karbonatlı kayaçların oyuklarında gelişim gösterir [12]. Saf stronsiyanit teorik olarak % 70,2 SrO ve % 29,8 CO_2 içerir. Ancak yapısı gereğı mutlaka bir miktar kalsiyum içermek durumundadır. Bu içerik mineralin toplam kütlesinin % 5'ine kadar olabilir [26]. Stronsiyanitin sertliğı 3,5 ve yoğ nluğı $3,75 \text{ g/cm}^3$ 'tür. i erdiğı bileşiklere göre gri, sarımsı veya yeşilimsi, toprak renkli ve kırmızı renkli olabilir. Stronsiyanit ışığı geçirir, saydam veya yarı saydamdır [12]. Stronsiyanit hidroklorik asitte     n r ve seyreltik sülfürik asit ile stronsiyum sülfata dönüşür. Asidik   zelti ile etkileştirildikten sonra alev deneyinde şiddetli kırmızı renk vererek ayırt edilir [23].

Stronsiyanit cevher halinde yani ham durumda hiçbir ekonomik değ re sahip değıl iken, selestitin liçi sonucunda oluşan stronsiyum karbonat diğ er stronsiyum bileşiklerinin sentezlenmesinde köprü görevi yapan bir fazdır. Stronsiyanit zenginleştirilmiş selestit cevherinden “iki farklı yöntemle” üretilir.

2.1.1.1. Siyah K l Yöntemiyle ile SrCO_3  retimi

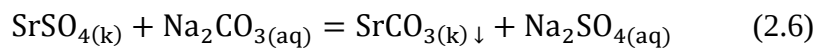
Bir diğ er adı kalsinasyon prosesi olan siyah k l yönteminde selestit cevheri  ğ t l p, elendikten sonra stokiyometrik orandaki kok kömürü ile karıştırılarak, döner fırının $600\text{--}700^\circ\text{C}$ deki yükleme bölgesi ile $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ deki boşaltma bölgesi arasına beslenir. Ardından karışım selestitteki oksijenin karbondioksit halinde uzaklaşması için 1100°C de ısıtılır. Böylelikle suda     nmeyen selestit suda     lebilir stronsiyum sülfüre (SrS) indirgenir. Stronsiyum sülfürün sıcak su liçinden sonra çözeltide stronsiyum hidroksit (Sr(OH)_2) ve stronsiyum hidrojen sülfür (Sr(HS)_2) halinde bulunan stronsiyum,   zeltiden CO_2 , sodyum karbonat ve çeşitli karbonat çözeltileri geçirilerek karbonat halinde   kt r l r. Çözelti filtrelenerek çökelek ile çözelti birbirinden ayrılır. Nihai  r n kurutulur, öğütülür ve satışa arz edilir

[18, 26, 27]. Talebe göre, ürün karbon varlığında 1400°C de ısıtılarak SrO'a dönüşür. Bu haliyle de piyasa sunulur [18]. Siyah kül prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [7].



2.1.1.2. Doğrudan Dönüşüm Yöntemi ile SrCO₃ Üretimi

Soda külü prosesinde, öğütülmüş selestit yıkanır ve cevherin bünyesindeki suyun büyük bir kısmı arıtma ile uzaklaştırılır. Bulamaç soda külü ile karıştırılır ve 1–3 saat arasında sıcak buharla muamele edilir. Reaksiyon sonucunda, stronsiyum karbonat ve sodyum sülfat oluşur. Suda çözünen sodyum sülfat, suda çözünmeyen stronsiyum karbonattan santrifüj yoluyla ayrılır. Soda külü prosesi daha basit olmasına rağmen, elde edilen ürün daha düşük tenörlü olduğu için daha az tercih edilir [27].



Her iki prosesin sonucunda farklı özelliklere sahip olan ürünler oluşur. Ürün olarak oluşan stronsiyum karbonatın saflığı kullanılan ham maddeye bağlıdır.

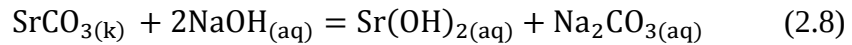
2.1.2. Stronsiyum Nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)

Stronsiyum nitrat, yoğunluğu $2,986 \text{ g/cm}^3$, erime sıcaklığı 570°C ve yüzey merkezli kübik kristal yapılı bir stronsiyum bileşiğidir. Katı stronsiyum nitrat $29,3^\circ\text{C}$ 'nin altında sulu çözeltisiyle denge halinde bulunur. Endüstriyel olarak stronsiyum nitrat, stronsiyum karbonatın nitrik asitte çözündürülmesiyle hazırlanır. Ürün olarak renksiz ve susuz stronsiyum nitrat halinde pazara sunulur [12].



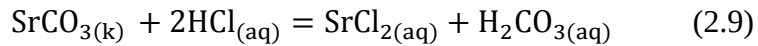
2.1.3. Stronsiyum Hidroksit ($\text{Sr}(\text{OH})_2$)

Bir stronsiyum ve iki hidroksil iyonundan oluşan kostik alkali bileşiği olan stronsiyum hidroksit anhidrit, monohidrat veya oktahidrat halinde bulunur. Yaklaşık olarak $3,625 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu stronsiyum hidroksit, bir stronsiyum tuzu ile güçlü bir bazın reaksiyonuyla oluşur. Elde edilen çözelti filtrelendikten sonra, filtre keki soğuk suyla yıkanır ve kurutulur. Stronsiyum hidroksit havadan karbon dioksit absorplayarak stronsiyum karbonata dönüşür. Stronsiyum hidroksidin 0°C ve 100°C 'de 100 mL sudaki çözünürlüğü sırasıyla $0,41 \text{ g}$ ve $21,83 \text{ g}$ 'dir. Asitlerde ve amonyum klorür çözeltilerinde iyi çözünürken, asetonda çözünmez. Cilt, göz ve solunduğunda solunum yollarını tahriş eder [28]. Stronsiyum hidroksit 540°C 'ye ısıtıldığında su kaybeder, 710°C 'de dehidrate olur ve 850°C 'de oksit haline dönüşür [29].



2.1.4. Stronsiyum Klorür (Sr(Cl)₂)

Stronsiyum klorür kübik kristal yapılı ve beyaz renkli toz halinde bir stronsiyum bileşigidir. Stronsiyum klorür kimyasal olarak susuz ve hegzahidrat halinde bulunur. Yoğunluğu 3,052 g/cm³ olan susuz stronsiyum klorürün çözünürlüğü 20°C’de 53,8 g/100 mL H₂O ve yoğunluğu 1,930 g/cm³ olan stronsiyum klorür hegzahidratın 0°C ve 40°C’deki çözünürlükleri sırasıyla 106 g/100 mL H₂O ve 206 g/100 mL H₂O’dur [29].



Stronsiyum klorür etanol ve asetonunda çok az çözünürken, amonyakta hiç çözünmez. Stronsiyum klorür, stronsiyum karbonat ile konsantre hidroklorik asidin reaksiyonu sonucunda oluşur ve jelatinimsi yapılı bir çökelek meydana gelir [29].

2.2. Stronsiyumun İzotopları

Stronsiyumun doğada dört kararlı izotopu vardır. Bu kararlı izotoplar ve doğada bulunma yüzdeleri sırasıyla ⁸⁴Sr (% 0,56), ⁸⁶Sr (% 9,86), ⁸⁷Sr (% 7,0) ve ⁸⁸Sr (% 82,58)’dir [30].

Stronsiyumun on altı tane de kararsız izotopu vardır. Bunlardan en önemlileri 28,78 yıllık yarı ömürlü ⁹⁰Sr ile 50,5 günlük yarı ömürlü ⁸⁹Sr’dur. Kemiklerde kalsiyum ile yer değiştirerek sağlık sorunlarına sebep olan ⁸⁹Sr kısa ömürlü yapay bir radyoaktif elementtir [30].

2.3. Stronsiyum Rezervleri

2.3.1. Dünya'da Durum

2.3.1.1. Meksika

Meksika gerek selestit gerekse stronsiyum karbonat açısından en önemli tedarikçi ülkelerin başında gelmektedir. Özellikle dünya'daki stronsiyum karbonat üreticileri hammadde olarak kullandıkları selestitin büyük bir çoğunluğunu Meksika'dan karşılamaktadır. Meksika'da 1987 yılında başlayan stronsiyum karbonat endüstrisi kısa bir zamanda muazzam bir yükselişe geçerek, Dünya toplam üretim kapasitesinin % 40'ını karşılar haline gelmiştir [31]. Meksika Dünya'nın en büyük selestit üreticisidir. Rezervleri 500 000 ton ile 3 milyon ton arasında olduğu tahmin edilen La Ilusion Mine, Coahuila'da bulunan maden ocağı 1990 yılından beri Minera La Roja SA tarafından işletilmekte olup, tesis flotasyon ile %95 SrSO_4 içeren selestit üretmektedir [31].

Meksika selestiti çoğunlukla yüksek tenörlüdür. Sadece elle ayırma ile bile en az %92'lik stronsiyum sülfat ve düşük baryum içeren selestit üretilmektedir. Kuzey Meksika'da hala keşfedilmeyi bekleyen uçsuz bucaksız selestit yataklarının olduğu tahmin edilmekle birlikte kapsamlı bir çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır [31].

Meksika'da bulunan Cia. Minera La Valenciana SA (CMV) 1984 yılında ABD'ne ait siyah kül metoduyla stronsiyum karbonat üreten tesisi kendi bünyesine katmıştır. Tesis yıllık 50.000 ton stronsiyum karbonat üretmektedir. Amerika Birleşik Devletleri sınırına yakın bir yerde bulunan ve 1991 yılında stronsiyum karbonat üretimine başlatan Reinos, Tamaulipas'taki şirketi Meksika'da bulunan bir diğer stronsiyum karbonat üretim tesisi olup, yıllık üretim kapasitesi 22,000 tondur. % 86'sı Kali-Chemie'ye ait Oxidos şirketi Monterrey yakınlarındaki zenginleştirme tesislerinde siyah kül yöntemi ile yıllık 15 000 ton stronsiyum karbonat üretmektedir [31].

2.3.1.2. İspanya

İspanya geleneksel olarak Dünya'nın en büyük selestit üreticilerinden biridir. İspanya Herederos De Aurelio Farjardo Vilches tarafından işletilen Montevi yataklarındaki selestiti elle ayıklama yöntemi ile %92'den daha fazla stronsiyum sülfat içerir hale zenginleştirmektedir. Rezervlerin en az 2 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. İspanya tesislerinde zenginleştirilen selestitin bir kısmı iç piyasada kullanılırken, geri kalanı ise Japonya ve Almanya'ya ihraç edilmektedir. Kali-Chemie Iberia SA tarafından işletilen Montevive yakınlarındaki Escuzar yatakları flotasyon ve ağır ortam zenginleştirilmesi ile %95 stronsiyum sülfat içerikli selesetite zenginleştirilmektedir. Bu tesiste üretilen konsantre selestit gemilerle Almanya ve Kore'ye ihraç edilmektedir. Granada yakınlarındaki Promotora de industria del Sur tarafından siyah kül yöntemi ile üretilen stronsiyum karbonatın yıllık miktarı 8000 tondan düşüktür. Diğer taraftan, aynı şirket tarafından üretilen stronsiyum nitratin yıllık üretim kapasitesi 3000 tondur [31].

2.3.1.3. İran

Dünya'nın en büyük selestit yataklarından biri, İran'nın Dasht-e-Kavir tuz çölünün kuzeybatısında bulunmaktadır. Söz konusu yataklar Cherkate Sahami Va Maadani Irani (Simiran)'ye bağlı yan kuruluş Iran Strontium Co. tarafından işletilmektedir. Yatakların ortalama stronsiyum sülfat tenörü %91 olmasına rağmen yüksek oranda kalsiyum ve baryum sülfat içeriğinden dolayı pazar payı yüksek bir cevher değildir. İran ürettiği cevherin çoğunu Rusya'ya ihraç etmektedir [31].

2.3.1.4. Arjantin

Ülkede bulunan selestit yatakları Mendoza'da Maria Del Carmen ve Don Luis ile Neuquen vilayetindeki Rayoso, Julio, Carro Partido ve Llao Llao madenleridir. Arjantin'deki selestit madenciliği Mendoza vilayetinde bulunan San Juan Mine'deki Argentine Madencilik Birliği tarafından yapılmaktadır. Üretilen Arjantin konsantre selestitleri Brezilya'ya ihraç edilmektedir [31].

2.3.1.5. Çin

Jiang Su Province'de bulunan yüksek tenörlü Nanjing yataklarındaki cevherin üretimi açık ocak işletmeciliği ile yapılmaktadır. Nanjing madenindeki cevher zenginleştirme tesisi yıllık 10 000 tonluk üretim kapasitesine sahiptir. Çinde üretilen selestitin çoğunluğu iç piyasada kullanılmaktadır. Diğer yandan, edinilen ithalat bilgilerine göre Çin'de stronsiyum kimyasal tesislerinin bulunduğu ama detaylı bir bilgiye ulaşılmadığı belirtilmiştir. Japonya Çin'den stronsiyum karbonat ithal etmektedir [31]. Dünya'nın en büyük stronsiyum karbonat üreticisi olan Çin'in en önemli pazarı Asya ve Avrupa'dır. 2012 yılından beri, Çin diğer büyük üretici ülkelere nazaran daha küçük ve daha düşük kaliteli rezervlere sahip olmasına rağmen, selestit pazarında kendine daha çok güvenen bir duruş sergilemektedir [32].

2.3.1.6. Fas

Fas'ta selestit cevheri halinde bulunan stronsiyum madeni Ülke'nin kuzeyindeki Kasr El Kebir havzasında bulunmaktadır. Maden CPC ve Kali-Chemie şirketlerin müşterek girişimi ile kurulan Mobar SA tesisinde zenginleştirilmektedir. Tesiste ham selestit ağır ortam ayırması ile %94 stronsiyum sülfat içeren konsantré selestit haline getirilmektedir [31].

2.3.1.7. Pakistan

Pakistan'da bulunan stronsiyum madenlerinin tamamı devlete aittir. Madenler devletin uygun gördüğü şirketler tarafından işletilmektedir. Ülkede Dawood Khail yakınlarında ve Karachi yakınlarında olmak üzere Dadu District of Sind vilayetindeki Tawakkal Mineral Exports firması tarafından işletilen iki aktif maden vardır. Madenlerdeki selestitin ortalama stronsiyum sülfat tenörü %94'tür fakat rezervleri hakkında tam bir bilgi bulunmamaktadır. Punjab vilayetinde bulunan bir diğer selestit rezervi 500.000 tondur [31].

Tablo 2.2'de 2010-2016 yılları arasında ülkelerin yıllara göre selestit üretim miktarları listelenmiştir. Tablodan anlaşılabacağı üzere İspanya, Meksika ve Çin selestit üretimi açısından lider durumda ve bu ülkeleri takiben Arjantin ve Fas gelmektedir.

Selestit üretiminin ülkelerin yıllık ekonomik koşullarına, global ekonomiye, teknolojik gelişimlere ve selestit pazarındaki arz-talep dalgalanmalarına göre değiştiği görülmektedir. İran ve Pakistan ise bu pazarın gerisinde kalarak, 2012 yılından itibaren üretimi durdurmuştur. Yine 2016 USGS raporlarına göre, Amerika Birleşik Devletleri en çok selestit ithal eden ülke konumundadır. Global anlamdaki selestit ithalatının 2010 yılından itibaren çarpıcı bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu aşırı tüketimin nedenlerinden birincisi, tüm stronsiyum bileşiklerinin selestitten üretilmesi ve ikincisi ise petrol ve doğal gaz arama ve araştırmalarında yapılan sondaj çalışmalarındaki yoğunluktan kaynaklanmaktadır. Global ekonomik şartlara göre, selestit tüketiminin sondaj çalışmalarının gidişatı doğrultusunda artacağı düşünülmektedir [32].

Tablo 2.2. Dünya'daki önemli selestit üreticileri ve ülke başına düşen üretim miktarı (ton/yıl) [32, 33, 34]

Yıl	İspanya	Meksika	Çin	Arjantin	Fas	İran	Pakistan
2010	83035	31429	700000	8512	2500	-	160
2011	97102	40669	700000	1056	2500	40000	-
2012	96888	46190	700000	5000	2500	20000	-
2013	90972	67778	700000	5000	2500	20000	-
2014	128077	64931	700000	5000	2500	20000	-
2015	90000	79000	180000	5000	-	-	-
2016	90000	56500	50000	5000	-	-	-
2017	90000	57000	50000	5000	-	-	-

2.3.2. Türkiye’de Durum

Türkiye’deki en önemli stronsiyum rezervleri, Sivas ili sınırları içerisinde yer almaktadır. Stronsiyum Türkiye’de bulunan 46 çeşit maden cinsi arasında zengin sınıfı içerisinde yer almaktadır. Rezervlerin tamamı selestit cevherinden oluşmaktadır. Ülkemiz’de tahminen 665 bin 082 ton stronsiyum rezervi olduğu ön görülmektedir [24]. Barit Maden A.Ş. Sivas’ın 29 km güneyinde bulunan Sivas Kangal karayolundaki selestit yatağını 1972’den beri işletmektedir. Sonraki araştırmalarda Sivas havzasında keşfettikleri pek çok stronsiyum yatağından bir kısmı rezerv ve tenör açısından önemli kabul edilmiştir [24]. Sivas ilindeki en önemli yataklar Ulaş, Kabalı, Budaklı, Demirci, Akçamescit, Tahtakeme ve Karayün ilçelerinde bulunmaktadır [3]. Sivas dışında Konya Ereğli ve Malatya’da yeni kaynaklar bulunmuş ancak Sivas’takilerin dışında ekonomik sayılabilecek bir yatak henüz saptanmamıştır [24]. Sivas ilinde bulunan önemli yataklar ve rezervleri Tablo 2.3’te verilmiştir.

Ülkemiz’deki stronsiyum madenciliği İstanbul ilinde bulunan Barit Maden A.Ş. tarafından yapılmaktadır. Şu anda Sivas Akkaya ilçesindeki selestit yatağı yakınında Barit Maden Türk A.Ş. ‘ine ait kırma ve zenginleştirme tesisleri vardır. Sivas tesisi, ISO 9001:2000 (Quality Management System), OHSAS 18001:99 (Occupational Health and Safety Management System) sertifikalarına sahip, Ülkemizin ilk madencilik ve işleme tesisidir. Bu tesiste açık ocak yöntemi ile çıkarılan cevher elle ayıklama, yıkama ve sallantılı masa yöntemi ile zenginleştirilerek konsantre halinde satış noktasına ulaştırılmaktadır [35]. Türkiye’de bulunan selestit cevherinin yıllara göre ton olarak üretim miktarı Tablo 2.4’te verilmiştir.

Tablo 2.3. Sivas ilinde bulunan önemli yataklar ve rezervleri [35]

Yatağın bulunduğu yer	Rezerv (m ³)			Tenör (SrSO ₄)	Yatağın durumu		Açıklamalar
	Görünür	Muhtemel	Mümkün		İşletim	Eski işletme	
Sivas-Ulaş-Akkaya	600,000	Yok	Yok	96-97		Var	Önemli bir kısmı işletilmiş
Sivas-Ulaş-Battalhöyüğü tepe	91,113	74,158	Yok	72,38-78,65	Var		
Sivas-Ulaş-Aşağıada köyü	Yok	100,000	Yok	94,00		Var	Önemli bir kısmı işletilmiş
Sivas-Ulaş-Ekincioğlu köyü	Yok	60,000	Yok	90,00		Var	Önemli bir kısmı işletilmiş
Sivas-Ulaş-Ayli köyü	Yok	14,000	Yok	92,00	Var		
Sivas-Ulaş-Ayli köyü-Tilki tepe	35,000	55,000	Yok	92,00		Var	Kısmen işletilmiş
Sivas-Ulaş-Kadık köyü	Yok	12,500	Yok	Yok		Var	Önemli bir kısmı işletilmiş
Sivas-Ulaş-Cerit köyü	Yok	5000	Yok	87,72	Var		

Sivas-Hafik-Kabalı köyü	12,500	26,660	Yok	54,27		Var		
Sivas-Hafik-Tavşanlı köyü	Yok	2,500	Yok	Yok		Var		
Sivas-Hafik-Ahmetuşağı	Yok	200,000	Yok	Yok	Var			
Sivas-Hafik-Tuzlagözüçatakaya	Yok	4000	Yok	Yok			Var	
Sivas-Zara-Yuva mezrası	Yok	2000	Yok	Yok			Var	
Sivas-Zara-Alişan ağılı	Yok	42,515	Yok	31,00		Var		
Sivas-Zara-Atkıran Ekinli	1449	3325	Yok	46,00		Var		
Sivas-Zara-Atkıran	Yok	4500	Yok	Yok			Var	
Sivas-Zara-Nasır	Yok	20,000	Yok	88,74			Var	
Sivas-Zara-Sandal	Yok	80,000	Yok	73,00		Var		
Sivas-Zara-Dipsizgöl	300,000	700,000	*	20,00-40,00			Var	Üretim planlanıyor
Sivas-Zara-Kırıkkilise	Yok	25,000	Yok	10,00			Var	

Görünür rezerv: Bir maden sahasında, yapılan çeşitli çalışmalar ile varlığı, sınırları ve tonajı kesin olarak üç boyutlu hesaplanmış maden rezervini temsil eder. Hata payı maksimum %20 kabul edilir.

Muhtemel rezerv:Sondaj ile 2 boyutu belirlenmiş, ancak henüz ileri derece etüt yapılmadığı için üçüncü boyutu çıkartılamamış, görünür rezerve oranla hata payı %20-50 arasında olan maden rezervidir.

Mümkün rezerv: %50-80 arası hata payında hesaplanan, sınırları ve boyutları belli olmayan ümitli rezerv alanlarındaki cevher potansiyelidir.

Tenör: Bir cevher veya konsantre içerisindeki metal miktarının toplam kütleye olan oranının yüzde olarak ifade edilmesidir.

Tablo 2.4. Türkiye'deki selestit cevherinin yıllara göre ton olarak üretim miktarı [34, 36, 37, 38, 39]

Yıl	Rezerv (ton/yıl)
2000	25.000
2001	25.000
2002	70.000
2003	70.000
2004	70.000
2005	70.000
2006	60.000
2007	9000
2008	5000
2009	-

Türkiye'de 1972 yılında başlayan stronsiyum madenciliği zamanla stronsiyum sülfatın zenginleştirilmesinden stronsiyum bileşiklerinin üretimine varan bir rota çizmiştir. Kullanım alanı tüplü televizyonlar olan stronsiyumun, bu tür teknolojinin yavaş yavaş bitmesi ile birlikte tüketim miktarı azalmış, buna bağlı olarak ta Dünya üretiminin talepten fazla olması nedeniyle, 2002-2006 yılları arasında yüksek üretim kapasiteleri ile çalışan Türkiye, 2007-2008 yıllarında üretimde düşüşe geçmiş ve 2009 yılı itibariyle üretimi tamamen durdurmuştur. Barit Maden Türk A. Ş. dışında Demar Group da, aynı bölgede başka sahada üretim yapmış ancak o da aynı sebepler nedeni ile stronsiyum üretimini durdurmuştur. Dünya'nın en büyük rezervlerinden birine sahip olan ülkemiz üretimde ham olarak işlenmeden satılan selestit nedeni ile rezerv miktarına oranla alt sıralarda bulunmakta ve günümüz itibariyle en yüksek üretimi gerçekleştiren ülkeler bazında İspanya, Meksika ve Çin'in ardından dördüncü sırada yer almaktadır. Belki de sahip olduğumuz rezervi, etkin olarak kullanmamız için cevher üretimi yanında aynı zamanda ülke içerisinde hammaddeyi kullanabilecek Ar-Ge ve tesis yatırımları yapmak doğru bir adım olacaktır. Dünya ölçeğinde büyük rezervlere sahip olduğumuz stronsiyum için ülkemiz'deki mühendis ve kaynakları tarafından özel çalışmalar yapılması ve yeni kullanım alanlarının oluşturulması gereklidir [40].

2.3.3. Stronsiyum Bileşiklerinin Endüstrideki Kullanım Alanları

Selestit cevherinin zenginleştirme işlemlerinden geçirilmesi sonucu üretilen stronsiyum bileşikleri endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmaktadır. Stronsiyum bileşikleri ilaç, piroteknik, elektronik, şeker, seramik, yağ, cam ve boya sanayisinde kullanım alanları bulmaktadır (Tablo 2.5).

Tablo 2.5. Stronsiyum bileşikleri ve kullanım alanları [7]

Kullanım alanı	Bileşik adı	Kimyasal yapı
Elektronik Cam Seramik Sanayi	Stronsiyum titanat	SrTiO_3
	Stronsiyum zirkonat	SrZrO_3
	Stronsiyum kromat	SrCrO_4
	Stronsiyum stannat	SrSnO_3
	Stronsiyum karbonat	SrCO_3
	Stronsiyum ferrit	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
	Stronsiyum bromür	SrBr_2
İlaç sanayi	Stronsiyum iyodür	SrI_2
	Stronsiyum asetat	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
	Stronsiyum laktat	$\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Stronsiyum salisilat	$\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Stronsiyum florür	SrF_2
Piroteknik	Stronsiyum klorat	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$
	Stronsiyum klorür	SrCl_2
	Stronsiyum nitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
	Stronsiyum perklorat	$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$
	Stronsiyum peroksit	SrO_2
	Stronsiyum okzalat	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Boya sanayi	Stronsiyum sülfür	SrS
	Stronsiyum kromat	SrCrO_4
Şeker sanayi	Stronsiyum hidroksit	$\text{Sr}(\text{OH})_2$
Yağ sanayi	Stronsiyum stearat	$\text{Sr}(\text{O}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35})_2$

2.3.3.1. Seramik Sanayi

Stronsiyum, seramik sanayisinde en çok ferrit halinde tüketilir. Stronsiyum ferritler kalıcı mıknatıslık olarak, yüksek termal ve elektriksel direnci yanında yüksek sıcaklık ve elektrik akımından etkilenmemesi ve birçok kimyasal ile reaksiyona girmemek gibi inert özelliklere sahiptir. Ferritler başlıca küçük doğru akım motorlarında (dc), otomotiv sanayinde, elektronik oyuncaklarda, fotokopi makinelerinde, dekoratif amaçlı mıknatıslı süs eşyalarında sıklıkla kullanılır [31]. Stronsiyum ferritler dışında,

stronsiyum zirkonat, titanat ve stannat elektrik malzemelerin yapımında ve stronsiyum titanat cam üretiminde kullanılır [26].

2.3.3.2. Piroteknik Sanayi

Stronsiyumun uygulama alanlarından biri de piroteknolojidir. Piroteknolojik açıdan kullanılabilecek en iyi stronsiyum bileşiklerinden birisi stronsiyum nitrattır. Bazı stronsiyum bileşikleri nem tutar özellikle olmasına rağmen, stronsiyum çok az nem tutar ve parlak kırmızı alev çıkararak yanmaktadır. Yaygın kullanılmasıyla beraber stronsiyum nitrat yanında stronsiyum karbonat, stronsiyum okzalat, stronsiyum sülfat ve stronsiyum kloratta piroteknolojik uygulamalarda kullanılan diğer stronsiyum bileşikleridir. Pirometalurjik cihazlar askeri ve askeri olmayan uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. İzli mühimmat, askeri işaret fişegi, deniz tehlike sinyali askeri alanda kullanılan pirometalurjik uygulamalar iken uyarı cihazları ve havai fişeklerde askeri olmayan pirometalurjik uygulamalardır. Stronsiyum fosfat ise floresans lambaların üretiminde kullanılır [31].

2.3.3.3. Elektrokimya Sanayi

Çinko kaplama sırasında ortamda safsızlık olarak bulunan kurşunu uzaklaştırmak için stronsiyum karbonat, çelik sanayinde stronsiyum klorür ve alüminyum kaplamada ise stronsiyum kromat kullanılır [26, 31].

2.3.3.4. Boya Sanayi

Boya sanayinde en çok kullanılan stronsiyum bileşiği boya yüzeye uygulandığında, yüzeyde korozyon inhibitörü olarak görev yapan stronsiyum kromattır. Stronsiyum kromat gemilerde ve uçak gövdelerinin boya-kaplama gibi yüzey işlemlerinde fosfor sarısı rengi, ısıya dayanımı ve toksisitesinin düşük olması nedeniyle tercih edilir. Stronsiyum sülfür ise boya sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılan bir diğer stronsiyum bileşiğidir [31].

Endüstride kullanılan stronsiyum bileşiklerinin diğer kullanım alanları arasında, stronsiyum hidroksit şeker endüstrisinde şeker üretiminin rafinasyon basamağında kullanılarak şeker ile çökelek oluşturur ve şekeri melastan ayırır [26, 31]. Stronsiyum klorür, diş macunlarında katkı malzemesi ve diş parlaticısı olarak kullanılır [26, 31]. Stronsiyum yağlarının ve sabunlarının üretimi sırasında stronsiyum hidrat kullanılır. Stronsiyum stearat gibi stronsiyum yağları viskozitelerinin yüksek olması, oksidasyonunun yüksek sıcaklıklara dirençli olması ve suda çözünmemeleri nedeniyle ağır sanayide endüstriyel fırınlarda tercih edilir [26, 31].

2.4. Stronsiyum Kromat (SrCrO_4) Üretimi Ve Üretim Teknolojisi

Stronsiyum kromat, endüstride en önemli krom (VI) bileşiklerinden biridir. Koyu sarı renkli, $\text{CrO}_4^{=}$ ve Sr^{+2} iyonlarından oluşan bir stronsiyum tuzudur. Stronsiyum kromatin molekül formülü SrCrO_4 'tır. Yanıcı değildir fakat hidrazinle ($\text{H}_2\text{NC}=\text{CNH}_2$) şiddetle patlayarak reaksiyona girer [13].

Tablo 2.6. Stronsiyum kromatin bazı fizikokimyasal özellikleri [13]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	203,61 g/mol
Fiziksel hali	Toz
Yoğunluk	3,895 g/cm ³
Çözünürlük	Soğuk suda çok az
	20 ⁰ C'de 1,2 g/L
	100 ⁰ C'de 30 g/L
	Amonyakta ve seyreltik asitlerde (HCl, HNO ₃ , CH ₃ COOH) iyi çözünür.

Stronsiyum kromat temelde bir krom (VI) tuzudur. Bundan dolayı, endüstride krom kaynağı olarak kromit cevheri (FeCr_2O_4) kullanılmaktadır. Kromit cevheri (FeCr_2O_4) yapısında +3 halde bulunan krom döner fırında kavrularak, oksitlenir ve +6 oksidasyon basamağına yükseltgenir. Kromit cevheri ve soda külü (Na_2CO_3) yüksek sıcaklıkta kalsinasyona uğrayarak, sodyum kromatı oluşturur. Ürün asitlendirme ve buharlaştırma aşamalarından geçirildikten sonra yan ürün sodyum sülfat birlikte ana ürün sodyum dikromat meydana gelir. Sodyum dikromat krom bazlı kimyasalların tamamına yakınının üretiminde temel bir bileşiktir. Cr^{+6} taşıyan

bileşikler doğada bulunmazlar fakat kromat üretim prosesi sırasında Cr^{+3} içeren bileşiklerden (FeCr_2O_4 gibi) üretilebilirler. Sodyum dikromat ya doğrudan ya da dolaylı olarak tüm krom bileşiklerinin üretiminde kullanılan başlangıç maddesidir. Üretilen sodyum kromat çoğunlukla sodyum dikromata dönüştürülür [13].

Sodyum dikromat, kromik asitle reaksiyona sokularak, potasyum dikromat veya amonyum dikromata dönüştürülür. Kristallendirilirse sodyum dikromat kristalleri oluşur. Kalsine edilirse, krom oksit veya krom hidrat meydana gelir [64]. Ticari stronsiyum kromat, genel itibariyle tanklarda bulunan kromat çözeltisine herhangi bir stronsiyum tuzunun ilave edilerek karıştırılması sonucu üretilmektedir. Kromik asidin stronsiyum hidroksitle çöktürülmesi ve stronsiyum klorürün sodyum kromatla çöktürülmesi de farklı üretim malzemeleridir. Çöktürme sonucu katı ve sıvı fazlar ayrılarak, katı faz kurutulur ve stronsiyum kromat hazırlanmış olur. Bir diğer stronsiyum kromat üretim prosesi, stronsiyum karbonatın sodyum dikromatla çöktürülmesidir [13].

Dünya'daki en önemli stronsiyum kromat üreticileri Fransa ve Avusturya'da, diğerleri ise Çin ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır [13]. Stronsiyum kromat inhibitör olarak organik kaplamalara demir, çinko ve alüminyuma korozyon etkiyi önlemesi için katılır [14, 15]. Fotoluminesans, sintilasyon (ışıldama), kataliz, foto iletken dielektrik malzemelerin yapımında, katı yağlama yağlarında, neme duyarlı algılayıcıların yapımında [16], sarı pigment olarak, optik ve fotokatalitik özellikli malzemelerin yapımında [17] kullanılmaktadır.

Fransa'daki en önemli stronsiyum kromat üretici firması, SİLOX holdinge bağlı Société Nouvelle des Couleurs Zinciques (SNCZ) firmasıdır [41]. Firma inşaat, otomotiv, endüstriyel alt yapı çalışmalarında ve roketlerde boya ve kaplamalarda kullanılmak üzere yüksek performanslı antikorozyon stronsiyum kromat pigmenti üretmektedir. SNCZ dünya çapında 70 ülkeye ithalat yapan lider firma konumundadır [42]. Fransa'daki bir diğer önemli tedarikçi şirket de Dsv Air & Sea Sas I462 ve Becker Industrie'dir [43].

Avusturya'daki en önemli stronsiyum kromat üreticisi bir Alman şirketi olan Habich GmbH'dir. Avuturya'nın Melk şehrinde bulunan şirket Kuzey Amerika, Güney Amerika, Ortadoğu, Afrika, Asya ve Avustralya'ya ithalat yapmaktadır [44]. Diğer önemli stronsiyum kromat tedarikçileri Belçika, Antwerp şehrinde bulunan Logwin Air + Ocean Belgiu, Almanya'da Basf Coatings GmbH, Çin'de Fairsky Industries Corporation Limited Company, Meksika'da Leschaco Mexicana SA De CV ve Amerika Birleşik Devletleri'nde Wolex Technologies'dir [43].

Dünya'nın önde gelen stronsiyum kromat tüketicileri Amerika Birleşik Devletlerinde bulunan Akzo Nobel Coatings Incorporation, Trans Western Chemicals Incorporation, Maroon Incorporation, Emo Trans Incorporation, Hanseatik Container Line Limited Company, Sherwin Williams, Basf Corporation, Lintech Incorporation, Jensen Souders Associates Incorporation şirketleridir [43].

2.5. Liç İşlemi

2.5.1. Genel Prensipler

Liç çözücü yardımıyla katı bir malzemenin bünyesindeki ekonomik olarak değerli madde/maddeleri çözelti ortamına alarak bunların kimyasal çözünürlük farklarından yararlanılarak seçimli olarak çözündürülmesini sağlayan bir kimyasal zenginleştirme işlemidir. Liç işleminde, liç edilecek katı malzeme ve çözücü olmak üzere iki bileşen bulunur [45].

Liç işleminin en yoğun uygulandığı alanların başında hidrometalurji olarak metal zenginleştirme endüstrisi gelmektedir. Liç sırasında çözücü porozitesi düşük olan mineral ya da cevher taneciklerinin yüzeyine doğrudan fiziksel olarak temas edemez. Ancak mineral ya da cevher taneciklerinin yüzeyine difüzlenir. Çözünme yüzeyde başlar ve zamanla yüzeyde yarıklar oluşarak, liç çözeltisi bu yarıklardan taneciğin içine doğru ilerler ve taneciğin merkezinde ürünler oluşur [45]. Uygulanan bir liç prosesinin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

- **İyi Çözünürlük**

Metalin cevherden yüksek verimle kazanılabilmesi için çözücüde tamamen çözünmesi gerekir. Eğer cevherdeki herhangi bir değerli metal çözücüde tamamen

çözünmemişse liç sonrasında metal kaybına ve liç veriminin düşmesine sebep olur [45].

- **Seçicilik**

Çözünme reaksiyonlarının seçiciliği liçi etkileyen ikinci faktördür. Tüm cevherler değerli metal/metal gruplarını içeren değerli mineraller yanında gang mineralleri de içerir ve bunlar liç prosesinde kullanılan çözücüyle istenmeyen ürünler (safsızlıklar) oluşturabilir. Bunun sonucunda ortamdaki safsızlıklar liç çözeltisinin saflığını ve çözeltiye alınan metal/metal gruplarının kazanımını olumsuz yönde etkiler. Bu yüzden kullanılan çözücünün değerli minerallere karşı seçici olması gerekir. Seçicilik çözücü tüketimini azaltır ve liç ürününün saflığını artırır. Örneğin gipsit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) minerali sodyum hidroksit ($NaOH$) çözeltisinde çözünürken hematit (Fe_2O_3) minerali çözünmez fakat sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi her iki minerali de çözer. Bu sodyum hidroksitin gipsit minerali için seçici olduğunu gösterir. Sülfürik asit çözeltisinin kullanılması durumunda ise çözelti her iki minerali de çözeceğinden, liç çözeltisi kirlenir ve demiri çözeltiden uzaklaştırmak zorlaşır [45].

- **Liç Malzemelerinin Fiyatı**

Tesisin kurulum ve işletim maliyeti liç prosesinde kullanılacak çözücü, ekipman v.b. gibi malzemelerin fiyatına ve prosesin çeşidine (hidrometalurjik, pirometalurjik) göre şekillenir [45].

- **Hızlılık**

Liç prosesinin kısa sürede tamamlanması tesis üretim kapasitesini artırırken, uzun süreli liç tesisin üretim kapasitesini azaltır [45]. Bir liç prosesinde kullanılan mineral MA ve hedef metal M olmak üzere, MA reaksiyon ortamında aşağıdaki gibi davranır:

$$[MA]_{katı} = [M^+]_{aq} + [A^-]_{aq} \quad (2.10)$$

Liç prosesinin yüksek verimle gerçekleşebilmesi için, seçilen liç reaktifinin söz konusu mineral için spesifik olması yani MA mineralini yüksek oranda çözmesi gerekir. Yüksek çözünürlük durumunda, MA mineralinin liç ortamındaki değişimi

artar ancak Le Chatelier prensibine göre, denge bu etkiyi azaltacak yönde davranarak sağa kayar. Bu durumda, liç çözeltisindeki M_{aq}^{+} iyonunun derişimi ve dolayısıyla çözünürlüğü artmış olur. Liç hızı artarken, çözünme işleminin süresi kısılır [45].

Liçte katı olarak biyolojik bir malzeme kullanılıyor ise, malzeme hücreli bir yapıya sahip olacağından çözeltiye alınmak istenen kısım hücreye hapsedilmiş olur. Biyolojik sistemlerde liç, çözücünün hücreye difüzyonuna karşı hücre direnç göstereceği için yavaştır. Bu durumda biyolojik malzemeler şerit dilimler haline getirilerek işleme dahil edilir ve çözücünün dilim taneciklere difüzyonu hızlanarak, liç hızı artar [45].

Liç prosesi gıda endüstrisi, ilaç endüstrisi gibi organik ve inorganik malzemelerin kullanıldığı her alanda uygulanabilirliği ile karşımıza çıkmaktadır. Şekerin şeker kamışından sıcak su ile ayrılması; yer fıstığı, soya fasülyesi, ayçiçek ve pamuk çekirdeklerinden yağ eldesi; ilaç endüstrisinde bitkilerin kök, gövde ve yapraklarının özütlenmesi liç prosesine örnek olarak verilebilir [45].

2.5.2. Liç Hızını Etkileyen Faktörler

2.5.2.1. Tane Boyutu

Tane boyutu liç hızını önemli ölçüde etkiler. Tane boyutu küçüldükçe katı-sıvı temas yüzeyi büyür. Sıvının katı taneciklerle etkileşimi artar. Liç hızlanır. Ancak büyük boyutlu parçacıklarda çözücünün katı taneciklere difüzyonu oldukça zorlaşır. Çok ince taneli cevher kullanıldığında da, liç işlemi olumsuz yönde etkilenir. Değerli ve gang minerallerin taneciklerin birbirinden ve çözeltiden ayrılması ve havuzlarda atık birikimi düzgün bir şekilde gerçekleşmez. Bu nedenle, tesislerde çok küçük taneye öğütülmüş cevherle çalışılmaktan kaçınılır. Cevheri liçe hazırlamak için kırma, öğütme gibi tanecik boyutunu küçültecek veya çok ince taneli malzemelerde pelletleme yaparak tane boyutunu büyütmecek ön işlemler uygulamak gerekir [45].

2.5.2.2. Çözücü

Liç prosesinde kullanılan çözücünün mineral ya da cevher için seçici olması gerekir. Çözücü katı ile reaksiyona girecek derecede akışkan ve kimyasal olarak

yüksek saflıkta olmalıdır. Bunlara ilaveten, çözücü ucuz olmalı, kolay tedarik edilebilmeli, zehirsiz olmalıdır [45].

2.5.2.3. Sıcaklık

Çoğu durumda sıcaklığın artması cevherin çözünürlüğünü arttıran çok önemli bir dinamiktir. Liçin temelinde difüzyon rol oynadığı için sıcaklık artışının difüzyon katsayısını arttırdığı ve liçi hızlandırması beklenir [45].

2.5.2.4. Karıştırma Hızı

Çözeltinin karıştırılması, çözücü ile katı taneciklerinin temas olasılığını arttırdığı için liç hızına önemli bir katkı yapar. Çok yüksek karıştırma hızlarında ise süspansiyonda girdap oluşur. Bu durumda liç verim düşer [45].

2.5.3. Liç Yöntemleri

2.5.3.1. Yerinde Liç

Yerinde liç, maden yatağında cevher gövdesine açılacak bir sondaj kuyusu ile başlatılır. Delik açma işlemi için patlayıcılar ya da hidrolik çatlatıcı yöntemler de kullanılabilir. Maden yatağı içine açılan deliklere yüzeyden verilen kimyasal sıvılar, başka bir kuyudan yeryüzüne çekilir ve bu sıvılar yardımıyla çözülmüş olan cevher yeryüzüne çıkartılmış olur. Çözelti, gözenek ve çatlakları dolaşarak sistem içinde temas ettiği cevheri çözerek bünyesine katar. Yatağın alt seviyelerinde biriken bu çözelti de yeryüzüne basılarak, yeryüzündeki tesislerde zenginleştirme işlemine tabi tutulmaya devam edilir. Tenördeki azalmaya karşılık tonajdaki artış ve bunun bir sonucu olarak ortaya çıkan düşük tenörlü büyük rezervler, klasik madencilik yöntemleri ile ekonomik olarak değerlendirilemez. Bu tür yatakların değerlendirilmesinde toplam net kar ve yatırımın geri dönüşü bakımından en uygun yöntemlerden biri, yerinde liç uygulaması olmaktadır [46]. Yerinde liç yönteminin uygulama kriterlerinden birincisi, cevher yatağının geçirgen olmayan tabakayla çevrelenmiş olmasıdır. Çünkü geçirgen tabakayla çevrili bir cevher yatağında yerinde liç yöntemi uygulanırsa çözücü reaktif bu geçirgen tabakadan sızabilir ve bu durumda önemli sonuçlar doğurabilir. Bu sonuçlardan bir tanesi, çözücü reaktifin tüketiminin

yüksek olması sonucu reaktif maliyetinin artması, ikincisi ise geçirgen tabakadan sızan reaktifin yer altı sularına karışması sonucu oluşacak çevresel problemlerdir [46].

Yerinde liç yönteminin uygulama kriterlerinden ikincisi de cevherin liç çözeltisini geçirme durumudur. Eğer cevher, reaktif geçiremeyecek durumda ise cevhere ulaşıp onu çözemez. Yerinde liç, altın, gümüş, uranyum, okside bakır, trona, tuz vb. sınırlı sayıda ve genellikle de klasik yöntemlerle ekonomik olarak kazanılamayan düşük tenörlü yataklara uygulanmaktadır [46]. Yerinde liç işlemi yağmurlama ve enjeksiyon yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır. Yağmurlama yöntemi yüzeye yakın cevherlere yüzeyden liç çözeltisi verilerek gerçekleştirilir. Verilen liç çözeltisi ile açılan üretim (toplama) kuyularından cevherler, yüklü liç çözeltisi bünyesinde elde edilir. Kuyulardan elde edilen yüklü çözelti yeryüzündeki zenginleştirme tesislerine beslenerek zenginleştirme işlemine tabi tutulur [46].

Enjeksiyon yönteminde ise genellikle yüzeye yakın olmayan, derin cevherlere uygulanır. Öncelikle cevher yatağına enjeksiyon kuyuları ve üretim (toplama) kuyuları açılır. Enjeksiyon kuyularından çözücü reaktif verilerek, üretim kuyularından yüklü liç çözeltisi yüzeye çekilir. Kuyulardan elde edilen yüklü çözelti yeryüzündeki zenginleştirme tesisine beslenerek zenginleştirme işlemine devam edilir [46].

Her iki yöntemde de zenginleştirme tesislerine gelen yüklü çözelti, sementasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Yani yüklü liç çözeltisi içindeki sıvı faz farklı yöntemlerle katı faza alınır. Sıyrılmış çözelti ise liç çözeltisi hazırlama tankına gönderilerek yağmurlama yönteminde yağmurlama sistemine, enjeksiyon sisteminde ise enjeksiyon kuyularına geri beslenir [46].

2.5.3.2. Yığın Liçi

Yığın liçi, yapay geçirimsiz bir zemin üzerindeki malzemeye çözücü gönderilerek kazanılmak istenen bileşenin, seçimli olarak çözeltiye alınması işlemidir. Bu işlem, hazırlıklı yığın liçi ve doğrudan yığın liçi olmak üzere başlıca iki biçimde uygulanmaktadır. Yığın liçi uygulamalarının önemi, alışlagelmiş yöntemlerle

değerlendirilemeyen düşük tenörlü cevher ve artıkların ekonomik olarak değerlendirilebilmesine olanak vermesidir. Bu uygulamalar, özellikle alışlagelmiş yöntemlerle üretim yapılan tesislere oldukça uzak mesafelerdeki, düşük tenörlü ve küçük rezervli yatakların değerlendirilmesinde her geçen gün artan bir önem kazanmaktadır. Bunun yanında, çoğu kez yüksek tenörlü ve küçük rezervli yataklar için de uygulamalar yapılmaktadır. Halen, özellikle altın ve gümüş, bakır ve uranyum cevherleri olmak üzere bu konudaki araştırma ve uygulamalar başarıyla sürdürülmektedir [46].

Yığın liçi uygulaması için önce liç işleminin yapılacağı alan hazırlanır. Bu alan genellikle maden sahalarına yakın bölgelerde hazırlanırken, önce geçirimsiz bir zemin oluşturulmaktadır. Zemin geçirimli olursa, liç çözeltisi cevhere temas etmeden liç alanından uzaklaşır. Cevher, ocaktan liç yapılacak alana taşınır. Genellikle -15 cm boyutunda ufaltılmış cevher, geçirimsiz tabakanın üstüne yığılır ve üst kısmı düzleştirilir. Kaçak çözeltilerin engellenmesi ve liç çözeltisinin değerli metalle teması için bu yığınların üzerine drenaj kanalları açılır. Çözücü, pompalar yardımıyla yığının üst kısmına sulama veya yağmurlama biçiminde verilir ve drenaj yoluyla toplanan çözelti yine pompalar yardımıyla yığının üzerine tekrar beslenir [46]. Liç alanına yığılan cevherin tane boyut aralığı geniş ve cevher yığıldığı alanda homojen değil ise yığına beslenen liç çözeltisi iri tanelerin aralarında ki boşluklardan akarak yığını terk eder. Liç çözeltisi yığının tamamına temas etmemiş yani “kısa devre” yapmış olur. Bu durumu engellemek içinde aglomerasyon işlemi uygulanmaktadır [46].

Yığın liçi uygulamalarından iyi sonuç alınabilmesi için, üzerinde işlem yapılacak cevher, kullanılacak çözücü ve diğer reaktifler, yığının hazırlanması vb. başta olmak üzere çok çeşitli etkenlerin göz önüne alınması gereklidir [46].

Yığın liçi uygulamalarında cevherin mineral yapısı da çok önemli olup çözeltiye alınacak mineralin kolay çözünür olması tercih edilmektedir. Çözünmeyi kolaylaştırmak için yığın hazırlama öncesi cevherin tane boyunu küçültmek gerekebilir. Tane büyüklüğünü, cevherin yapısına bağlı olmakla birlikte genellikle 1 cm’e indirmek çoğu kez yeterli olmaktadır. En önemli şartlardan birisi ortamda kil bulunmamasıdır. Cevherin kendisinin ince taneli olması durumunda ise topaklandırma işlemi ile tanelerin iri boyutlu hale getirilmesi yoluna gidilmektedir [46].

2.5.3.3. Süzülme Liçi

Süzülme liçi işlemi, cevher tane boyutunun çözelti dolaşımını etkilemeyecek kadar iri olması durumunda uygulanmaktadır. Bunun için, tane boyut aralığının 9-12,5 mm arasında olması istenmektedir. Süzülme liçi işlemi, cevherin tanklara doldurulduktan sonra çözücü ile temasa geçirilmesiyle başlar. Çözücü ya tankın altından verilerek, çözelti üstten taşma halinde alınır ya da üstten verilerek çözelti alttan alınır. İşlem, seri devre halinde uygulanmaktadır. Ters akım prensibine göre çalışır. İlk çözücü genellikle seyreltiktir veya metali alınmış artık çözeltilisidir. Son çözücü ise liçin tam gerçekleşmesi için yüksek derişimlidir [46]. Liç işlemi sonunda tanklardaki cevher su ile yıkanır ve taneler arasındaki çözelti alınır. İşlem sırasında koyulaştırıcı ve filtre kullanılmaz. Yalancı taban, filtre görevi görür. Liç süresi yaklaşık 24 saattir. Genellikle altın, bakır, uranyum ve kalsin (ZnO) için kullanılır. Reaktif tüketimi oldukça düşüktür ve metal derişimi yüksek çözeltiler elde edilir. Süzülme liçinde kullanılan tanklar genellikle betondan yapılmakta, tankların içi korozyonu önlemek için asfalt, kauçuk ve kurşun gibi malzemeler ile kaplanmaktadır [46].

2.5.3.4. Karıştırma/Tank Liçi

Karıştırma/tank liçi yüksek tenörlü cevherlere ve konsantrelere uygulanmaktadır. Cevherin liç öncesi -0,5 mm boyutuna ufaltılmış olması gerekmektedir. Katı tanelerin çökmesini engellemek, liç çözeltilisinin değerli metalle temasını arttırmak, ortamdaki iyon transferini ve ortama gaz transferini kolaylaştırmak için karıştırma yapılmaktadır. Metalin tamamına yakını yaklaşık 1 - 10 saat arasında çözeltiye alınabildiği için çok tercih edilen bir yöntemdir. Tank liçi işlemleri normal basınçta yapılan liç ve yüksek basınçta yapılan liç olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir [46].

2.5.3.5. Yüksek Basınç Liçi

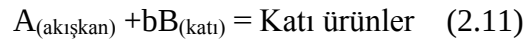
Yüksek basınç liçinde ocaktan çıkarılan cevher, kırıcı ve elek düzeneği ile yaklaşık 5 cm boyutuna kadar kırılır. Kırılmış cevher, mikrometre boyutunda değirmende öğütülür. Süspansiyon halinde bir pompa ile otoklav olarak adlandırılan

büyük tanklara beslenir. Otoklavda yüksek sıcaklıkta (250°C) ve yüksek basınç altında (40 bar) çözücü ile etkileşen cevher bulamaç haline gelir. Bulamaç otoklavdan, ayrı bir tesisteki açık tanklara alınır. Ve bulamaçtaki değerli metali kazanmak için çeşitli kimyasal işlemler uygulanır. Değerli metal kazanıldıktan sonra, bulamaç atık tesislerine gönderilir. Bu yöntemin uygulandığı tesislerin ilk yatırım maliyeti 3 milyar doları bulabilmektedir ve bu tür tesislerin yüksek sıcaklık ve basınç nedeniyle çok yüksek enerji tüketimi vardır. Kısa cevher işleme süresi, yüksek verim (>%90) ve cevherdeki kil oranının işlemleri olumsuz yönde etkilememesi yüksek basınç liçinin avantajları arasında yer almaktadır [46].

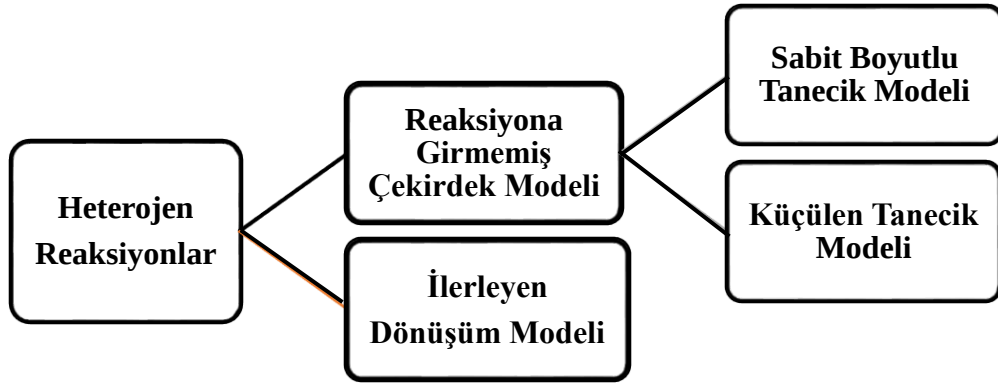
2.6. Liç Kinetiği

Katı-akışkan reaksiyonları, heterojen reaksiyonların bir sınıfını temsil etmektedir. Akışkan olarak nitelendirilen sıvı veya gaz katı bir reaktant ile kimyasal reaksiyona girdiği zaman farklı ürün veya ürün karışımları meydana gelmektedir [47].

Genel olarak akışkan-katı arasındaki reaksiyonlar ve oluşan ürün/ürünlerin özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir [47].



Reaksiyona girecek olan katı tanecik büyük oranda safsızlık içerdiği zaman reaksiyon sonunda, taneciğin etrafında oluşan sert kül ve/veya ürün tabakası taneciğin boyutunun değişmesine engel olur. Saf katı kullanıldığında zaman veya taneciğin etrafında kırılğan bir ürün tabakası oluştuğu zaman reaksiyon sonunda tanecik büzülerek küçülür ve zamanla yok olur [47]. Heterojen reaksiyonlarda farklı geometrik şekilli taneciklerin zaman-dönüşüm ifadeleri Tablo 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Heterojen reaksiyonların sınıflandırılması [47].

Tablo 2.7. Heterojen reaksiyonlarda farklı geometrik şekilli taneciklerin zaman-dönüşüm ifadeleri [47].

		Akışkan film boyunca difüzyon	Kül/ ürün tabaka boyunca difüzyon	Kimyasal reaksiyon
Sabit boyutlu tanecikler için çekirdek modeli	Plaka tanecik	$kt = X_B$	$kt = X_B^2$	$kt = X_B$
		$k = \frac{bk_f C_a}{p_B L}$	$kt = \frac{2bD_e C_a}{p_B L^2}$	$kt = \frac{bk_c C_a}{p_B L}$
	Silindir tanecik	$kt = X_B$	$kt = X_B + (1 - X_B) \cdot \ln(1 - X_B)$	$kt = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$
		$k = \frac{2bk_f C_a}{p_B R}$	$k = \frac{4bD_e C_a}{p_B R^2}$	$k = \frac{bk_c C_a}{p_B R}$
	Küresel tanecik	$kt = X_B$	$kt = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	$kt = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
		$k = \frac{3bk_f C_a}{p_B R}$	$k = \frac{6bD_e C_a}{p_B R^2}$	$k = \frac{bk_c C_a}{p_B R}$
Küçülen tanecikler için büzülen çekirdek modeli	Küçük tanecik	$kt = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$	-	$kt = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
		$k = \frac{2bD_e C_a}{p_B R^2}$	-	$k = \frac{bk_c C_a}{p_B R}$
	Büyük tanecik	$kt = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$	-	$kt = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
		$k = \frac{C_a}{R^{3/2}}$	-	$k = \frac{bk_c C_a}{p_B R}$

2.6.1. İlerleyen Dönüşüm Modeli

Akışkan katının içine doğru difüzlenererek, katının her noktasında reaksiyona girer. Akışkanın katı parçacıkların her noktasındaki hızları birbirinden farklıdır. Reaksiyon katı parçacıkların merkezine doğru durmadan devam eder ve katı reaktantın ürüne dönüşümü sağlanır. İlerleyen dönüşüm modelinde, katı parçacıklar küreseldir. Reaksiyon akışkan reaktana göre II. dereceden ve katı reaktana göre sıfırıncı derecedendir. Bu yüzden reaksiyon hızı katı reaktanın derişimine bağı değildir [47].

2.6.2. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli

Taneciğin geometrisi küresel olarak kabul edilir. Tane-akışkan arasındaki reaksiyon ilerledikçe, reaksiyona girmemiş çekirdek küçölür ve bu sırada çekirdeğin etrafında kül tabakası meydana gelir. Akışkan tabakası ile çekirdek arasındaki kalınlık artar. Kimyasal reaksiyon çekirdek üzerindeki aktif bölgelerde meydana gelir. Tam dönüşümün sağlandığı durumda dahi, katının merkezinde daima reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin bulunacağı kabul edilir. Büzölün çekirdek modeli sabit boyutlu tanecikler ve küçölün tanecikler için ayrı ayrı değeriendirilir [47].

2.6.2.1. Sabit Boyutlu Tanecik Modeli

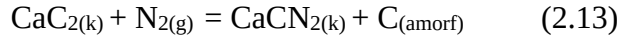
İlk defa 1955 - 1961 yılları arasında Yagi ve Kunii tarafından geliştirilen bu model beş basamaktan oluşan bir reaksiyon zincirine sahiptir.

1. Basamak: Akışkanın film tabakasından katı tanecik yüzeyine difüzlenermesi.
2. Basamak: Akışkanın tanecik yüzeyinden reaksiyon yüzeyine difüzlenermesi.
3. Basamak: Reaksiyon yüzeyinde kimyasal reaksiyonunun gerçekleşmesi.
4. Basamak: Oluşan ürün / ürünlerin kül filmine difüzlenermesi.
5. Basamak: Oluşan ürün / ürünlerin kül filminden akışkan ortama difüzlenermesi.

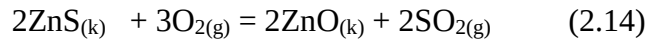
Söz konusu basamakların her biri reaksiyon sırasında bir direnç uygular. Mevcut basamakların hepsi aynı anda gerçekleşmeyebilir. Örneğin gaz ürün oluşmamışsa 4. ve 5. basamakların reaksiyon üzerinde direnç etkisi yoktur. Genellikle beş basamak arasında en yüksek direnci gösteren basamak hız kontrol edici olarak

davranır. Bu noktada, büzülen tanecik modeli katı taneciğin geometrik şekline (küresel, plaka ve silindir) ve hız kontrol edici basamağın türüne (akışkan filminden difüzyon, kimyasal reaksiyon ve kül / ürün filminden difüzyon) bağlı olarak farklı formülasyonlarda ifade edilir [47]. Endüstride boyutu sabit kalan taneciklere ilişkin reaksiyonlar şöyle sıralanabilir:

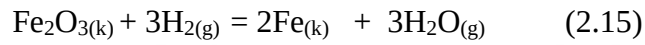
- Kalsiyum karbürün nitrojenasyonu sonucunda kalsiyum siyanadın oluşması.



- Metal sülfürlerden metal oksitlerin eldesi.



- Metal oksitlerden metallerin eldesi.



- Koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanması [47].

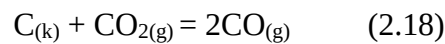
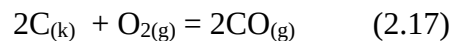
2.6.2.2. Küçülen Tanecik Modeli

Küçülen taneciklere ilişkin büzülen çekirdek modelinde kül filmi oluşmaz. Reaksiyona girmemiş çekirdek zamanla kaybolma noktasına kadar küçülür. Tanecik ile onu çevreleyen akışkan arasında birbirini izleyen üç basamak meydana gelir.

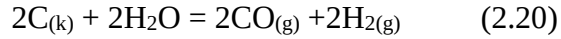
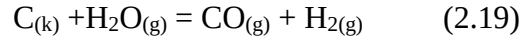
1. Basamak: Akışkanın film tabakasından katı tanecik yüzeyine difüzlenmesi.
2. Basamak: Reaksiyon yüzeyinde kimyasal reaksiyonunun gerçekleşmesi.
3. Basamak: Oluşan ürün/ürünlerin reaksiyon yüzeyinden akışkan filmine , oradan akışkan yığına difüzyonu.

Büzülen çekirdek etrafında kül filmi oluşmadığı için, kül filmi hız üzerinde bir direnç oluşturmaz. Akışkan film boyunca difüzyon ve kimyasal reaksiyon olmak üzere iki direnç söz konusu olur [47]. Endüstride küçülen tanecik modeline uyan reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

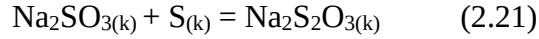
- Karbon monoksit ve karbon dioksit gazlarının eldesi.



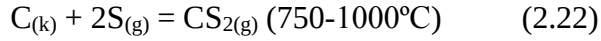
- Su gazının eldesi.



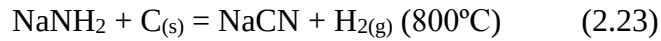
- Sodyum sülfid ve sülfürden sodyum tiyosülfat üretimi.



- Elementlerden karbon disülfür üretimi.



- Sodyum amidden sodyum siyanad üretimi [47].



Her geçen gün azalan rezervlerle birlikte düşük ve yüksek tenörlü cevherlerin kullanıldığı liç yöntemlerinin çeşitliliği artmaktadır. Bu sayede, liç işleminin günümüz teknolojisinin geldiği boyut açısından önemli bir zenginleştirme yöntemi olduğu ortaya çıkmıştır. Bu noktadan hareketle, liç yönteminin zenginleştirilmiş selestit cevherine uygulandığı pek çok çalışma mevcuttur. Literatürde farklı çözgenlerin kullanıldığı selestit cevheri ile yapılan liç çalışmaları bulunmaktadır. Diğer taraftan, farklı yöntemlerle üretilen stronsiyum kromata ilişkin ise az sayıda çalışma mevcuttur.

Iwai ve Toguri (1989), Kanada'ya ait % 97,34 oranında stronsiyum sülfat içeren zenginleştirilmiş selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğünü doğrudan dönüşüm prosesiyle incelemiştir. Bu çalışmada, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, sıcaklık, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve sodyum karbonat derişiminin etkilerinin araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, yüksek oranda çözünme verimi elde edilmiştir ve liç prosesinin kinetik modellemesi yapılmıştır. Çalışmada, cevherin sulu ortamdaki çözünme kinetiğinin küçülen çekirdek modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Hız belirleme noktasında ise iki basamak tespit edilmiştir. Reaksiyonun başlangıcında liç, kimyasal reaksiyon kontrollü olup aktivasyon enerjisi 71,5 kJ/mol'dür. Reaksiyonun ilerleyen aşamasında ise tabaka boyunca difüzyon kontrollü olup aktivasyon enerjisi 64,1 kJ/mol olarak belirlenmiştir [48].

Carrillo ve ark. (1995), reaktör olarak Pachuca tankının, sodyum karbonat çözeltileri ile liçinde Coahuila (Meksika)'dan temin ettikleri, zenginleştirilmiş selestit

cevherinin uygunluğunu araştırmışlardır. Bu çalışmada, sıcaklık, besleme miktarı, sodyum karbonat derişimi, tankta kullanılan t    n tank hacmine oranı ve tanka hava akış hızı parametreleri çalışılmıştır.   alışmalar sonucunda, tankın li e uygun olduğu ve cevherin liçinin sıcaklık, sodyum karbonat derişimi, tanka verilen hava akış hızının ve tankta kullanılan t    n tank hacmine oranının artması ile arttığını, tane boyutunun ve besleme miktarının artmasıyla azaldığını rapor etmişlerdir [49].

Castillejos ve ark. (1996), Coahuila (Meksika)'dan temin ettikleri % 76,43 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asitle liçinden sonra, % 97,85'e çıkarmışlardır. Ardından yıkanmış selestit sodyum karbonat     ltileriyle doğrudan dönüşüm prosesiyle li e tabi tutulmuştur. Li  kapsamında, sıcaklık, sodyum karbonat ve sodyum sülfat derişimi,     lti pH'ı ve katı/sıvı oranı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda, li  hızının sıcaklık ve sodyum karbonat derişiminin artması ile arttığı, pH, katı/sıvı oranı, ve sodyum sülfatın yüksek derişimlerinde azaldığı g  r  lm  ştur. Li  prosesinin hız belirleyici basamağının ürün tabaka boyunca difüzyon olduğu ve aktivasyon enerjisinin 70,05 kJ/mol olarak hesaplandığı rapor edilmiştir [50].

Erdemoğlu ve Canbazoğlu (1996), İstanbul Barit Maden Anonim şirketin'den temin ettikleri Sivas iline (Türkiye) ait % 95,50 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherine siyah k  l yöntemini uygulamışlardır. Bu yöntemde, sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı, sodyum karbonat derişimi, CO_2 miktarı, CO_2 geçirme süresi ve oksijen miktarı gibi parametreleri incelemişlerdir. Deneyler sonucunda, kolondaki selestitin ısıtılmasıyla açığa çıkan stronsiyum sülfürün sıcak su liçinden oluşan stronsiyum hidrokside karbonatlaştırıcı ajan olarak ayrı ayrı sodyum karbonat, CO_2 ve $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ verilmiştir. Proses sonucunda, stronsiyum hidroksit sodyum karbonat ile karbonatlaştırıldığında çökmenin hızlı, karbonat formunda stronsiyum kazanma veriminin yüksek fakat oluşan stronsiyum karbonatın düşük saflıkta olduğu, CO_2 kullanıldığında çökmenin nispeten daha yavaş ve oluşan stronsiyum karbonatın daha yüksek saflıkta olduğu, O_2 ve CO_2 birlikte kullanıldığında ise stronsiyum karbonat kazanma veriminin arttığı, karbonatlaştırma süresinin kısaldığı ve ürünün saflığının arttığı rapor edilmiştir [51].

Chen ve Zhu (2000), Lanping ilçesindeki (Çin, Yünnan) maden ocağından temin ettikleri % 74,46 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherini kullanarak siyah kül yöntemiyle SrCO_3 üretmişlerdir. Öncelikle cevheri seyreltik HCl ile liç ederek SrCl_2 'e dönüştürmüşler ve ardından karbonatlaştırıcı olarak amonyum karbonat ilave ederek SrCO_3 üretmişlerdir [52].

Owusu ve Litz (2000), siyah kül prosesiyle CO_2 ajanı kullanılarak, Meksika'ya ait % 94 SrSO_4 tenörlü selestit cevherinden stronsiyum karbonat üretmişlerdir. Hem kesikli hem de sürekli sistemin kullanıldığı proseste karbonat olarak çökme verimi yüksek iken, sürekli sistemde reaksiyon süresinin daha uzun olması kristallerin olgunlaşmasına imkan verdiği ancak CO_2 sarfiyatının yüksek olduğu gözlenmiştir. Kesikli sistemde ise reaksiyon süresi kısaldığından, kristallerin oluşması ve olgunlaşması için sürenin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, sürekli sistemde artan reaksiyon süresinin elde edilen ürünün kalitesini olumlu yönde etkilediği rapor edilmiştir [53].

Doğan ve ark. (2004) tarafından İstanbul Barit Maden A. Ş. 'den temin edilen Sivas iline (Türkiye) ait % 95–96 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevheri H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl karışımı ile yıkanarak içeriğindeki demir, kalsiyum ve alüminyum gibi safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Selestit cevheri, doğrudan dönüşüm metodu kullanılarak, sodyum karbonat çözeltilerinde SrCO_3 'a dönüştürülmüştür [8].

Suarez–Orduna ve ark. (2004), yüksek basınç ve sıcaklık altında, Coahuila (Meksika) ait % 96,8 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherinden plakalar (10 mm genişlik ve 3 mm kalınlık) hazırlayarak, Na_2CO_3 çözeltileri ile liç işlemi sonrasında SrCO_3 üretmişlerdir. Çalışma bitiminde SrCO_3 ürün kristallerinin dönüşüm boyunca yönelimlerinin ve şekillerinin değişmediği tespit edilmiştir. Deneysel süreçte, $\text{CO}_3^{=}/\text{SO}_4^{=}$ oranı ve reaksiyon süresinin etkileri araştırılmıştır. Tam dönüşüm, $\text{CO}_3^{=}/\text{SO}_4^{=}$ oranının artmasıyla gerçekleşmiş fakat işlem süresinde artmıştır [54].

Suarez–Orduna ve ark. (2004), bu çalışmada da yüksek basınç ve sıcaklık altında Coahuila (Meksika) ait %90 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherinden hazırladıkları plakalarla (10 mm genişlik ve 3 mm kalınlık) NaF çözeltileri kullanarak yüksek sıcaklık ve basınç altındaki otoklavda çalışmışlardır.

Çalışma sonucunda, SrSO_4 , stronsiyum florüre (SrF_2) tam dönüşmüştür. Dönüşüm $\text{F}^-/\text{SO}_4^{2-}$ oranı ve sıcaklıkla hızlanmıştır. Dönüşüm mekanizması ise çözünme–çökme prosesinden kaynaklı F^- iyonları ile SO_4^{2-} iyonları arasındaki iyon değişimiyle açıklanmıştır [55].

Aydoğan ve ark. (2006), İstanbul Barit Maden A. Ş.’den temin edilen Sivas (Türkiye) % 97,32 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherine hidroklorik asit çözeltileri ile liç uygulayarak, BaCl_2 varlığında, NaCl tuzu katılarak stronsiyum klorür üretmişlerdir. Bu süreçte, karıştırma hızı, BaCl_2 , NaCl ve HCl derişimi, sıcaklık ve tane boyutu parametrelerinin ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir. Stronsiyum klorür oluşum veriminin sıcaklık, karıştırma hızı ve HCl ve NaCl ve BaCl_2 derişiminin artmasıyla arttığı ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Selestitin asidik ortada iyonlaşmasıyla serbest kalan Sr^{+2} iyonu Cl^- iyonlarıyla stronsiyum kloro bileşikleri $[\text{SrCl}_4]^-$ oluşturarak, çözeltide kararlı halde kalırken ortamdaki Ba^{+2} iyonları SO_4^{2-} iyonları ile çökerek, stronsiyum klorür oluşumunu hızlandırdığı belirtilmiştir. Selestitin asidik ortamdaki çözünmesinin büzülen çekirdek modeline uyduğu ve hız belirleyici basamağın kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 68,8 kJ /mol olarak hesaplandığı rapor edilmiştir [56].

Erdemoğlu ve ark. (2006), İstanbul Barit Maden A. Ş. ‘den temin edilen Sivas (Türkiye) % 96,5 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherini sodyum sülfür çözeltilerinde liç yaparak SrS üretmişlerdir. Cevher seyreltik HCl asitle liç edilerek karbonatlı gang mineralleri uzaklaştırılmış ve SrSO_4 tenörü % 99,8’e yükseltilmiştir. Ardından Na_2S çözeltileri ile karıştırma hızı, tane boyutu ve Na_2S derişiminin etkilerinin araştırıldığı liç deneyleri yapmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda, liçte en önemli parametrenin Na_2S derişimi olduğu sonucuna varmışlardır. Oluşan ürünü seyreltik asitle yıkayarak, Na_2CO_3 veya CO_2 ile reaksiyona sokmuşlar ve SrCO_3 elde etmişlerdir [57].

Suarez–Orduna ve ark. (2007), yüksek basınç ve sıcaklık atında Meksika, Coahuila (Meksika) % 96,8 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherinden plakalar (10 mm genişlik ve 3 mm kalınlık) hazırlayarak, farklı derişimlerdeki Na_2CO_3 çözeltileri ile yapılan liç işlemi sonrasında SrCO_3 üretmişlerdir. Sıcaklık, $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ oranı ve otoklava besleme oranının etkilerinin incelendiği çalışmada, parametreler

ürün oluşumuna pozitif yönde katkı sağlamıştır. Selestit plakalarının çözelti ortamındaki çözünme kinetiğinin küçülen çekirdek modeline uyduğu ve reaksiyon ürün tabaka boyunca difüzyonla kontrol edildiği belirtilmiştir. Aktivasyon enerjisi deneysel veriler ışığında 21,6 kJ/mol olarak bulunmuştur [58].

Zorağa yüksek lisans tezinde (2009), İstanbul Barit Maden A. Ş. 'den temin edilen Sivas ilinin Akkaya ilçesindeki (Türkiye) maden ocağından çıkarılan % 96,78 SrSO_4 tenörlü zenginleştirilmiş selestit cevherini kullanmıştır. Çözelti olarak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'ın seçildiği liç prosesinde sıcaklık, tane boyutu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ derişimi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. SrCO_3 'ın elde edildiği çalışmada, liç veriminin $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'ın derişimi ve sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı, tane boyutuyla ters orantılı olarak azaldığı ve karıştırma hızından etkilenmediği görülmüştür. Liç kinetik modeli sabit boyutlu tanecik modeline uyumlu olup ve hız belirleyici basamağın kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 60,4 kJ / mol olarak hesaplandığı rapor edilmiştir [7].

Bingöl ve ark. (2010), İstanbul Barit Maden Türk A.Ş'den temin ettikleri Sivas ilinin (Türkiye) Akkaya köyüne ait % 95,69 SrSO_4 içeren zenginleştirilmiş selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltileri ile liçi üzerine, karıştırma hızı, sıcaklık, tane boyutu ve $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SrSO}_4$ oranının etkilerini araştırmışlardır. Liç sonunda, SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümünün sıcaklık ve $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SrSO}_4$ oranındaki artışla doğru orantılı fakat tanecik boyutundaki artışla ters orantılı olduğunu tespit etmişlerdir. Karıştırma hızının dönüşümde belirgin bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, ultrasonik banyo kullanımının da söz konusu dönüşümü pozitif yönde etkilediği belirtilmiştir. Liç kinetik modellemesi ise algoritma destekli nöral ağ sistemi ile yapılmıştır [59].

Zorağa ve Kahruman (2014), İstanbul Barit Maden Türk A.Ş'den temin ettikleri % 96,79 SrSO_4 içeren zenginleştirilmiş selestit cevherinin karbonat, bikarbonat, amonyum iyonları ve çözünmüş amonyak içeren amonyum karbonat (NH_4HCO_3), amonyum karbamat ($\text{H}_4\text{NOCONH}_2$) ve amonyum bikarbonat (H_4NOCOOH) çözeltilerinin 1:1 oranda karıştırılması sonucu oluşan çözelti ortamındaki liçi sırasında karıştırma hızı, sıcaklık, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve $\text{CO}_3^{=}$ iyonunun konsantrasyonunun etkilerini araştırarak, SrSO_4 'ın SrCO_3 'a dönüşümünü

gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda, dönüşümün sıcaklıkla ve $\text{CO}_3^{=}$ iyonunun derişimiyle arttığı, tane boyutuyla azaldığı ve karıştırma hızının etkili olmadığı görülmüştür. Liç kinetiğinin, küçülen çekirdek modeline uyduğu, hız belirleyici basamağın kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Ve liç aktivasyon enerjisi 41,9 kJ / mol olarak hesaplanmıştır [60].

Zorağa ve ark. (2016), İstanbul Barit Maden Türk A. Ş’den temin ettikleri Sivas iline (Türkiye) ait % 95,74 SrSO_4 içeren zenginleştirilmiş selestit cevherini amonyum karbonat (NH_4HCO_3) ve amonyum karbamat ($\text{H}_4\text{NOCONH}_2$) çözeltilerinin 1:1 oranında karıştırılmasıyla oluşan karışımda liç yapmışlardır. Çözelti karışımının hidroliz olmasıyla ortaya çıkan NH_4^+ , $\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^- iyonlarıyla H_2CO_3 ve NH_3 nötral türleri sulu ortamda $\text{CO}_3^{=}$ kaynağı gibi davranmıştır. Böylelikle, yüksek dönüşümle SrCO_3 üretilmiştir. Karıştırma hızı, tane boyutu, $\text{CO}_3^{=}$ derişimi ve sıcaklığın parametrik olarak araştırılması sonucunda, ürün oluşumunda karıştırma hızının etkili olmadığı görülmüştür. Diğer taraftan, tane boyutunun artması ürün oluşumunu yavaşlatırken, sıcaklık ise hızlandırmıştır. $\text{CO}_3^{=}$ iyonlarının düşük derişimlerinde, dönüşüm reaksiyonu $\text{CO}_3^{=}$ iyonlarına göre sıfıncı dereceden ve aktivasyon enerjisi 64,84 kJ/mol, yüksek derişimlerinde ise -0,7. dereceden ve aktivasyon enerjisi 47,79 kJ/mol bulunmuştur. Reaksiyon kinetiği küçülen çekirdek modeline uyarken, hız belirleyici basamak selestit tanecikleri yüzeyinde kimyasal reaksiyona uyumluluk göstermiştir [61].

Hızlı ve ark. (2017), İstanbul Barit Maden Türk A.Ş’den temin ettikleri zenginleştirilmiş selestit cevherini siyah kül yöntemiyle, laboratuvar ölçekli döner fırında 1050⁰C sıcaklıkta kavurduktan sonra oluşan SrS ’ün su liçini çalışmışlardır. Su liçinde karıştırma hızı sabit tutulurken, süre, katı/sıvı oranı ve sıcaklık değişken olarak alınarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SrS ’den $\text{Sr}(\text{OH})_2$ dönüşümü sıcaklık ve süre artışıyla hızlanırken, katı/sıvı oranının artmasıyla ortamdaki çözünmeden kalan SrS miktarı arttığı için yavaşlamıştır [62].

Zorağa ve ark. (2017), İstanbul Barit Maden Türk A.Ş’den temin ettikleri Sivas iline (Türkiye) ait % 95,74 SrSO_4 içeren zenginleştirilmiş selestit cevherini, sulu okzalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) çözeltilerinde çözerek, stronsiyum okzalat monohidrat ($\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) üretmişlerdir [63].

Yin ve ark. (2003), analitik saflıktaki SrCO_3 ve Cr_2O_3 bileşiklerini stokiometrik oranlarda karıştırarak 16 saat boyunca 850°C 'de ısıtmışlardır. Ardından öğütten sonra, karışımı 1200°C 'de 36 saat boyunca sinterleyerek, SrCrO_4 elde etmişlerdir [64].

Yang ve ark. (2007), analitik saflıktaki eş molar miktarda potasyum kromat (K_2CrO_4) ve stronsiyum klorür (SrCl_2) çözeltilerini karıştırarak yumurta kabuğunun kullanıldığı farklı yapılarda SrCrO_4 kristalleri sentezlemişlerdir. Tepkime karışımına farklı derişimlerde ayrı ayrı amin ($-\text{NH}_2$) fonksiyonel grubu içeren etilendiamin (CH_2NH_2)₂ ile hidroksil ($-\text{OH}$) fonksiyonel grubu içeren siklodekstrin ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)₇ ilave edilmiştir. Çözeltilerin pH değeri KOH çözeltisiyle ayarlanmıştır. Etilendiamin ilave edildiğinde, buket yapılı nanokristaller elde edilirken, siklodekstrin ilave edildiğinde silindir yapılı nanokristaller elde edilmiştir. Nanokristallerin şekillerinin ilave edilen bileşiklerdeki fonksiyonel gruba bağlı olarak değıştiğı ve ortamın pH'ını ayarlamak için kullanılan alkali çözelti türünün değıştikçe, ürün yapısının da değıştiğı rapor edilmiştir [15].

Parhi ve Mavivannan (2009), mikrodalga kullanarak analitik saflıktaki stronsiyum klorür heksahidrat ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bileşimini ayrı ayrı sodyum dikromat dihidrat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum dikromat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyona sokarak SrCrO_4 sentezlemiştir. Tepkime ortamında oluşan NaCl yan ürününün ise SrCrO_4 oluşması için uygun bir kimyasal çevre sunduğı belirtilmiştir [16].

Chen ve ark. (2008), analitik saflıktaki potasyum kromat (K_2CrO_4) ve stronsiyum klorür (SrCl_2) çözeltilerini karıştırarak SrCrO_4 kristalleri sentezlemişlerdir. Çözeltilerin derişimlerinin dikkate alındığı çalışmada, Sr^{+2} ve CrO_4^- iyonlarının derişimleri SrCrO_4 oluşturacak düzeyde kullanılması halinde, küresel yapılı nanokristaller oluşmuştur. Sr^{+2} ve CrO_4^- iyonlarının derişimleri SrCrO_4 oluşturabilecek düzeydeyse dambıl şekilli nanokristaller oluşmuştur. Sr^{+2} ve CrO_4^- iyonlarının derişimleri SrCrO_4 oluşturacak düzeyin üzerinde seçilmişse çubuk yapılı nanokristallerin oluştuğı rapor edilmiştir [17].

Lee ve Huh (2013), analitik saflıktaki stronsiyum nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) ve sodyum kromat (Na_2CrO_4) bileşiklerinden eş molar miktarda kullanarak oda sıcaklığında çöktürme yöntemiyle ve yüksek sıcaklık ve etanol ortamında SrCrO_4 kristalleri sentezlemişlerdir. Çöktürme yönteminde demet şeklinde SrCrO_4 kristalleri oluşurken, yüksek sıcaklıkta ultra uzun SrCrO_4 kristalli oluşmuştur [65].



3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal

3.1.1. Sodyum Karbonat Ve Sodyum Hidroksit Liçinde Kullanılan Materyal

Sodyum karbonat ve sodyum hidroksit liçi çalışmalarında Barit Maden Türk A.Ş.'den temin edilen Sivas Akkaya madenine ait ham selestit cevheri kullanılmıştır.

3.1.2. Nitrik Asit Liçinde Ve Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Materyal

Nitrik asit liçi çalışmalarında ve stronsiyum kromat üretiminde İstanbul Barit Maden Türk A.Ş.'den temin edilen Sivas Akkaya madenine ait zenginleştirilmiş ve öğütülmüş selestit cevheri kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

3.1.3.1. Sodyum Karbonat Ve Sodyum Hidroksit Liçinde Kullanılan Cihazlar

Öğütülmüş ham selestit cevheri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan ASTM standartlarındaki Retsch marka ve AS 200 model eleme cihazında kuru eleme ile 45–63 µm, 63–100 µm ve 100–150 µm tane boyut aralıklarına ayrılmıştır. Karıştırma işlemlerinde Heidolph marka ve RZR 2020 model ve IKA marka ve RW20 model mekanik karıştırıcı ve tartım işlemlerinde 0,1 mg hassasiyetli Sartorius marka ve AX 224 model analitik terazi kullanılmıştır. İşlenmemiş selestit cevherinin kimyasal analizi Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü'nde TÜRKAK (Türk Akreditasyon Kurumu) tarafından TS EN ISO/IEC 17025 standardına göre akredite edilmiş PANalytical marka X-ışını floresans spektrometresi (XRF) cihazı ile yapılmıştır. Diğer taraftan, Na₂CO₃ ile yapılan liç çalışmalarına ait kimyasal stronsiyum analizlerinde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Perkin Elmer marka İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı ve Deneysel Fen Bilimleri Uygulama Ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan Perkin Elmer marka ve Optima 8000 model İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanılmıştır.

Cevherin karakterizasyonu Deneysel Fen Bilimleri Uygulama Ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan PANalytical marka ve Empyrean model X-ışını difraktometre (XRD) cihazı ve Manisa İnci Akü'de bulunan TESCAN marka VEGA 3 model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı ile cevherin kimyasal yapı analizi Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü enstrümantal analiz laboratuvarında bulunan Spectra marka BX 200 model Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FTIR) ile yapılmıştır. Spektrofotometrik ölçümler ise Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma laboratuvarında bulunan Shimadzu marka ve UV-1800 model spektrofotometre ile yapılmıştır.

3.1.3.2. Nitrik Asit Liçinde Ve Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Cihazlar

Zenginleştirilmiş selestit cevheri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Thermal marka etüvde 110⁰C'de 4 saat kurutulmuştur. Cevher, Deneysel Fen Bilimleri Uygulama Ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan ASTM standartlarındaki Retsch marka ve AS 200 model eleme cihazında kuru eleme ile 63-100 µm, 125-250 µm, 250-500 µm, 500-710 µm ve 710-1000 µm elek aralıklarına ayrılmıştır. Tane boyut aralığı miktarca en fazla olan 125-250 µm olduğu için, nitrik asit liçi deneylerinde bu tane boyut aralığı kullanılmıştır. Karıştırma işlemlerinde Heidolph marka ve RZR 2020 model ve IKA marka ve RW20 model mekanik karıştırıcı, tartım işlemlerinde 0,1 mg hassasiyetli Sartorius marka ve AX 224 model analitik terazi ve Memmert marka sabit sıcaklık su banyosu kullanılmıştır. İşlenmiş selestitin mineralinin kimyasal analizi ve karakterizasyonu Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü'nde TÜRKAK (Türk Akreditasyon Kurumu) tarafından TS EN ISO/IEC 17025 standardına göre akredite edilmiş PANalytical marka X-ışını Floresans Spektrometre (XRF) cihazı ve PANalytical marka X'Pert Powder model X-ışını difraktometre (XRD) cihazı ile yapılmıştır. Nicel stronsiyum analizi ise Deneysel Fen Bilimleri Uygulama Ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan Perkin Elmer marka ve Optima 8000 model İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile yapılmıştır.

Stronsiyum kromat üretimi sırasında çözeltileri karıştırmak için LABART marka SHT 5 model ısıtıcı–karıştırıcı cihaz kullanılmıştır. Üretilen stronsiyum kromatın kimyasal analizi Ankara Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku marka ve ZSX Primu II model X-ışını Floresans Spektrometre (XRF) cihazı ile yapılmıştır. Ürünün karakterizasyonu Ankara Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku marka ve Ultima IV model X-ışını difraktometre (XRD) cihazı ile yapılmıştır. Ürünün yapısını ve parçacık şeklini belirlemek için Manisa İnci Akü'de bulunan TESCAN marka VEGA 3 model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı ile İzmir Katip Çelebi Üniversitesi'nde bulunan Carl Zeiss marka 300VP model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı ve Ankara Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan FEI Quanta marka 400F model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı kullanılmıştır. Ürünlerin kimyasal yapı analizi Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz laboratuvarında bulunan Spectra marka BX 200 model Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FTIR) ile yapılmıştır. Ürünlerdeki Sr ve Cr elemental analizinde ise Janke-Kunkel IKA-WERK marka atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazı kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan Kimyasallar

3.1.4.1. Sodyum Karbonat Ve Sodyum Hidroksit Liçinde Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda analitik saflıkta sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH , Merck), hidroklorik asit (% 37'lik HCl , Merck), fenolftalein indikatörü (Merck), metil oranj indikatörü (Merck), Müreksit (Merck), Ksilenol oranj (Sigma-Aldrich), baryum klorür (BaCl_2 , Sigma-Aldrich), etanol (%95), Sigma-Aldrich), Gliserin (%87'lik $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, Merck), stronsiyum klorür heksahidrat ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve deiyonize saf su kullanılmıştır.

3.1.4.2. Nitrik Asit Liçinde Ve Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda analitik saflıkta nitrik asit (HNO_3 , Merck), sodyum dikromat dihidrat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Tekkim), sodyum hidroksit (NaOH , Merck), sodyum klorür (NaCl , Merck) ve deiyonize saf su kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Sodyum Karbonat, Sodyum Hidroksit Ve Nitrik Asit Liçinde Kullanılan Yöntem

Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir. Liç deneyleri atmosfer ortamında, 500 mL'lik üç boyunlu cam reaktörün içerisine mekanik karıştırıcı daldırılarak, sabit sıcaklık su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında buharlaşmadan kaynaklanan çözelti kaybını önlemek için kullanılan kondenser cam reaktörün boyunlarından birine takılarak, sistemin su sirkülasyonu sağlanmıştır. Cam reaktör içerisindeki çözeltinin sıcaklığı, portatif dijital problu termometre ile kontrol edilmiştir. Cevher numunesi 0,1 mg hassasiyetli analitik terazide tartılmıştır. Deney süreleri dijital kronometre ile ölçülmüştür. Üç boyunlu balondaki çözeltinin sıcaklığı istenen değere ulaşıncaya, tartılan numune balona ilave edilerek, liç işlemi başlatılmıştır. Hedeflenen süre sonunda liç sonlandırılmış ve çözelti sıcak halde filtrelenerek katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Gereklik dahilinde katı fazın, sıvı fazın veya her iki fazın kimyasal analiz yoluyla elementlerin miktarları ölçülmüştür. Elde edilen sayısal verilerden yararlanarak, zamana (t) karşı stronsiyumun dönüşüm kesri (X_{Sr}) hesaplanmıştır. Dönüşüm kesri hesaplanırken kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$X_{\text{Sr}} = \text{Çözeltideki Sr miktarı} / \text{Cevherdeki Sr miktarı} \quad (3.1)$$

3.2.2. Sodyum Karbonat Liçinde Uygulanan Diğer Kimyasal İşlemler

3.2.2.1. Filtrasyon

Belirlenen sürelerin sonunda, çözeltilerin her biri filtrasyon işlemine tabi tutularak katı/sıvı ayırması yapılmıştır. Liç çözeltisi SrCO_3 ve CaCO_3 içeren katı faz ile Na_2SO_4 içeren süzüntü yani sıvı faz olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

3.2.2.2. Sıvı Fazın Nicel Analize Hazırlanması

Her bir deney için, katı faz çalışma sıcaklığındaki saf suyla üçer kez yıkanmıştır ve süzüntü ile yıkama çözeltilerinin toplam hacimleri ve pH' ları kaydedildikten sonra, her birinden 15'er mL numune alınarak, pH 'ları 5 M HCl ile 4-5 arasına ayarlanmıştır. Bunların her birinden balonjojeye 5 mL alınmış ve hacmi saf suyla 100 mL' ye seyreltilmiştir. Son olarak, Sr ve Ca içerikleri ppm düzeyinde ICP-OES cihazıyla ölçülmüştür.



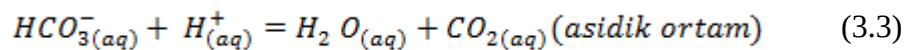
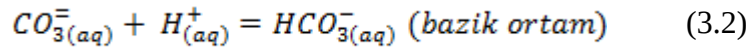
Şekil 3.1. Liç çalışmalarında kullanılan deneysel düzenek

3.2.2.3. Katı Fazın Nicel Analize Hazırlanması

Katı fazların her biri etüvde 110°C'de 2 saat kurutularak, eppendorf tüplerde muhafaza edilmiştir. Tüpteki katıların her birinden 0,1 g alınarak 10 M HCl çözeltisinde ısıtılarak çözdürülmüştür. Bu eritişlerdeki Sr ve Ca miktarı ppm (mg/L) düzeyinde ICP-OES cihazı ile ölçülmüştür. Her bir deney üçer kez tekrarlanarak, sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır.

3.2.2.4. Sıvı Fazda Volumetrik Titrasyon İle Karbonat Tayini

Karbonat tayini yapılacak süzüntüden 25 mL alınarak 100 mL'ye seyreltilmiştir. Üzerine birkaç damla fenolftalein damlatılarak pembeleşen çözelti, 0,1 N ayarlı HCl çözeltisi ile çözeltinin rengi kayboluncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan HCl miktarı V_1 mL'dir. Aynı çözeltiye birkaç damla metil oranj indikatörü damlatılarak, harcanan HCl miktarı V_2 mL not edilmiştir. Reaksiyon ortamı fenolftalein varlığında bazik ($pH > 8,5$) ve metil oranj varlığında ise asidiktir ($pH > 4$). Asidik ve bazik ortamlarda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [66].



$$Na_2CO_3 \text{ için harcanan HCl} = 2V_1 \quad (3.4)$$

$$m_{eq}(Na_2CO_3) = m_{eq}(HCl) \quad (3.5)$$

$$mg \text{ Na}_2\text{CO}_3 / (106 / 2) = 2 \cdot V_1 \cdot N_{HCl} \quad (3.6)$$

$$mg \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 106 \cdot V_1 \cdot N_{HCl} \quad (3.7)$$

3.2.2.5. Katı Fazda Volumetrik Titrasyon İle Karbonat Tayini

Karbonat tayini yapılacak olan örnekten 0,2 g alınarak, süzüntüsüyle 100 mL'lik süspansiyon haline getirildikten sonra, üzerine birkaç damla fenolftalein damlatılarak pembeleşen çözelti, 0,1 N ayarlı HCl çözeltisi ile çözeltinin rengi kayboluncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan HCl miktarı V_1 mL'dir. Aynı çözeltiye birkaç damla metil oranj indikatörü damlatılarak, harcanan HCl miktarı V_2 mL not edilmiştir. Fenolftalein varlığında bazik olan süspansiyon ($pH > 8,5$), metil oranj varlığında ise asidik hale gelmiştir ($pH > 4$). Na_2CO_3 liç katı fazındaki toplam karbonat miktarı hesaplanır.

3.2.2.6. Sülfat Analizinden Yararlanarak Ham Selestit Cevherinden Stronsiyum Karbonata Dönüşen Miktarın Hesaplanması

Liç sırasında ham selestit cevherinin sulu sodyum karbonat çözeltilerindeki çözünmesi ile liç çözeltisine geçen sülfat miktarından yararlanarak, stronsiyum karbonata dönüşen selestit miktarını hesaplamak için sülfat analizi yapılmıştır. Bu amaçla, gravimetrik ve spektrofotometrik yöntem (müreksit ve ksilenol oranj indikatörü aracılığıyla) kullanılmıştır.

3.2.2.6.1. Gravimetrik Yöntem İle Sülfat Analizi

Suda çözünen bileşik veya karışımlar içindeki sülfatı, hafif asitli ortamda $BaCl_2$ ile çöktürülerek $BaSO_4$ halinde sabit tartıma getirilme esasına dayanan gravimetrik yöntemde süzüntüden 50 mL alınarak üzerine üç katı kadar saf su ilave edilerek, bek alevinde kaynama noktasına kadar ısıtılır (kaynamamasına dikkat edilmelidir). Üzerine pipetle damla damla % 5'lik sıcak $BaCl_2$ çözeltisinden 10-12 ml ilave edilerek devamlı karıştırılır. Çökmesi için 2-3 dakika beklenir. Sonra üstteki berrak süzüntü üzerine birkaç damla daha $BaCl_2$ çözeltisinden ilave edilerek, çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilir. Çökme tamamlanınca, baryum klorür ilavesine son verilir. Çözelti sıcak su banyosunda üstü bir saat camı ile kapatılarak 1 saat bekletilir ve tam çökme sağlanır. Ardından çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzülür. Kaptaki çökelek kalıntıları ılık suyla süzgeç kağıdına alınır. Süzme işlemi bittikten sonra sabit tartıma getirilmiş bir kroze içine süzgeç kağıdı ve içeriği katlanarak konur.

Önce hafif alev ile kurutulur. Sonra 700°C da açık bek alevinde yakılır. İyi beyazlaşan çökelek ve kroze desikatöre alınır, soğutulur ve tartılır. Tekrar ısıtılır ve tartılır. Son iki tartım arasındaki fark 0,3 mg olunca sabit tartıma gelmiş olarak düşünülür.

3.2.2.6.2. Müreksit İndikatörü (Amonyum Purpurat) Kullanılarak Spektrofotometrik Stronsiyum Analizi

İşlenmemiş selestit cevheri kral suyunda çözdürülerek 0,5 mg/L, 1 mg/L, 1,5 mg/L, 2 mg/L, 2,5 mg/L, 3 mg/L derişimli standart çözeltiler hazırlanmış ve her birinden 10 mL alınmıştır. Ardından bu çözeltilerin her birinin pH'ı 0,05 M NaOH ile 10,5'a ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan çözeltiden 1 mL alınarak, üzerine 1-2 mL saf su ilave edilmiştir. Isıtıcıda su tamamen buharlaşınca kadar ısıtılmıştır. Erlenin üzerine 1 mL saf su ilave edip, 10 mL'lik balonjojeye aktarılmıştır. Balonjojenin içerisine 6 mL etilen glikol ve 1,2 mL NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Buz banyosunda 20 dakika bekletilen balonjojeye 1,52 mL müreksit ilave edilip, saf suyla hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bunun yanında, kör çözeltide hazırlanarak, 510 nm'de absorpsiyon ölçümü yapılmıştır. Ortama ilave edilen etilen glikol kararlı stronsiyum - müreksit kompleksi oluşturarak ve ölçüm alınmasına imkan sağlamıştır. Diğer taraftan, müreksit çözeltisi oda sıcaklığında çabuk bozunduğu için, dayanıklılığını arttırmak için buz banyosunda bekletilmiştir. Russell ve ark. (1960) spektrofotometrik yöntem kullanarak müreksit indikatörü varlığında stronsiyum analizi yapmışlardır [67].

3.2.2.6.3. Kör çözeltilisinin hazırlanması

10 mL'lik balonjojeye , 1 mL saf su ilave edilmiştir. Balonjojenin içerisine 6 mL etilen glikol ve 1,2 mL NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Buz banyosunda 20 dakika bekletilen balonjojeye 1,52 mL müreksit ilave edilip, saf suyla hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.2.6.4. Ksilenol Oranj Tetrasodyum İndikatörü Kullanılarak Yapılan Spektrofotometrik Stronsiyum Analizi

Stronsiyum klorür heksahidratın ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 500 mL'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından bu stok çözeltiden, 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 – 3,5 – 4 ppm (mg/L) derişimli standart çözeltiler hazırlanmıştır. 50 mL'lik bir beherin içersine her bir standart çözeltiden 5 mL alınarak, üzerine 2 mL (%0,05'lik) ksilenol oranj çözeltisi ve 2 mL pH=9,5 tamponu ilave edilmiştir. 45°C'de karıştırılarak ısıtılan standart çözeltilerin 570 nm dalga boyundaki absorbens değeri ölçülmüştür. Ölçüm değeri derişimlerine göre yerleştirilerek, bir koordinat düzlemi oluşturulmuştur. Derişime karşılık ölçülen absorbens değeri grafik haline getirilerek kalibrasyon eğri oluşturulmuştur. Stronsiyum ile ksilenol oranj reaksiyonu çok hızlıdır. Sr – ksilenol oranj kompleksinin oluşumu çözeltinin renginin menekşe rengine dönüşmesi ile anlaşılmaktadır. Yapılan çalışmada, Sr – ksilenol oranj kompleksinin pH=9,5, 50°C sıcaklıkta, 2 mL ksilenol oranj ilavesi ile ve 570 nm dalga boyunda en karalı olduğu ve oluşan kompleksin 48 saate kadar karalı kaldığı rapor edilmiştir [68]. Kör çözelti hazırlamak için, 2 mL (%0,05'lik) ksilenol oranj çözeltisinin üzerine 2 mL pH=9,5 tamponu ilave edilmiştir. 45°C'de karıştırılıp, ısıtılarak kör çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.3. Stronsiyum Kromat Üretiminde Kullanılan Yöntem

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerinde sağlanan optimum liç koşullarında çözündürülmesi ile 0,1164 M ve 100 mL $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi elde edilmiştir. Atmosfere açık ortamda ve oda sıcaklığında soğutulan stronsiyum nitrat çözeltisinin üzerine, istenilen $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^{=}$ oranına sahip sodyum dikromat dihidrat çözeltisi, 700 rpm hızında karıştırılarak ilave edilmiştir. İlave etme işlemi bittikten sonra, oluşan karışım 60 dakika karıştırılmıştır. Bu süre sonunda, karışımın pH'ı 10 molar NaOH çözeltisiyle çökmenin meydana geldiği 14 değerine ayarlanmıştır. Karışım sonrasında tekrar 60 dakika karıştırılmıştır. NaCl' ün etkisini incelemek amacıyla, pH ayarını takip eden 1 saatlik karıştırma sonrasında, ortama farklı derişimlerde hazırlanan 100 mL NaCl çözeltisi ilave edilerek, karıştırılmaya devam edilmiştir. Filtrasyonla katı sıvı ayrımı yapıldıktan sonra, katı faz 50°C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon

4.1.1. Ham Selestit Cevherinin Karakterizasyonu

İstanbul Barit Maden Türk A.Ş.'den temin edilen ham selestit cevherinin farklı tane boyutu aralıklarının XRF kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ham selestit cevherinin farklı tane boyutu aralıklarının kimyasal analiz sonuçları

% Bileşik	Tane boyut aralıkları		
	45 – 63 µm	63 – 100 µm	100 – 150 µm
Al ₂ O ₃	0,5	0,4	0,3
BaO	0,1	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	1,0	0,7	0,5
K ₂ O	0,1	0,1	0,1
MgO	0,3	0,2	0,2
TiO ₂	0,1	0,1	0,1
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1
SiO ₂	3,3	2,2	1,5
CaO	10,4	11,5	13,1
SO ₃	41,2	42,8	45,0
SrO	36,0	35,3	34,1
SiO	3,3	2,2	1,5
Toplam	96,4	95,7	96,6

Tablo 4.1' de ham selestit cevherinin tane elek aralığı küçüldükçe, cevherdeki stronsiyumun serbestleşme derecesinin artmasından dolayı, stronsiyum oksit miktarının artarken, kalsiyum oksit miktarının azaldığı görülmektedir. Ancak her üç tane elek aralığının stronsiyum ve kalsiyum oksit değerleri arasında belirgin bir fark olmadığı söylenebilir. Cevherdeki stronsiyum ve kalsiyum SrSO₄ ve CaSO₄.1/2H₂O yapısında bulunduğundan dolayı, cevherdeki SrSO₄ ve CaSO₄.1/2H₂O miktarları hesaplanarak Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Ham selestit cevherinde bulunan stronsiyum ve kalsiyum elementleri ve bunların sülfat bileşiği cinsinden kimyasal analiz sonuçları

Tane boyutu aralığı, μm	Ortalama tane boyutu, μm	Kütle g	% Sr	% Ca	% SrSO_4	% $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
45 – 63	54	750	30,44	7,43	63,79	26,93
63 – 100	81,5	1000	29,84	8,22	62,55	29,77
100 – 150	125	1250	28,83	9,36	60,43	33,91

Tablo 4.2' den görüldüğü üzere, ağırlıkça stronsiyum sülfat (SrSO_4) ve stronsiyum (Sr) yüzdelerinin ham selestit cevherinin elek aralıklarına göre değiştiği ve ortalama tane boyutu ile ters orantılı olduğu ve ortalama tane boyutu arttıkça, cevherde önemli ölçüde bulunan kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) mineralinin ağırlıkça yüzde miktarının Sr'a göre arttığı tespit edilmiştir.

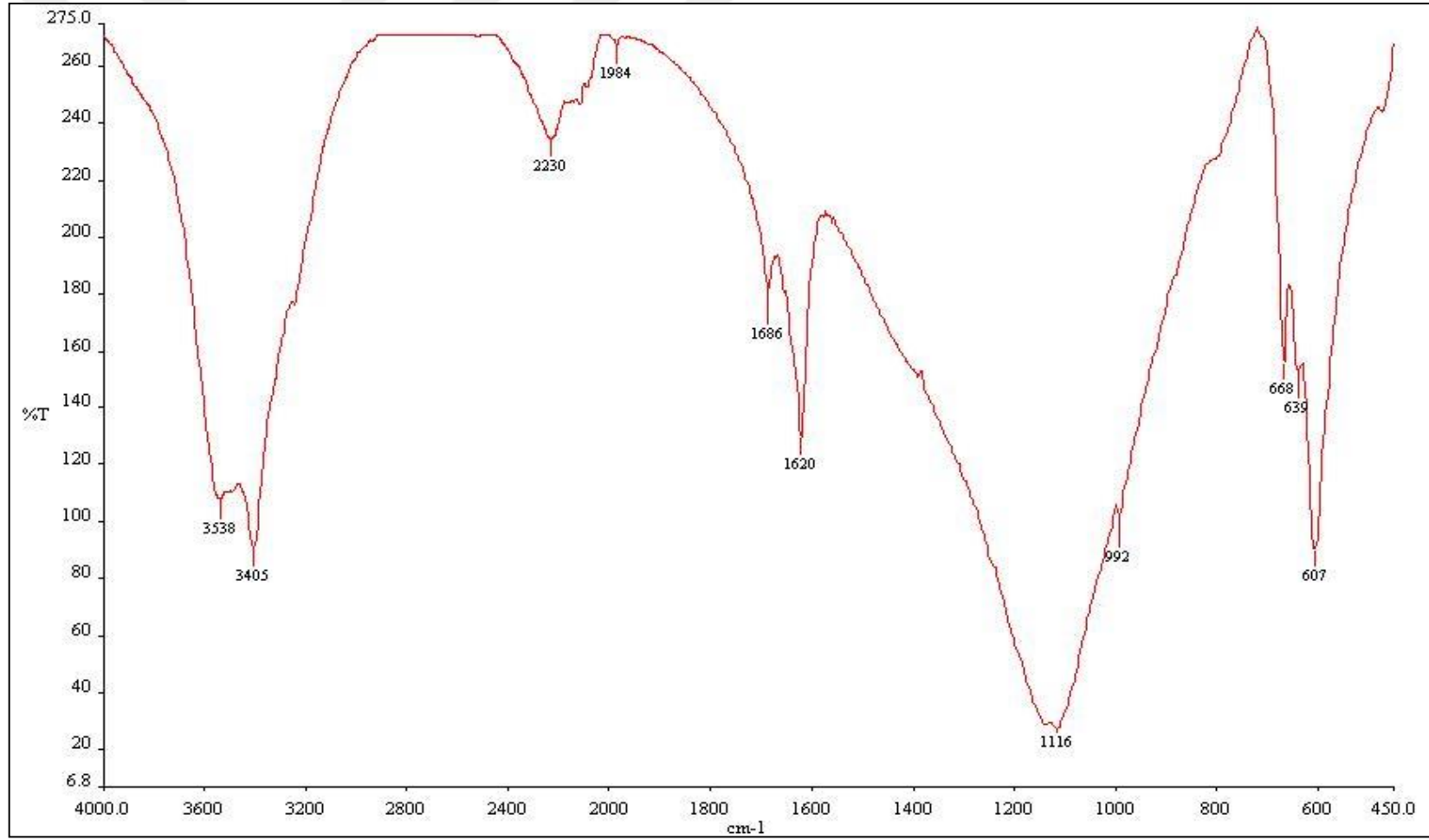
Ham selestit cevherine ait FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir. FTIR'da 3405 ve 3538 cm^{-1} 'de, cevherin yapısında adsorblanmış olan suyun hidroksil grubundan ($-\text{OH}$) kaynaklanan pikler ile 992 ve 1116 cm^{-1} deki keskin pikler selestitteki SO_4^{2-} grubuna ait gerilme pikleri ile 607 , 639 ve 668 cm^{-1} 'de SO_4^{2-} grubuna ait eğilme piklerine rastlanmıştır. Lopez-Valdílieso ve ark. (2000) zenginleştirilmiş selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerinde yaptıkları çalışmada, cevherin FTIR spektrumunda 650 and 1100 cm^{-1} 'de karakteristik sülfat (SO_4^{2-}) piklerine, saf SrCO_3 'ın FTIR spektrumunda 1500 cm^{-1} 'de geniş ve 720 , 880 ve 1800 cm^{-1} 'de keskin CO_3^{2-} piklerine ve elde ettikleri üründe $1450\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ 'de oldukça geniş CO_3^{2-} piklerine rastladıklarını bildirmişlerdir [69].

Liç katı fazı, stronsiyum karbonat, kalsiyum karbonat, ortamda çözünmeden kalan stronsiyum sülfat ve basanitten oluşan heterojen bir karışımdan meydana gelmektedir. Söz konusu spektrumda 519 , 622 , 642 cm^{-1} 'de SO_4^{2-} eğilme pikleri ve 698 , 705 , 711 , 860 , 875 , 1070 cm^{-1} deki SO_4^{2-} grubuna ait gerilme pikleridir. 1497 cm^{-1} 'deki geniş pik ise $-\text{CO}_3^{2-}$ grubundaki $-\text{C}=\text{O}$ gerilme pikini göstermektedir. $-\text{C}=\text{O}$ gerilme piki sulu ortamda bulunan ham selestit cevherindeki stronsiyum sülfatın bir kısmının stronsiyum karbonata dönüştüğünü ifade etmektedir. 2511 , 2921 , 2850 ve 3439 cm^{-1} 'deki pikler üründeki adsorplanmış suya ait $-\text{OH}$ grubuna ilişkin gerilme

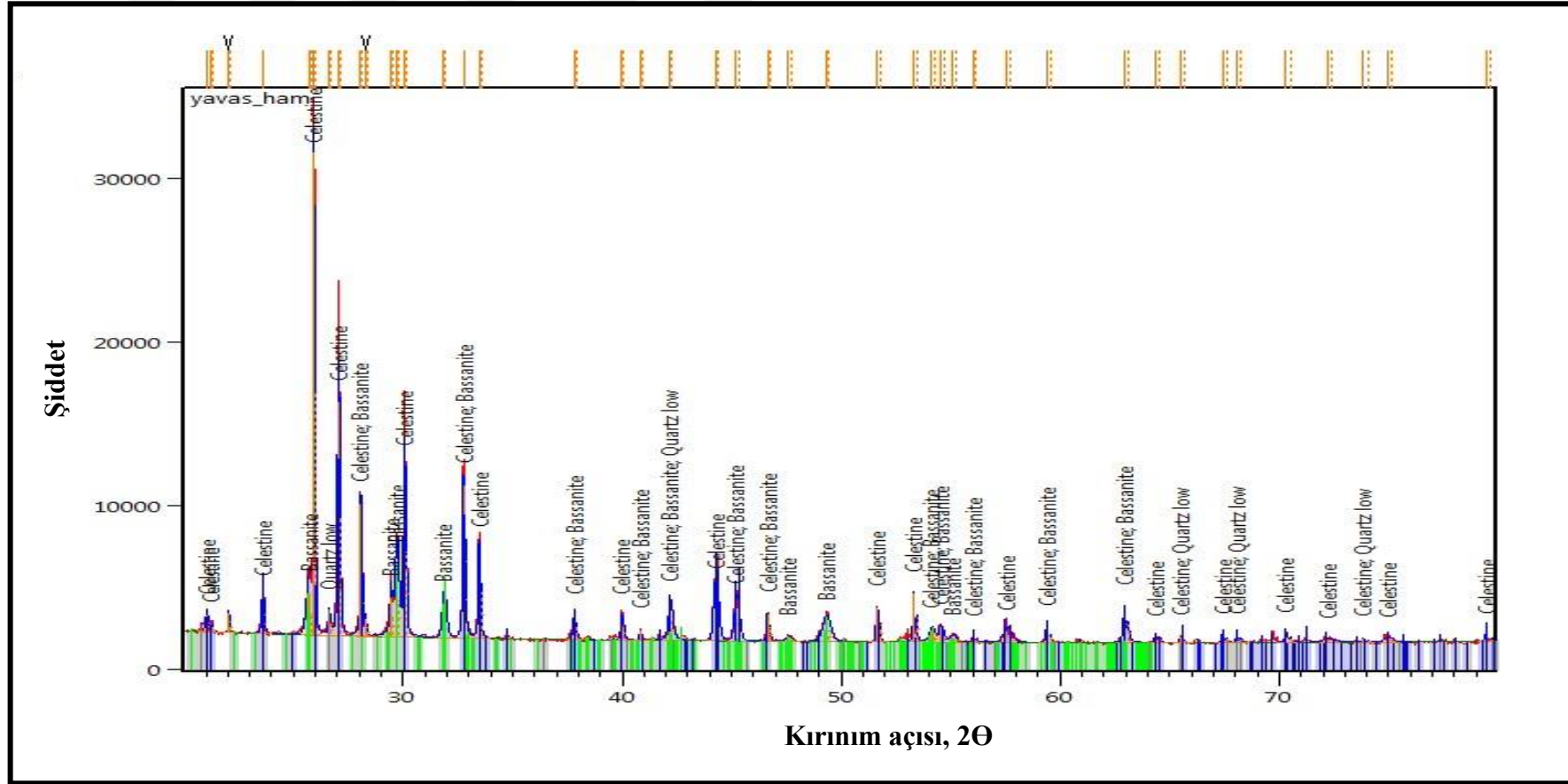
pikleridir. Bingöl ve ark. (2010) ürettikleri SrCO_3 bileşiğine ait FTIR spektumunda, 991 ve 1081cm^{-1} 'de selestitteki $\text{SO}_4^{=}$ grubuna ait piklerle, 1432 cm^{-1} 'de geniş ve 698, 855 ve 1770 cm^{-1} 'de nispeten daha az şiddetli $-\text{CO}_3$ piklerinin olduğunu bildirmişlerdir [59]. Sonuç olarak, ürünün FTIR spektrumu, selestitin sodyum karbonat çözeltilerinde tamamen çözünmediğini ve ortamda SrCO_3 'a dönüşmeden kalan SrSO_4 'ın bulunduğunu ortaya koymuştur.

Ham selestit cevherinin FTIR bulgularıyla, XRD (Şekil 4.2) ve kimyasal analiz sonuçlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. XRD analizinde ana pikler SrSO_4 ve $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ ' ait iken, elek analizinde CaO, SrO ve SO_3 ağırlıkça yüzde olarak en fazla değere sahip olan bileşiklerdir.

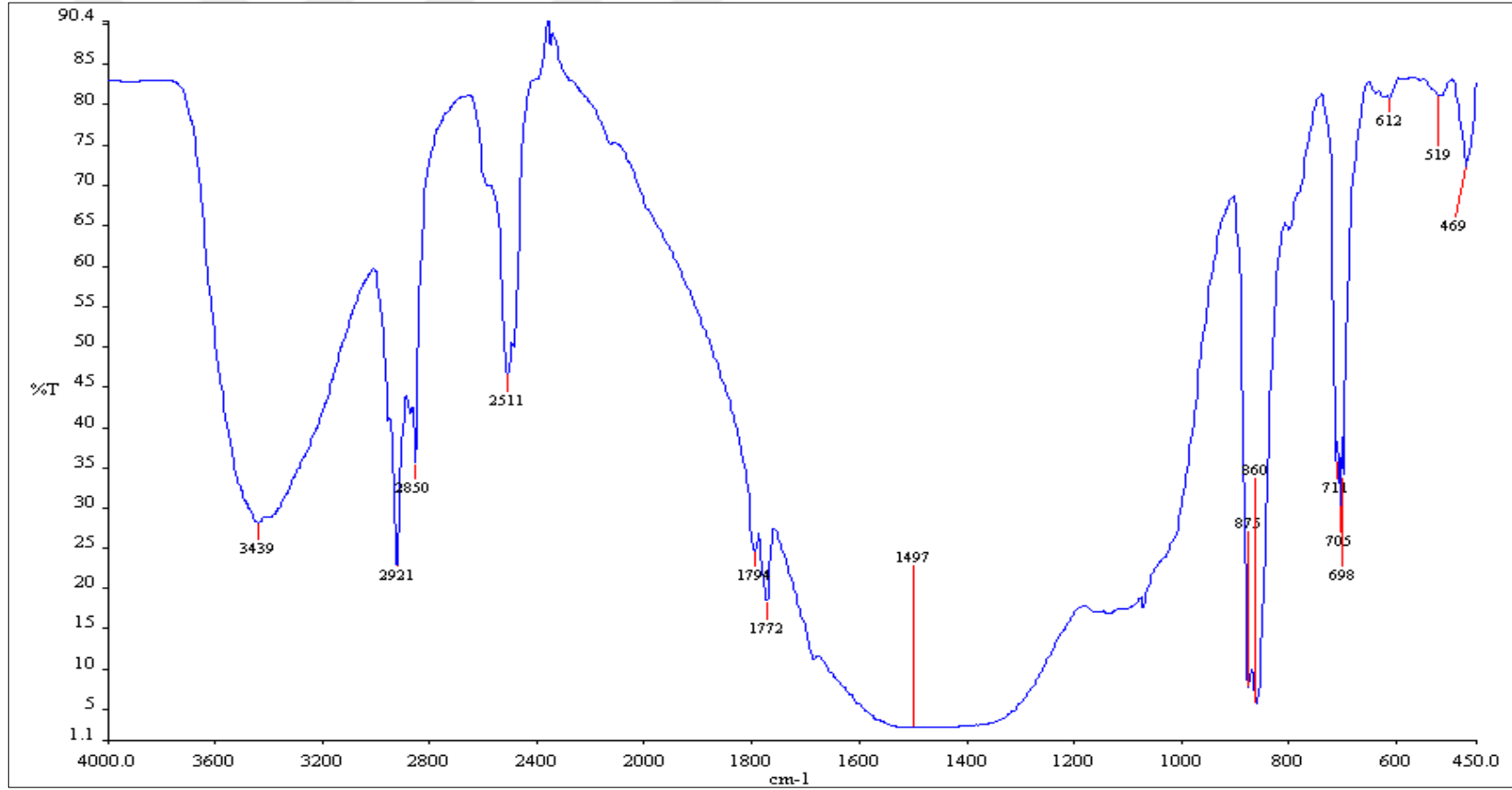
Filtre edilen liç ürününün katı fazının FTIR spektrumunda (Şekil 4.3) ise SrSO_4 , SrCO_3 pikleri beraber yer almaktadır. Buradaki $\text{SO}_4^{=}$ pikleri hem SrSO_4 hem de $\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$ 'dan gelebileceği gibi, $-\text{CO}_3^{=}$ pikleri de sadece SrCO_3 'tan aynı zamanda ortamda bulunan CaCO_3 'tan da ileri geldiği düşünülmüştür.



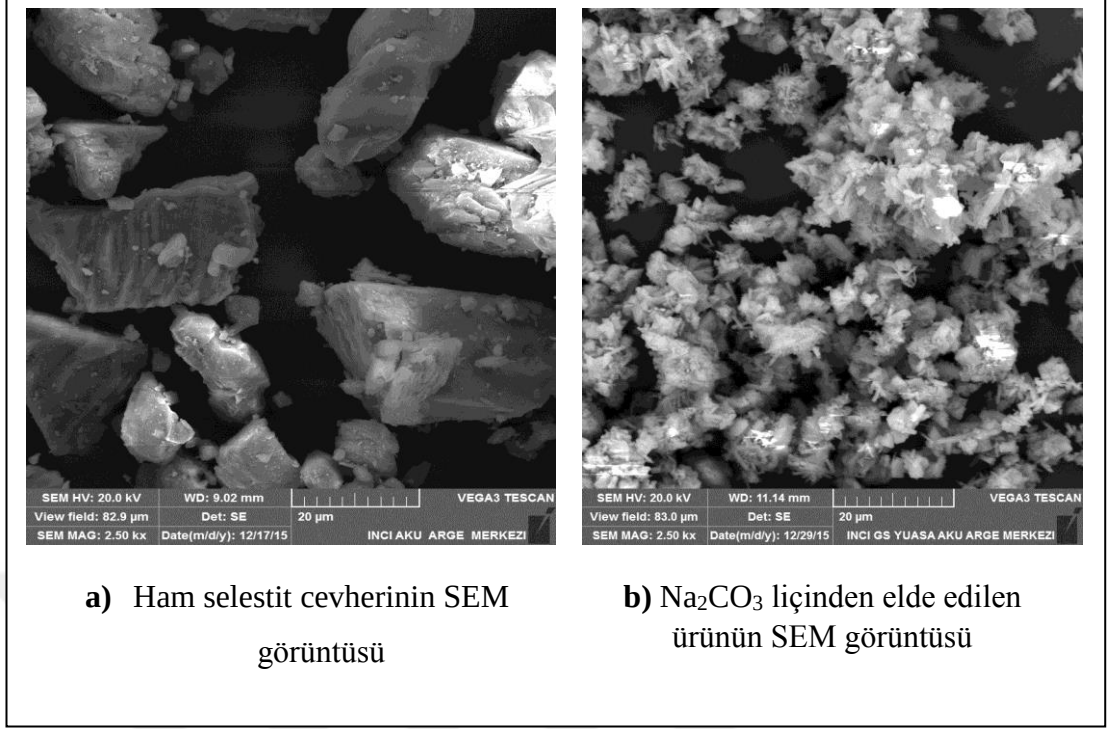
Şekil 4.1. Ham selestit cevherinin FTIR spektrumu



Şekil 4.2. Ham selestit cevherinin X-ışını difraksiyon diyagramı



Şekil 4.3. Ham selestit cevherinin sodyum karbonat liçinden elde edilen katı fazın FTIR spektrumu



Şekil 4.4. a) ham selestit cevherinin SEM görüntüsü, **b)** Na_2CO_3 liçinden elde edilen ürünün SEM görüntüsü

Şekil 4.4a’da ham selestit cevherinin SEM görüntüsünde farklı büyüklükte ve aralarındaki boşlukların oldukça büyük olduğu tanecikler görülmektedir. Şekil 4.4b’de ise ham selestit cevherinin Na_2CO_3 liçinden elde edilen ürünün SEM görüntüsü görülmektedir. Burada ise liç nedeniyle ürün taneciklerinin küçülerek değiştiği ve taneciklerin birbirine yakınlığı anlaşılmaktadır. SEM görüntülerindeki farklılık selestit ile Na_2CO_3 arasındaki reaksiyonu kanıtlamaktadır.

4.1.2. Zenginleştirilmiş Selestit Cevherinin Karakterizasyonu

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin 125-250 μm tane boyutu aralığının kimyasal analiz sonuçları ve XRD diyagramı Tablo 4.3'te ve Şekil 4.5 'te verilmiştir.

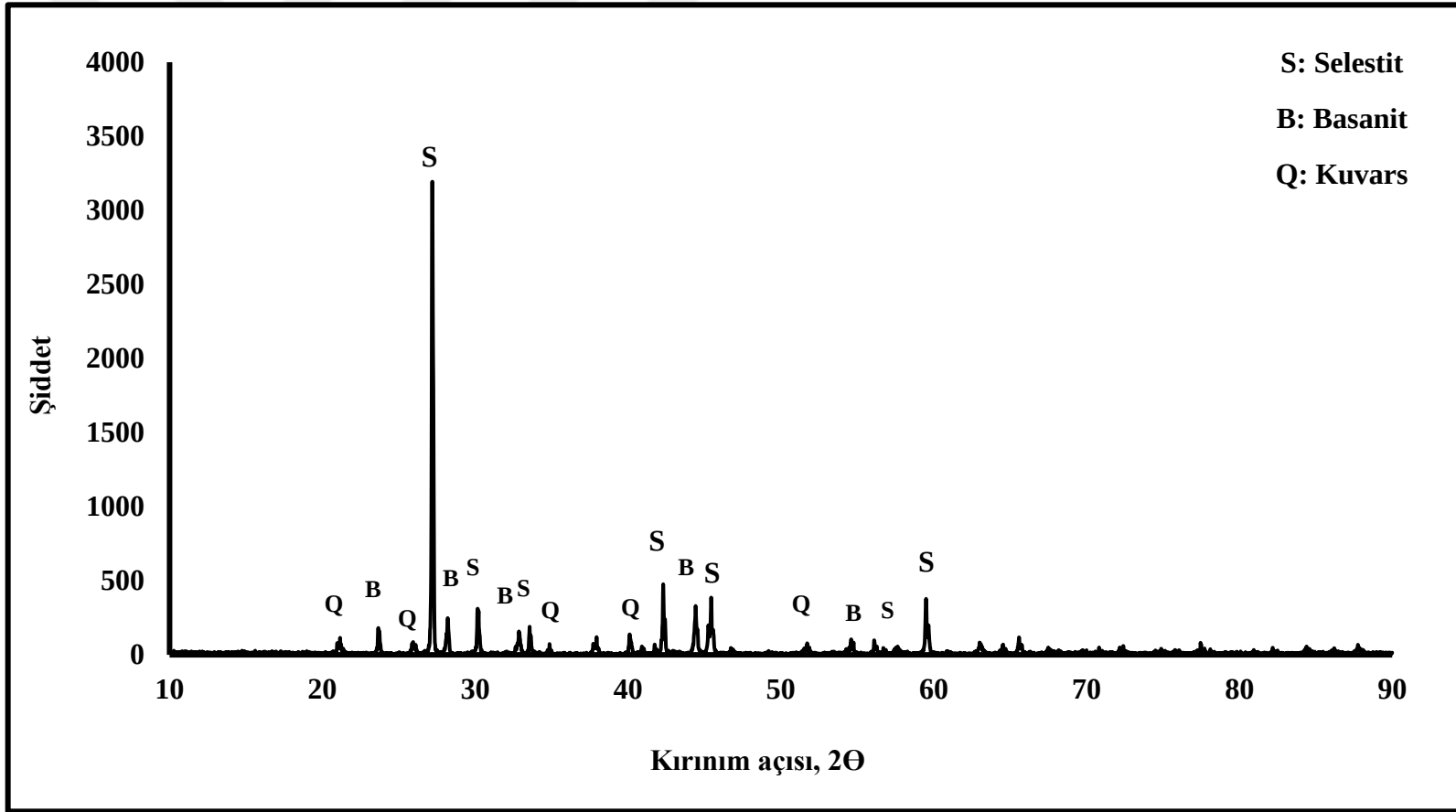
Tablo 4.3. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin 125-250 μm tane boyutu aralığının kimyasal analiz sonuçları

Mineral	Ağırlıkça %
SrO	52,4
SO ₃	42,3
CaO	0,9
SiO ₂	0,6
BaO	0,3
Fe ₂ O ₃	0,3
SiO ₂	0,6
Diğer	3,2

Tablo 4.4. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin 125-250 μm tane boyut aralığında bulunan stronsiyum ve kalsiyum elementleri ve bunların sülfat bileşiği cinsinden kimyasal analiz sonuçları

Tane boyutu aralığı	% Sr	% Ca	% SrSO ₄	% CaSO ₄ . 0,5H ₂ O
125 – 250 μm	44,29	0,64	92,86	2,33

Ağırlıkça % 2,33 basanit ve % 0,6 kuvars içeren zenginleştirilmiş selestit cevheri % 92,86 oranında stronsiyum sülfata sahip olduğundan dolayı, yüksek saflıktadır. X-ışını kırınım diyagramındaki ana pikin stronsiyum sülfata ait olması bu durumu desteklemektedir. Diyagramda, stronsiyum sülfat pikinin yanında, basanit ve kuvars olarak gang minerallere ait piklerde bulunmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin X-ışını difraksiyon diyagramı

4.2. Gravimetrik Sülfat Analizi Sonuçları

Sülfat miktarından yola çıkılarak, ham selestit cevherindeki SrSO_4 'ın stronsiyum karbonata dönüşen miktarının hesaplanmasında uygun bir yöntem olup olmadığını araştırmak için gravimetrik yöntem kullanılarak deneyler yapılmıştır. Söz konusu deneylerden elde edilen sayısal değerler Tablo 4.5'te verilmiştir. Edinilen sonuçlara göre, ham cevherdeki sülfat (SO_4^{2-}) ve kükürt (S) miktarı oldukça düşük bulunmuştur. Bunun yanında, sülfat analizi yapıldığı zaman, stronsiyum sülfat (SrSO_4) ve kalsiyum sülfat (CaSO_4) ayırt etmeksizin ham cevherdeki toplam sülfat miktarı bulunmuştur. Bu durumda sülfat analizi ile belirlenen değerler, sadece stronsiyum değil aynı zamanda kalsiyum miktarını da içerir. Amaç, sadece stronsiyum sülfattaki sülfat miktarını tespit etmek olduğu için, aynı ortamda birbirinden izole edilemeyen iki sülfat kaynağının varlığı gravimetrik yöntemin elverişsiz olmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, stronsiyum tayininde müreksit indikatörü ile spektroskopik analiz yöntemlerinin araştırılmasına gidilmiştir.

Tablo 4.5. Ham selestit cevherinin tane boyut aralıklarının gravimetrik yöntemle hesaplanan SO_4^{2-} ve S miktarları

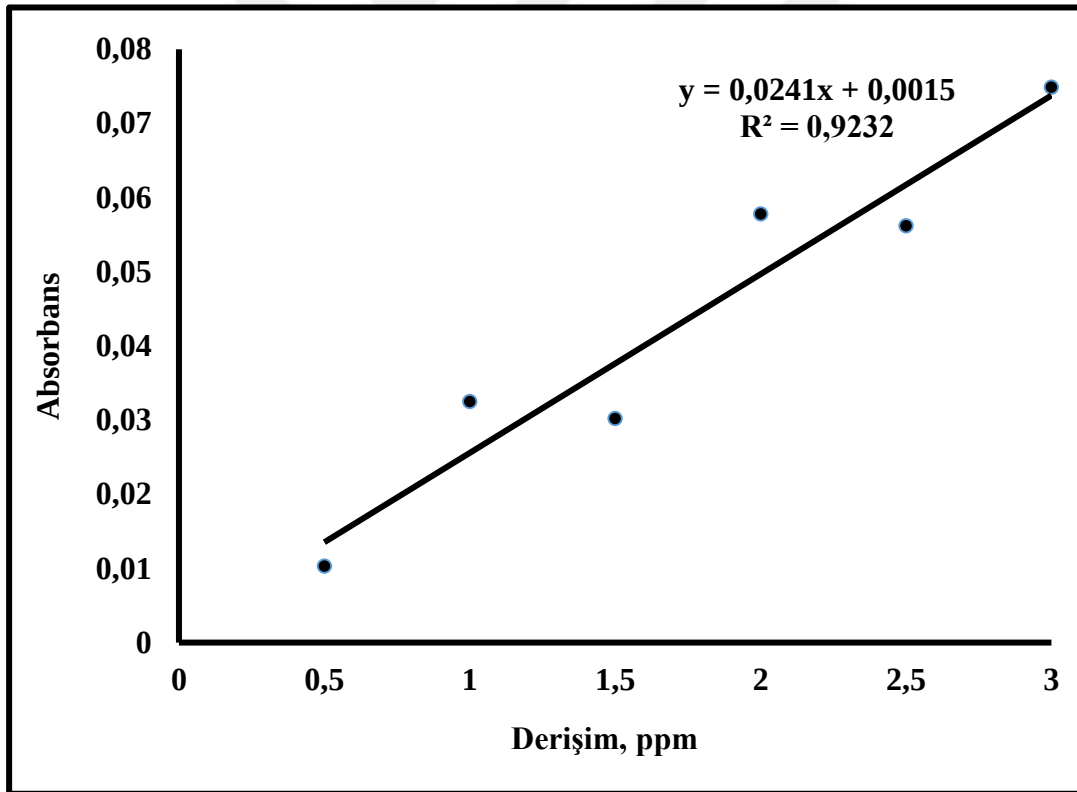
İşlenmemiş cevher tanecik boyutu elek aralığı	SO_4^{2-} , g	S, %
45 – 63 μm	0,0379	4
63 -100 μm	0,1962	3
100-150 μm	0,1192	7

4.3. Müreksit ($C_8H_8N_6O_6$) İndikatörü Kullanılarak Stronsiyumun Spektrofotometrik Ölçümünde Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

Ham selestit cevherinin kral suyunda çözdürülmesiyle hazırlanan standart çözeltilerin cihazda ölçülen absorbans değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Kalibrasyon eğrisi için okunan absorbans değerleri

Standart çözeltilerin derişimleri, ppm (mg/L)	Absorbans değerleri
0,5	0,0103
1	0,0325
1,5	0,0302
2	0,0578
2,5	0,0562
3	0,0749



Şekil 4.6. Müreksit indikatörü kullanılarak yapılan spektrofotometrik stronsiyum analizine ait $A = f(C)$ kalibrasyon eğrisi

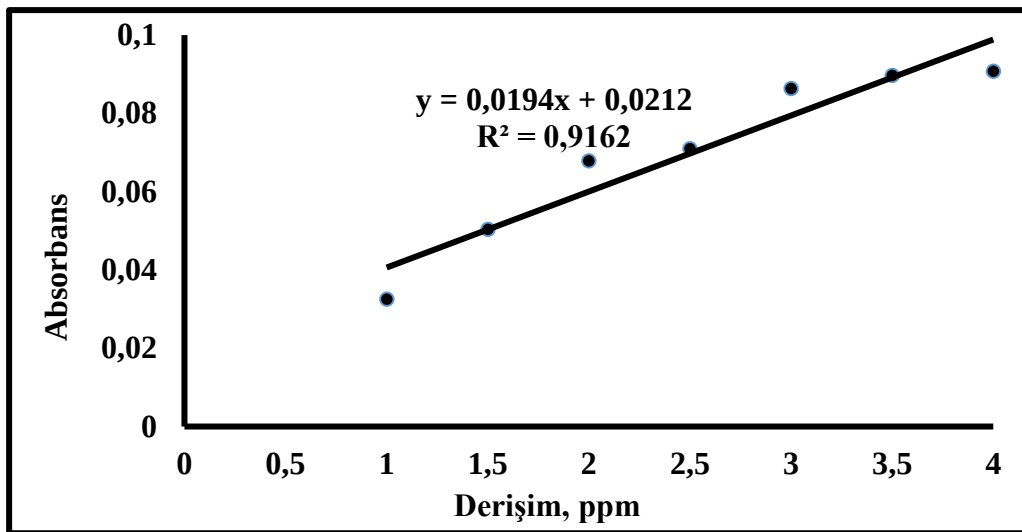
Müreksit ile yapılan stronsiyum analizlerinde gerek sayısal değerler gerekse duyarlılık ve tekrarlanabilirlik açısından düşük sonuçlar elde edilmiştir. Bundan dolayı stronsiyum tayininde müreksit indikatörü ile spektroskopik analiz yöntemine alternatif farklı yöntemlerle çalışılmıştır.

4.4. Ksilenol Oranj Tetrasodyum ($C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$) İndikatörü Kullanılarak Stronsiyumun Spektrofotometrik Ölçümünde Elde Edilen DeneySEL Sonuçlar

Oda sıcaklığında hazırlanan standart stronsiyum çözeltileri ile oluşturulan ksilenol oranj komplekslerinin absorbans değerleri 0,08 nm'nin altında ölçülmüştür. Ancak 0,08–0,1 absorbans aralığında doğrusallıktan uzaklaşmıştır (Şekil 4.7). Okunan absorbans değerleri daha yüksek stronsiyum derişimleri için düşük kalmaktadır.

Tablo 4.7. Ksilenol oranj indikatörü kullanılarak elde edilen UV analiz sonuçları

Standart çözeltilerin derişimleri, ppm (mg/L)	Absorbans değerleri
1	0,0325
1,5	0,0503
2	0,0678
2,5	0,0709
3	0,0863
3,5	0,0897
4	0,0907



Şekil 4.7. Ksilenol oranj indikatörü kullanılarak yapılan spektrofotometrik stronsiyum analizine ait $A = f (C)$ kalibrasyon eğrisi

4.5. Parametrelerin Etkisi

4.5.1. Sodyum Karbonat Liçinde Parametrelerin Etkisi

Ham selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltilerindeki liçi sırasında reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, Na_2CO_3 derişimi, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Bu parametrelerin seçilen değerleri aşağıdaki Tablo 4.8’de listelenmiştir.

Tablo 4.8. Ham selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltilerinde yapılan liç deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Değerler			
Na_2CO_3 derişimi, mol/L	1	2	3	4
Reaksiyon sıcaklığı, °C	20	40	60	80
Karıştırma hızı, rpm	100	250	450	600
Katı/sıvı oranı, g/100 mL	2	5	7	
Tane boyutu, μm	45-63	63-100	100-150	
Reaksiyon süresi, dakika	60	120	240	360

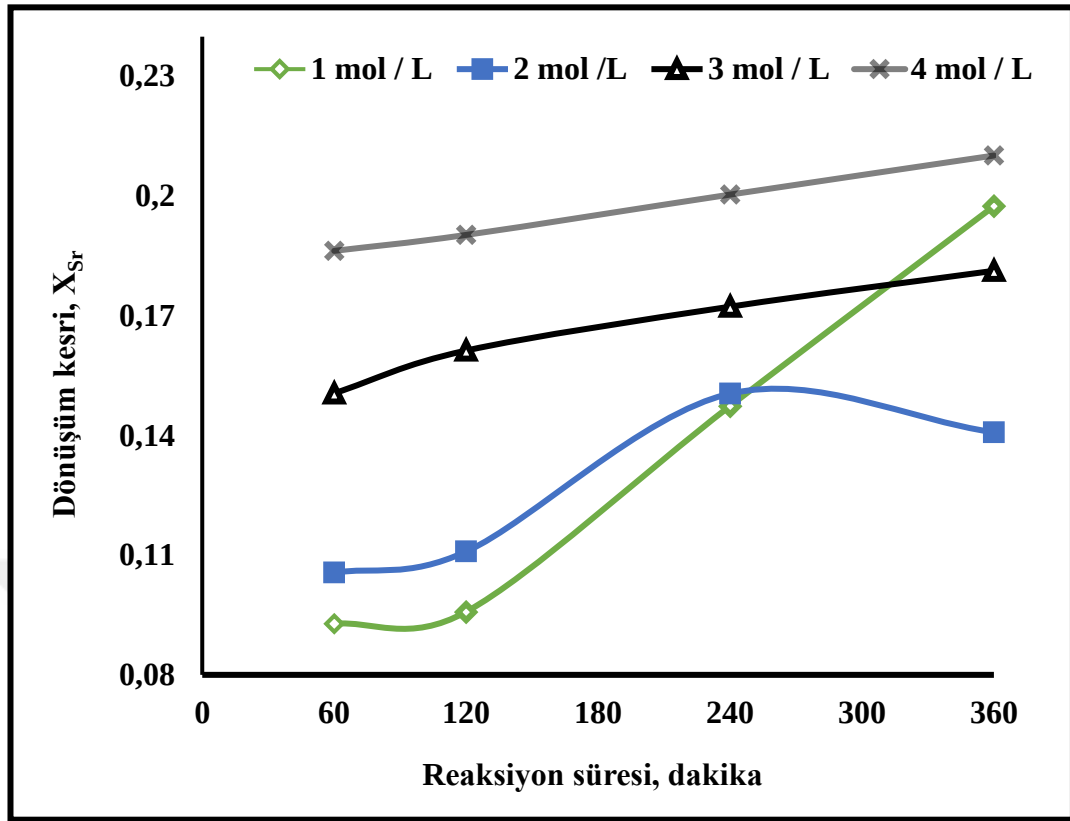
4.5.1.1. Sodyum Karbonat Derişiminin Etkisi

Sodyum karbonat derişiminin çözünme hızı üzerindeki etkisi incelenirken, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı parametreleri sabit tutularak, Na_2CO_3 derişiminin zamanla değişimi ve bunun stronsiyumun dönüşüm kesrinde meydana getirdiği sonuçlar araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında, reaksiyon sıcaklığı 80°C’ de, karıştırma hızı 450 rpm’de, katı/sıvı oranı 2g/100 mL’ de, tane boyutu 100–150 μm aralığında sabit tutulurken, 60–360 dakika süre aralığında ve 1–4 mol/L Na_2CO_3 derişim aralığında, ham selestit cevherinin çözünmesi incelenmiş ve stronsiyumla kalsiyumun dönüşüm kesirleri hesaplanmıştır.

Cevher safsızlık olarak yüksek oranda basanit (kalsiyum sülfat hemihidrat) içermektedir. Liç sonrasında katı/sıvı ayırması yapıldıktan sonra, literatür çalışmaları göz önüne alınarak [50, 70, 71] her bir Na_2CO_3 derişiminde süreye bağlı olarak katı fazda Sr’un SrCO_3 ’a dönüşüm kesri ve kalsiyumun CaCO_3 ’a dönüşüm kesri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.9’da verilmiştir.

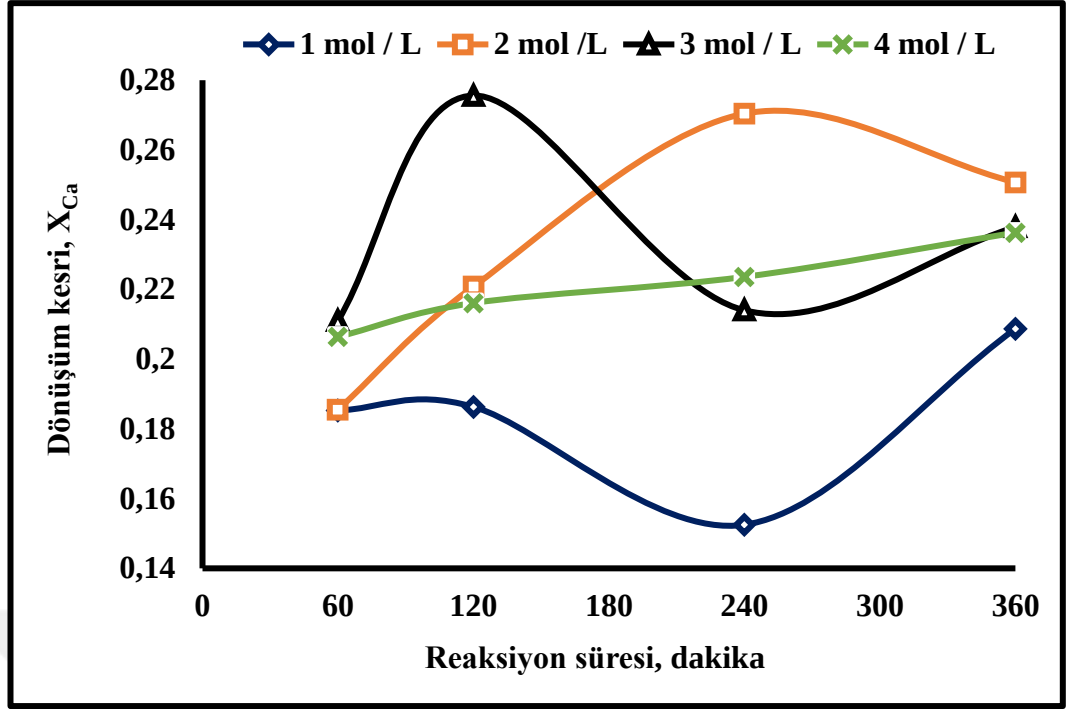
Tablo 4.9. Na₂CO₃ liçinden elde edilen katı fazdaki stronsiyum ve kalsiyumun yüzde cinsinden dönüşüm değerleri

Sabit parametreler				Değişken parametreler				
				Na ₂ CO ₃ derişimi, mol/L				
Reaksiyon sıcaklığı			80°C		1			
Katı/sıvı oranı			2 g/100 mL		2			
Tane boyutu			100-150 µm		3			
					4			
Dönüşüm kesri X _{Sr} , X _{Ca} değerleri								
	1 mol/L		2 mol/L		3 mol/L		4 mol/L	
Reaksiyon süresi, dakika	Sr	Ca	Sr	Ca	Sr	Ca	Sr	Ca
60	0,0928	0,1853	0,1056	0,1855	0,1506	0,2110	0,1863	0,2064
120	0,0958	0,1863	0,1109	0,2208	0,1613	0,2756	0,1903	0,2161
240	0,1474	0,1525	0,1505	0,2704	0,1723	0,2140	0,2004	0,2236
360	0,1975	0,2087	0,1408	0,2507	0,1813	0,2379	0,2102	0,2363

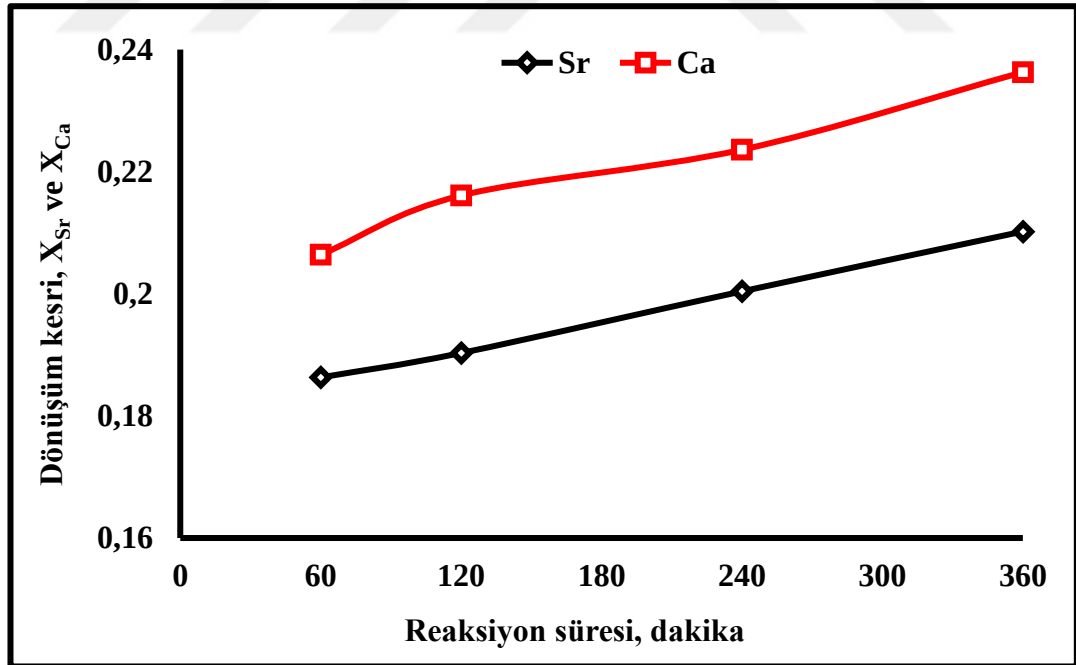


Şekil 4.8. Ham selestit cevherinin Na_2CO_3 liçine ait katı fazdaki stronsiyumun reaksiyon süresine bağlı olarak farklı Na_2CO_3 derişimlerindeki dönüşüm kesirleri (tane boyutu aralığı: 100–150 μm , katı/sıvı oranı: 2g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, karıştırma hızı: 450 rpm)

Stronsiyumun dönüşüm kesri (Şekil 4.8) 1, 3 ve 4 mol/L Na_2CO_3 derişiminde zamanla artış gösterirken, 2 mol/L Na_2CO_3 derişiminde düzensiz olup, önce artıp sonra azalmıştır. Genel olarak, tüm derişimlerdeki dönüşüm kesri değerleri düşük ve en yüksek değer 4 mol/L Na_2CO_3 derişiminde elde edilmiştir. Şekil 4.9’da ise, kalsiyumun dönüşüm kesirleri zamanla 1, 2 ve 3 mol/L Na_2CO_3 derişiminde tutarsız değişimler gösterirken, 4 mol/L Na_2CO_3 derişiminde zamanla düzgün bir artış sergilemiştir. Bu yüzden en uygun Na_2CO_3 derişiminin 4 mol/L olacağına karar verilmiştir. Gerek stronsiyumun gerekse kalsiyumun, 4 mol/L sulu Na_2CO_3 çözeltisindeki davranışı Şekil 4.10’da birlikte verilmiştir.



Şekil 4.9. Ham selestit cevherinin Na_2CO_3 liğine ait katı fazdaki kalsiyumun reaksiyon süresine bağlı olarak farklı Na_2CO_3 derişimlerindeki dönüşüm kesirleri (tane boyutu aralığı: 100–150 μm , katı/sıvı oranı: 2g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, karıştırma hızı: 450 rpm)



Şekil 4.10. Ham selestit cevherinin Na_2CO_3 liğine ait katı fazdaki stronsiyum ve kalsiyumun reaksiyon süresine bağlı olarak 4 mol/L Na_2CO_3 derişiminin etkisi (tane boyutu aralığı: 100–150 μm , katı/sıvı oranı: 2g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, karıştırma hızı: 450 rpm)

Liç katı fazındaki stronsiyum ve kalsiyumun dönüşüm kesri değerleri çok düşük olduğundan dolayı, liç süzöntüsü ve katı fazın çalışma sıcaklığında saf suyla yıkanmasıyla elde edilen yıkama çözeltilerinde stronsiyum ve kalsiyumun miktarları yüzde olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.10'da listelenmiştir.

Tablo 4.10. Liç süzöntüsündeki ve yıkama çözeltilerindeki stronsiyum ve kalsiyumun yüzde cinsinden dönüşüm değerleri

				pH _{ilk}	V _{toplam çözelti (mL)}	pH _{son}	V _{alınan}	V _{son}	%
80°C, 1M	60 dakika	S	Sr	12,12	36	5,09	15	30	0,0026
		YÇ	Ca	12,12	36	5,09	15	30	0,0219
		S	Sr	12,03	40,5	4,4	15	18	0,0018
		YÇ	Ca	12,03	40,5	4,4	15	18	0,0160
80°C, 1M	120 dakika	S	Sr	12,32	38	4,51	15	25	0,0057
		YÇ	Ca	12,32	38	4,51	15	25	0,0538
		S	Sr	11,3	44	4,68	15	35	0,0065
		YÇ	Ca	11,3	44	4,68	15	35	0,0744
80°C, 1M	240 dakika	S	Sr	12,45	42	4,65	15	36	0,0005
		YÇ	Ca	12,45	42	4,65	15	36	0,0359
		S	Sr	12,06	45	4,72	15	32	0,0006
		YÇ	Ca	12,06	45	4,72	15	32	0,0043
80°C, 1M	360 dakika	S	Sr	12,23	41	4,55	15	24	0,0023
		YÇ	Ca	12,23	41	4,55	15	24	0,0151
		S	Sr	12,01	43	4,47	15	36	0,0491
		YÇ	Ca	12,01	43	4,47	15	36	0,0214
80°C, 2M	60 dakika	S	Sr	12,26	37,5	4,5	15	37	0,0009
		YÇ	Ca	12,26	37,5	4,5	15	37	0,0146
		S	Sr	11,96	34	4,74	10	29	0,0027
		YÇ	Ca	11,96	34	4,74	10	29	0,0381
80°C, 2M	120 dakika	S	Sr	12,37	46	4,84	15	30	0,0013
		YÇ	Ca	12,37	46	4,84	15	30	0,0020
		S	Sr	12,24	38	5,12	15	18	0,0005
		YÇ	Ca	12,24	38	5,12	15	18	0,0010

80°C, 2M	240 dakika	S	Sr	12,42	48	5,08	15	44	0,0025
		YÇ	Ca	12,42	48	5,08	15	44	0,0618
		S	Sr	12,27	43	4,48	15	18	0,0009
		YÇ	Ca	12,27	43	4,48	15	18	0,0221
80°C, 2M	360 dakika	S	Sr	12,62	42	3,23	15	48	0,0023
		YÇ	Ca	12,62	42	3,23	15	48	0,0437
		S	Sr	11,97	45	3,5	15	32	0,0041
		YÇ	Ca	11,97	45	3,5	15	32	0,0361
80°C, 3M	60 dakika	S	Sr	12,65	40	4,42	15	57	0,0028
		YÇ	Ca	12,65	40	4,42	15	57	0,0640
		S	Sr	11,95	45	4,59	15	20	0,0013
		YÇ	Ca	11,95	45	4,59	15	20	0,0281
80°C, 3M	120 dakika	S	Sr	12,24	40	4,23	15	29	0,0024
		YÇ	Ca	12,24	40	4,23	15	29	0,0185
		S	Sr	12,05	46	4,25	15	19,5	0,0013
		YÇ	Ca	12,05	46	4,25	15	19,5	0,0279
80°C, 3M	240 dakika	S	Sr	12,5	40	4,86	15	47	0,0043
		YÇ	Ca	12,5	40	4,86	15	47	0,0834
		S	Sr	12,23	45	5,08	15	23	0,0007
		YÇ	Ca	12,23	45	5,08	15	23	0,0298
80°C, 3M	360 dakika	S	Sr	12,68	45	4,58	15	23	0,0029
		YÇ	Ca	12,68	40	5,36	15	25	0,0145
		S	Sr	12,43	40	5,36	15	25	0,0022
		YÇ	Ca	12,43	40	5,36	15	25	0,0239
80°C, 4M	60 dakika	S	Sr	12,65	43	4,35	15	81	0,0142
		YÇ	Ca	12,65	43	4,35	15	81	0,1032
		S	Sr	12,25	37,5	4,7	15	23	0,0041
		YÇ	Ca	12,25	37,5	4,7	15	23	0,0280
80°C, 4M	120 dakika	S	Sr	12,94	37	4,6	15	95	0,0054
		YÇ	Ca	12,94	37	4,6	15	95	0,0645
		S	Sr	12,33	36	4	15	24	0,0011
		YÇ	Ca	12,33	36	4	15	24	0,0274

80°C, 4M	240 dakika	S	Sr	12,88	40	3,97	15	35	0,0028
		YÇ	Ca	12,88	40	3,97	15	35	0,0353
		S	Sr	12,05	40	4,47	15	16	0,0012
		YÇ	Ca	12,05	40	4,47	15	16	0,0234
80°C, 4M	360 dakika	S	Sr	12,96	39	4,25	15	25	0,0015
		YÇ	Ca	12,96	39	4,25	15	25	0,0398
		S	Sr	12,14	35	4,63	15	19	0,0010
		YÇ	Ca	12,14	35	4,63	15	19	0,0252

Gerek katı fazın gerekse sıvı fazın sonuçları karşılaştırıldığında, cevherin çözünen kısmındaki stronsiyum ve kalsiyumun tamamına yakınının katı fazda toplandığı tespit edilmiştir. Sıvı fazdaki değerler katı fazdaki değerler yanında ihmal edilecek düzeyde olduğu için, grafik çizilmemiştir.

4.5.2. Sodyum Hidroksit Liçinde Parametrelerin Etkisi

Ham selestit cevherinin safsızlık olarak yüksek oranda kalsiyum içermesinden dolayı, Na_2CO_3 liçi deneylerinden saf SrCO_3 üretilenmemiştir. Na_2CO_3 cevheri çözecek güçte olmasığundan dolayı, alternatif çözen olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Cevherin NaOH çözeltilerindeki liçi araştırılırken, sodyum hidroksit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresinin etkileri araştırılmıştır. Seçilen liç parametreleri ve seviyeleri Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11. Ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki liçi sırasında seçilen parametreler ve değerleri

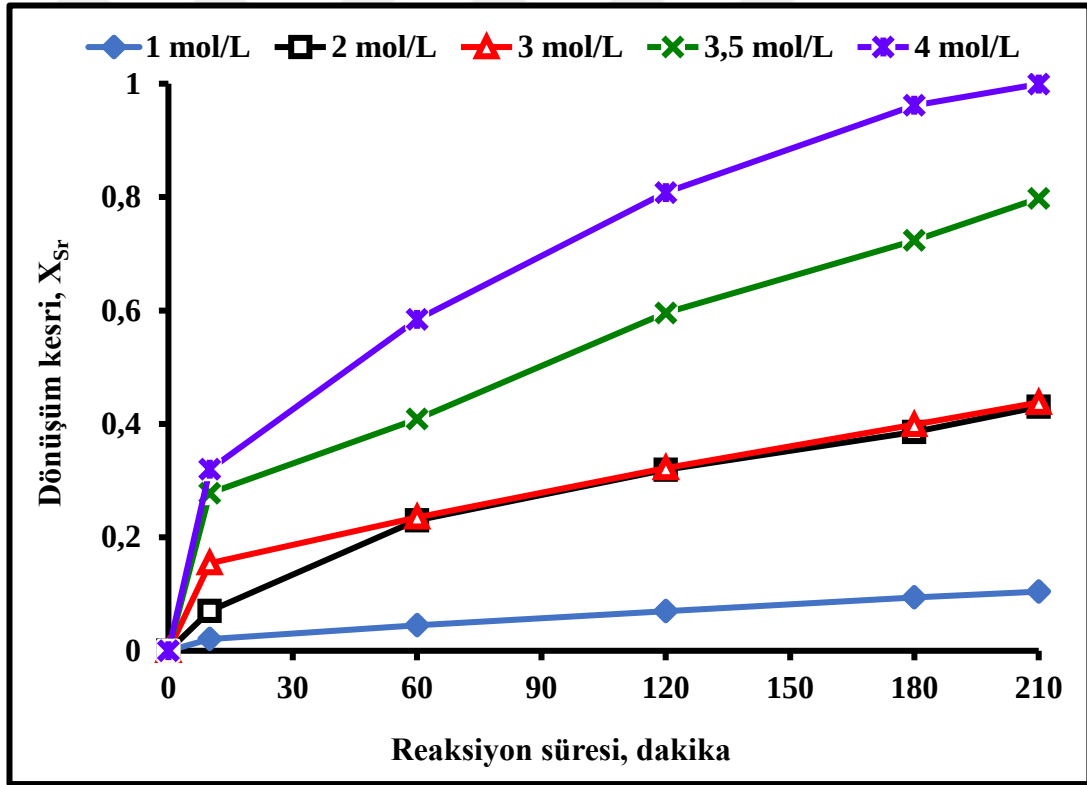
Parametreler	Değerler							
NaOH derişimi, mol/L	1	2	3	3,5	4			
Reaksiyon sıcaklığı, °C	20	40	60	80	85	90		
Karıştırma hızı, rpm	100	300	400	500	600	700	800	900
Katı/sıvı oranı, g/100mL	0,5	1	3	7				
Tane boyutu, µm	45-63	63-100	100-150					

4.5.2.1. Sodyum Hidroksit (NaOH) Derişiminin Etkisi

Ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüğü, sulu NaOH çözeltisinin farklı derişimleri ele alınarak incelenmiştir. NaOH derişiminin etkisi araştırılırken, diğer parametreler sabit değerlerde tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sırasında, sıcaklık 90°C, katı/sıvı oranı 0,5g/100 mL, karıştırma hızı 500 rpm, tane boyutu 63-100 µm elek aralığında sabit tutulurken, sodyum hidroksit çözeltisi ile 1-4 mol/L aralığında ve 0-210 dakika aralığında çalışılmıştır. Farklı NaOH derişimlerindeki liç deneyleri sonucunda elde edilen stronsiyumun dönüşüm kesri değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Dönüşüm kesirlerinin 0–210 dakika aralığında zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle Şekil 4.11’deki grafik oluşturulmuştur.

Tablo 4.12. Sodyum hidroksit derişiminin ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (reaksiyon sıcaklığı: 90°C, karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm)

Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X_{Sr}				
	1 mol/L	2 mol/L	3 mol/L	3,5 mol/L	4 mol/L
0	0	0	0	0	0
10	0,0208	0,0702	0,1547	0,2782	0,3199
60	0,0453	0,2299	0,2354	0,4085	0,5842
120	0,0698	0,3191	0,3223	0,5958	0,8081
3180	0,0943	0,3857	0,3987	0,7236	0,9617
210	0,1043	0,4345	0,4378	0,7977	0,9993



Şekil 4.11. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerinde çözünmesi üzerinde, NaOH derişiminin etkisi (reaksiyon sıcaklığı: 90°C, karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm)

Şekil 4.11'e göre, 1 mol/L NaOH derişiminde 0–210 dakika zaman zarfında stronsiyumun dönüşüm kesri değerleri çok düşüktür. NaOH derişimi arttıkça, dönüşüm artmıştır. 4 mol/L NaOH derişiminde 3,5 mol/L'e göre; 3,5 mol/L NaOH

derişiminde 2 ve 3 mol/L'e göre; 2 ve 3 mol/L NaOH derişiminde ise 1 mol/L derişimine göre gözlenen artış çözünmeyi pozitif yönde etkilemiştir. Sonuç itibariyle, en uygun NaOH derişimi 4 mol/L olarak seçilmiştir.

Özacar ve Şengil (1999), Şaphane – Kütahya'dan (Türkiye) temin ettikleri alünit ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) mineralini kalsine ettikten sonra alüminyum oksit (Al_2O_3) halinde alüminyum kazanmak üzere, NaOH sulu çözeltilerinde liç yapmışlardır. Mineral kalsinasyon sayesinde NaOH içerisinde çözünebilir hale getirilmiştir. Yüksek oranda kuvars (SiO_2) içeren kalsine alünitin çözünürlüğü ve alüminyumun dönüşüm verimi yüksek derişimli NaOH çözeltilerinde artmıştır. Ancak 9 mol/L'dan sonra çözeltiliye alınan kuvars ve alüminyum sodyum alüminyum silikat ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) halinde çöktüğünden dolayı, liç verimi düşmüştür. Ancak sonuç olarak, NaOH derişiminin mineralin çözünürlüğü üzerinde çok etkili olduğu ve çözünmeyi hızlandırdığı belirtilmiştir [72].

Zhao ve ark. (2011), Jiangxi ilinden (Çin) tedarik ettikleri kalsiyum tungstat ($CaWO_4$) cevherine NaOH liçi uygulayarak elde ettikleri wolfram oksidin (WO_3) liç veriminin, NaOH derişimine kuvvetle bağlı olduğunu ve çok derişik ortamda çalışıldığını rapor etmiştir [73].

Erdem ve Yurten (2015), Çinkur tesisinden (Kayseri) sağladıkları çinko atıklarından sulu NaOH çözeltileri kullanarak, yaptıkları liç çalışmalarında, çinko (Zn) ve kurşun (Pb) liçinin NaOH derişiminin artmasıyla hızlandığı ifade edilmiştir [74].

4.5.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

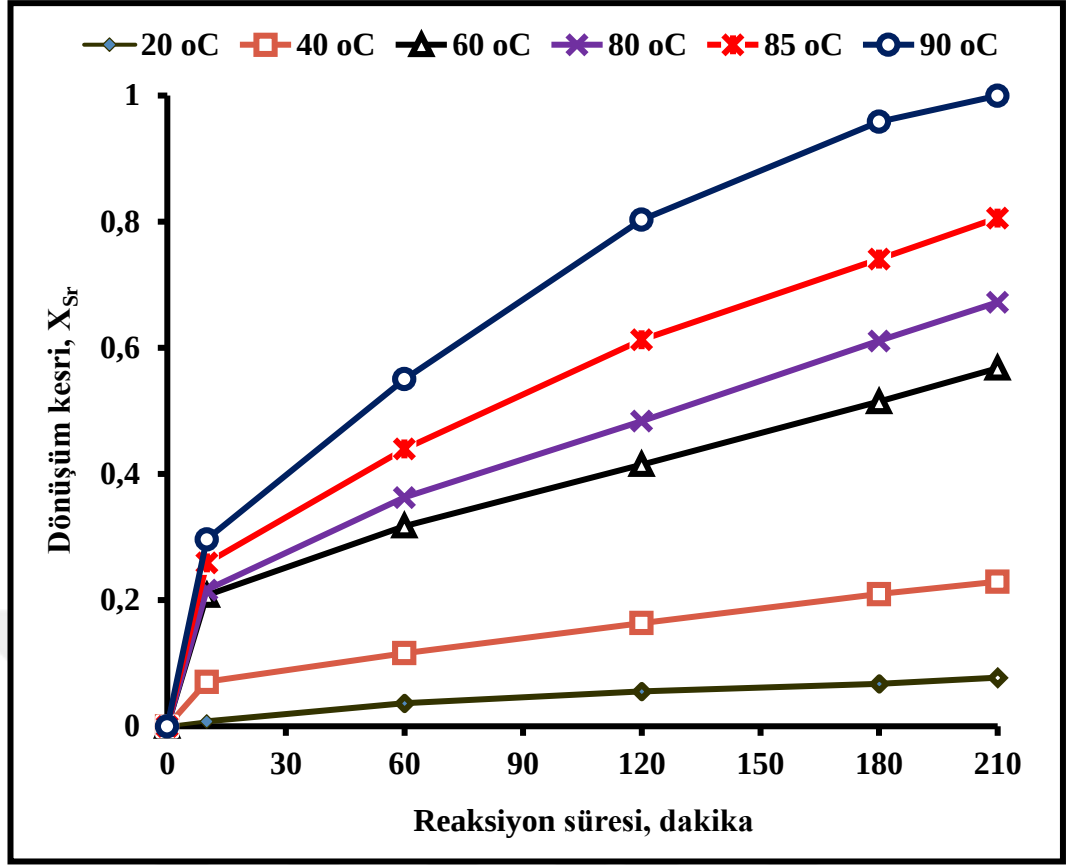
Reaksiyon sıcaklığının ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerindeki etkisi araştırılırken, 20-90°C sıcaklık ve 0-210 dakika süre aralığında deneyler yapılarak, cevherin liç performansı incelenmiştir. Çalışmalar sırasında katı/sıvı oranı 0,5g/100 mL, karıştırma hızı 500 rpm, tane boyutu 63-100 µm aralığında ve NaOH derişimi 4 mol/L olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 4.13. Reaksiyon sıcaklığının ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L)

Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X_{Sr}					
	20°C	40°C	60°C	80°C	85°C	90°C
0	0	0	0	0	0	0
10	0,0078	0,0705	0,2076	0,2161	0,2591	0,2964
60	0,0366	0,1159	0,3175	0,3629	0,4398	0,5505
120	0,0553	0,1637	0,4149	0,4838	0,6128	0,8032
180	0,0672	0,2095	0,5145	0,6110	0,7407	0,9585
210	0,0771	0,2293	0,5676	0,6722	0,8060	0,9997

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi, stronsiyumun dönüşüm kesri, 20°C ve 40°C’de aşırı düşük ve yavaşken, 60°C’den 90°C’ye doğru zamanla hızlanmıştır. Sonuçlar, sıcaklığın çözünmeyi arttırdığını göstermiştir. Cevher oldukça zor çözünen bir yapıda olduğu için, çözünmesi açısından çalışma sıcaklığının yüksek tutulması gerekmektedir. Arrhenius bağıntısında ($k=A.e^{-E_a/RT}$), hız sabitiyle sıcaklık arasındaki eksponansiyel ilişki nedeniyle, sıcaklık artışı reaksiyon hızını arttırmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak söz konusu bağıntıdan hesaplanan aktivasyon enerjisi liç prosesinin hız kontrol edici basamağı hakkında bilgi vermektedir [75]. Buna ilaveten, sıcaklık artışı atomik ve moleküler çarpışmaları arttırmaktadır [76]. Elde edilen verilere dayanarak, en uygun çalışma sıcaklığı 90°C olarak belirlenmiştir.

Smıncakova ve Komorova (2008), Pezinok iline (Slovakya) ait orta tenörlü stibnit cevherinden (Sb_2S_3) antimon liçi amacıyla sodyum sülfür ve sodyum hidroksit ($Na_2S+NaOH$) sulu çözelti karışımını kullanmışlardır. Na_2S ’ün sulu ortamda hidrolize olarak NaOH ürettiği ve NaOH’i destekleyerek bazlık gücünü arttırarak liçi hızlandırdığı buna ilaveten antimon dönüşüm kesrinin sıcaklıkla arttığı ve reaksiyon süresinin kısaldığı rapor edilmiştir [77].



Şekil 4.12. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L)

Xue ve ark. (2009), Guoai Ferroalloy şirketinden (Çin) temin ettikleri titanyum cürufundan ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$) titanyum oksit (TiO_2) elde ettikleri NaOH liçinde, sıcaklığın çok etkili olduğu ve sıcaklık artışıyla NaOH – cüruf karışımının vizkositesinin azaldığı ve çözelti ortamındaki türlerin etkileşiminin hızlandığı için, TiO_2 liçinin hızlandığı rapor edilmiştir [78].

Santos ve ark. (2010), % 34–39 tenörlü çinko silikat ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) cevherinden çinko (Zn) kazanımı için NaOH sulu çözeltilerinde liç gerçekleştirmişlerdir. Çinko, çinko tetrahidrokso bileşiği $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ halinde çözeltiye alınmıştır. Ve bu dönüşümün çok önemli derecede sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir [79].

Ghasemi ve Azizi (2018), İsfahan (İran) ilinde bulunan Goshfil atık tesisinden tedarik ettikleri smitsonit (ZnCO_3) ve seruzit (PbCO_3) içeren düşük tenörlü atığı NaOH sulu çözeltilerinde liç yapmıştır. Sulu ortamdaki hidroksil iyonlarıyla (OH^-), smitsonit

ve seruzit arasındaki reaksiyonlarla sırasıyla çinko tetrahidrokso $[Zn(OH)_4^{=}]$ ve kurşun tetrahidrokso $[Pb(OH)_4^{=}]$ komplekslerini elde etmişlerdir. Liç sırasında yapılan sıcaklık artışının, hidrokso bileşiklerinin oluşum hızını arttırdığını ifade etmişlerdir. Bunun sebebini ise, sıcaklığın çözeltideki türleri aktive ettiği şeklinde açıklamışlardır [80].

4.5.2.3. Karıştırma Hızının Etkisi

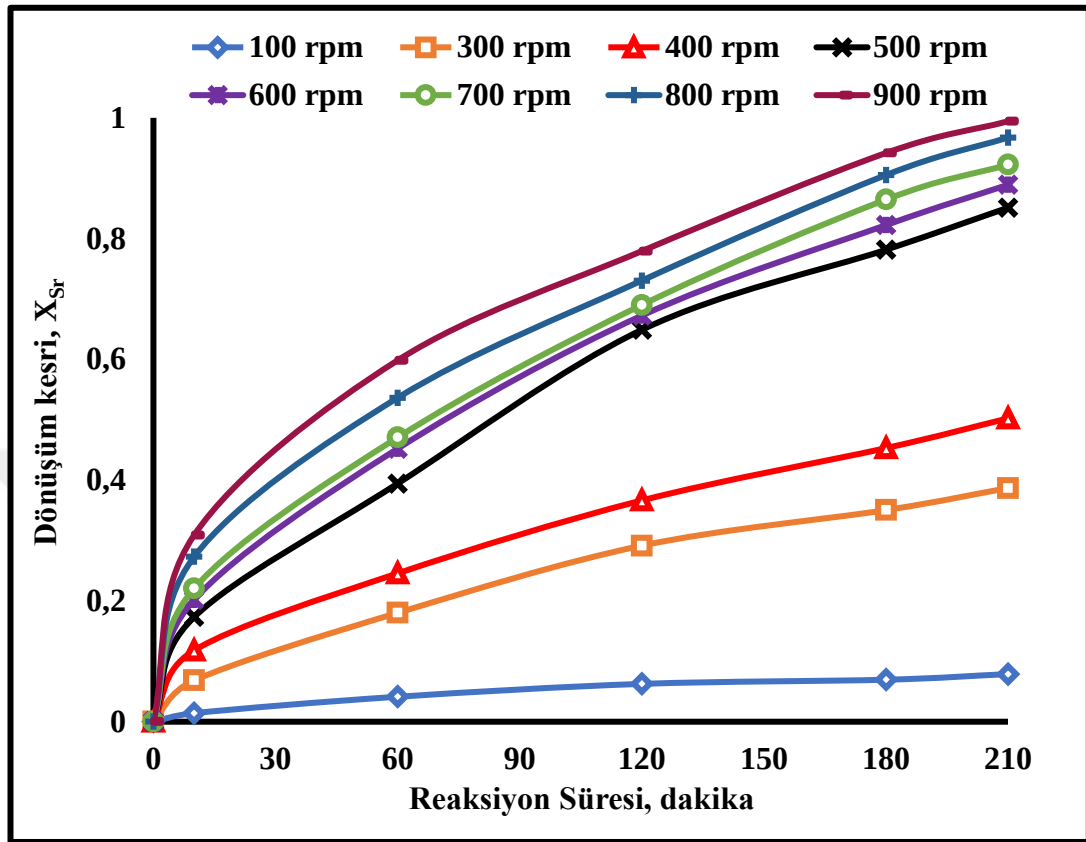
Ham selestit cevherinden stronsiyumun liçinin karıştırma hızına bağlı olarak ne ölçüde değiştiğini araştırmak amacıyla, 90°C reaksiyon sıcaklığında, 63-100 µm tane boyutunda, 4 mol/L NaOH derişiminde ve 0,5g/100 mL katı/sıvı oranında, 100–900 rpm ve 0–210 dakika süre aralığında farklı karıştırma hızlarında liç deneyleri yapılmıştır.

Tablo 4.14. Karıştırma hızının ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L, reaksiyon sıcaklığı: 90°C)

Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X_{Sr}							
	100 rpm	300 rpm	400 rpm	500 rpm	600 rpm	700 rpm	800 rpm	900 rpm
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,0142	0,0684	0,1181	0,1733	0,2019	0,2206	0,2732	0,3089
60	0,0413	0,1802	0,2456	0,3943	0,4521	0,4707	0,5363	0,5984
120	0,0626	0,2915	0,3664	0,6489	0,6725	0,6901	0,7304	0,7792
180	0,0695	0,3504	0,4531	0,7815	0,8223	0,8646	0,9053	0,9418
210	0,0789	0,3869	0,5022	0,8512	0,8891	0,9225	0,9673	0,9943

Tablo 4.14 ve Şekil 4.13 dikkate alındığında, stronsiyumun dönüşüm kesri 100 ve 300 rpm’ de düşük seyrederken, 400 rpm’den itibaren önemli bir artış gözlenmiştir. 500 rpm’den daha büyük karıştırma hızlarındaki dönüşüm kesri ufak sıçramalarla artmaya devam etmiştir. Karıştırma hızının artması, çözeltide süspanse halde bulunan katı taneciklerin çözelti ile etkileşimini ve liç hızını arttırmıştır [75, 80]. Stronsiyumun selestit cevherinden liçi, karıştırma hızına önemli ölçüde bağlıdır. Liçin ekonomikliğı

ve cihazın yorulma durumu gözönüne alındığında, en uygun karıştırma hızının 500 rpm olduğu sonucuna varılmıştır. Liç süresi olarak 210 dakika alınmıştır.



Şekil 4.13. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde karıştırma hızının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL, tane boyutu: 63-100 μ m, NaOH derişimi: 4 mol/L, reaksiyon sıcaklığı: 90°C)

Jarupisithorn ve ark. (2002), Tayland'taki bir atık tesisinden temin ettikleri atıktan çinko kazanımı amacıyla NaOH liçi yapmışlardır. Çinko liçi veriminin, 500–850 rpm karıştırma hızı aralığında artarak sabitlendiği ve genel olarak değişmediği görülmüştür. Liç reaksiyonunun kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği için, karıştırma hızından bağımsız ve difüzyon kontrollü olmadığı belirtilmiştir [81].

Tongamp ve ark. (2010), sodyum hidrojen sülfür (NaHS)–sodyum hidroksit (NaOH) çözelti karışımı içerisinde enarjit mineralinden (Cu_2AsS_4), bakırın (Cu) bakır sülfür (CuS) olarak kazanımı için, arseniği (As) uzaklaştırmışlardır. Çünkü mineralde önemli oranda buluna arsenik, CuS dönüşüm verimini düşürmüştür. Bu doğrultuda,

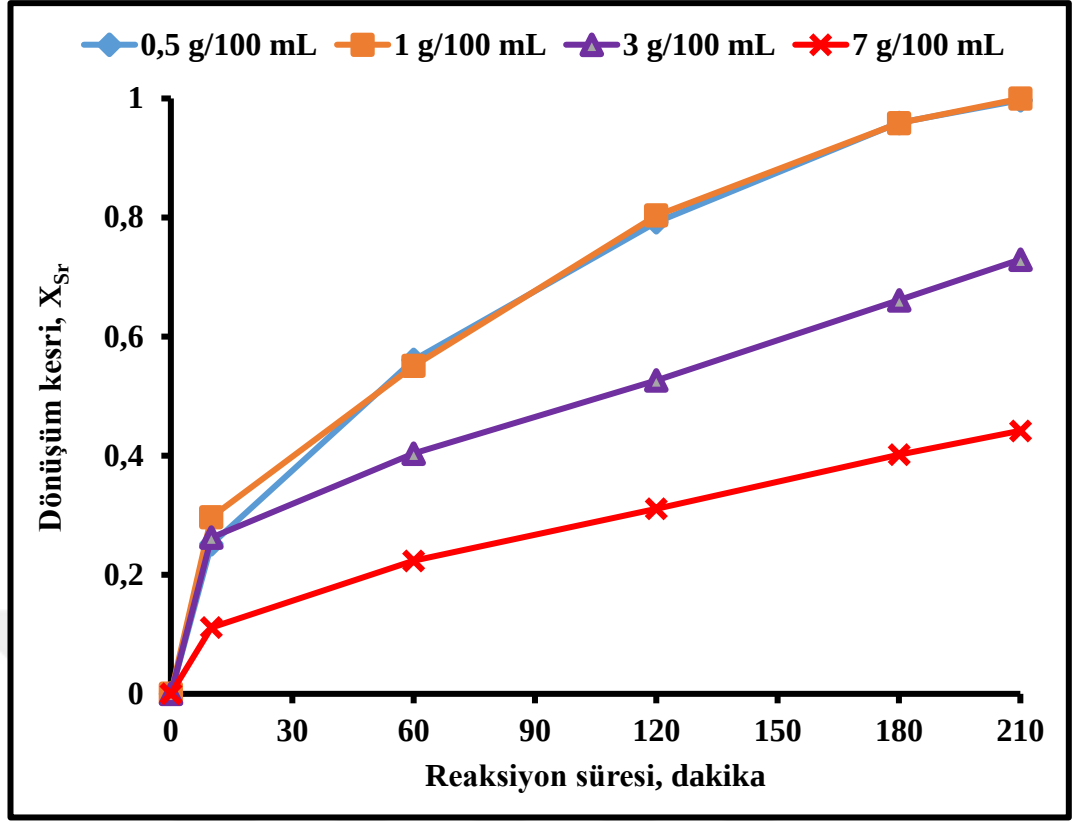
yaptıkları liç çalışmalarında, karıştırma hızı arttıkça arseniğin mineralden uzaklaşan miktarının arttığı ve CuS'e dönüşümün hızlandığı belirtilmiştir. Liç üzerinde karıştırma hızının etkili olması ise reaksiyon difüzyon kontrollü olduğu göstermiştir [82].

4.5.2.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerinde katı/sıvı oranının etkisi, 500 rpm karıştırma hızı, 90°C reaksiyon sıcaklığı, 63-100 μm tane boyutu, 4 mol/L NaOH derişimi sabit tutularak, 0,5g/100 mL-7g /100 mL katı/sıvı oranı ve 0–210 dakika süre aralığında araştırılmıştır. Tablo 4.15'te farklı katı/sıvı oranlarında elde edilen stronsiyumun dönüşüm kesri değerleri bulunmaktadır. Şekil 4.14'te ise farklı katı/sıvı oranlarında hesaplanan X_{Sr} değerlerinin süreyle değişimi görülmektedir.

Tablo 4.15. Katı/sıvı oranının ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, tane boyutu: 63-100 μm , NaOH derişimi: 4 mol/L)

Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X_{Sr}			
	0,5 g/100mL	1 g/100mL	3 g/100mL	7 g/100mL
0	0	0	0	0
10	0,2510	0,2964	0,2624	0,1112
60	0,5608	0,5505	0,4036	0,2235
120	0,7920	0,8032	0,5265	0,3108
180	0,9591	0,9585	0,6610	0,4018
210	0,9970	0,9997	0,7295	0,4418



Şekil 4.14. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, tane boyutu: 63-100 µm, NaOH derişimi: 4 mol/L)

Liç reaksiyonunun başında, ham selestit cevheriyle sodyum hidroksit çözeltisi arasındaki reaksiyon henüz başlamadığı için, stronsiyumun dönüşüm kesri tüm katı/sıvı oranlarında sıfırdır. Ancak katı/sıvı oranının artmasıyla zamanla birlikte çözünme yavaşlayarak, azalmıştır (Şekil 4.14). En yüksek dönüşümün gerçekleştiği 210. dakikada, 0,5g/100 mL, g/100 mL, 3g/100 mL ve 7g/100 mL oranları için sırasıyla, 0,9970; 0,9997; 0,7295; 0,4418 X_{Sr} değerleri elde edilmiştir. Katı/sıvı oranının artması, liç çözeltisinin viskozitesini arttırarak, yığın çözeltinin cevher taneciklerine difüzyonunu ve kütle transferini yavaşlatarak, çözünme üzerinde olumsuz bir etki yapmaktadır [83]. Sonuç olarak, katı/sıvı oranı stronsiyum liçinde önemli parametrelerden birini oluşturmaktadır. Bundan sonraki deneylerde, optimum katı/sıvı oranı olarak 0,5 g/100 mL seçilmiştir.

Parada ve ark. (2014), Montana iline bağılı Butte kasabasında bulunan maden ocağından tedarik ettikleri (Amerika Birleşik Devletleri) enarjit mineralinden (Cu_2AsS_4), bakırın (Cu) bakır sulfur (CuS) olarak geri kazanılması sırasında, katı / sıvı oranının artmasıyla, liç çözeltisinin yoğunlaştığı ve bakır sulfur dönüşümünün yavaşladığı rapor edilmiştir [84].

Abalı ve ark (2017), Hakkari (Türkiye) iline ait smitsonit cevherinin borik asit çözeltilerindeki liçinin, katı/sıvı oranının azalmasıyla arttığını ve smitsonit cevherinden çinko kazanımının hızlandığını rapor etmişlerdir [85].

Gu ve ark. (2019), Hunan'da (Çin) bulunan pirometalurji (yüksek sıcaklık liçi) tesisinden toplanan baca küllerinden arseniği (As) uzaklaştırmak amacıyla sodyum hidroksit–hidrojen peroksit ($\text{NaOH-H}_2\text{O}_2$) çözelti karışımıyla liç yapmışlardır. Çalışmada, katı/sıvı oranı azaldıkça, liç sisteminin viskozitesinin düşerek, akışkanlığının arttığı, katı taneciklerin yüzey alanının genişlemesinden dolayı yüzey - çözelti etkileşiminin hızlandığı ve arsenik liçinin yüksek oranla başarıldığı bildirilmiştir. Bunun yanında, arsenik liçinin katı / sıvı oranının azalmasıyla artması hidroksil iyonlarıyla (OH^-) etkileşen arsenik miktarındaki artışla açıklanırken, baca külünde arsenit (As_2O_3) formunda +3 değerlikli olan arsenik, arsenik asit (H_3AsO_4) formunda +5 değerlikli arseniğe yükseltgenmiştir [86].

Qin ve ark. (2015), Liaoning (Çin) ilinden temin ettikleri szalbelyit cevherinden ($\text{Mg}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$) sodyum metaborat dihidrat ($\text{NaBO}_2.2\text{H}_2\text{O}$) elde etmek amacıyla NaOH liçi yapmışlardır. Sonuçta, katı /sıvı oranının artmasıyla liç hızının azaldığı ifade edilmiştir [87].

4.5.2.5. Tane Boyutunun Etkisi

Ham selestit cevherinden stronsiyumun çözünmesinde rol oynayan tane boyutunun etkisini incelemek amacıyla, 500 rpm karıştırma hızı, 90°C reaksiyon sıcaklığı, 0,5 g/100 mL katı/sıvı oranı ve 4 mol/L NaOH derişimi sabit tutularak, 45–63, 63–100, 100–150 μm tane boyutları kullanılarak, 0–210 dakika aralığında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.16 ham selestit cevherinin ortalama tane boyutlarını ve Tablo 4.17 tane boyutu parametresinin çalışılması sonucunda elde

edilen deneysel verileri içermektedir. Şekil 4.15'te stronsiyum liçinde tane boyutunun etkisi görülmektedir.

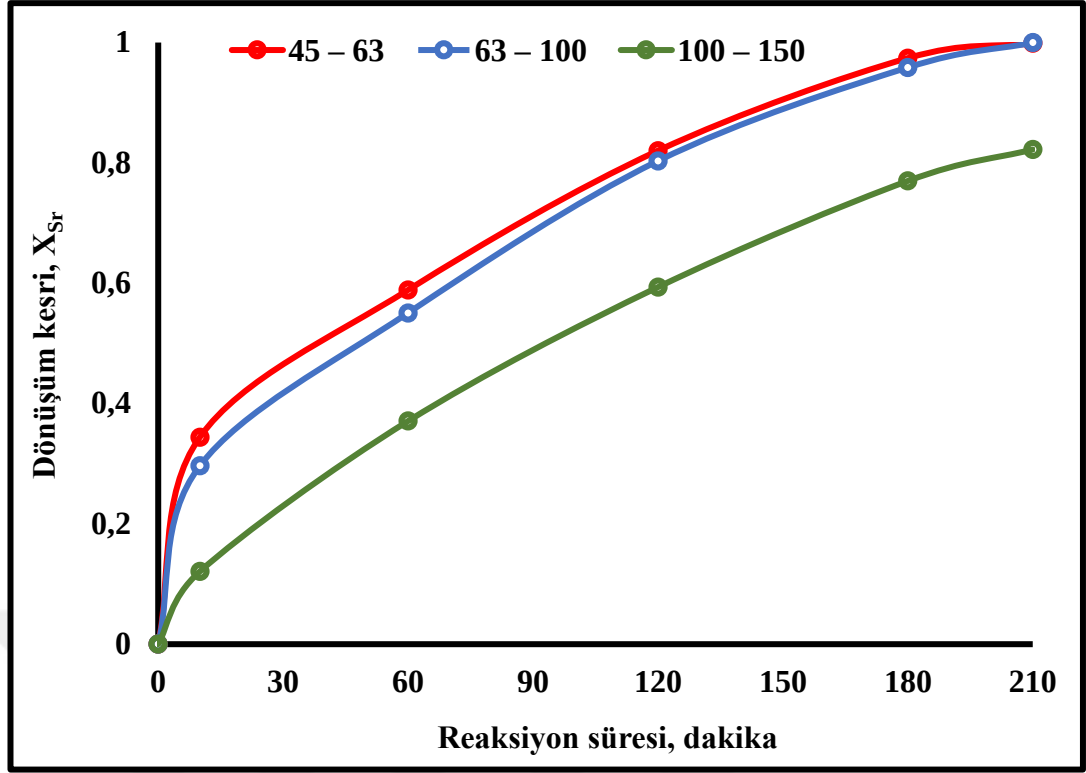
Tablo 4.16. Ham selestit cevherinin ortalama tane boyutları

Tane boyutu aralığı (µm)	Ortalama tane boyutu (µm)
45-63	54
63-100	81,5
100-150	125

Tablo 4.17. Tane boyutunun ham selestit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, NaOH derişimi: 4 mol/L)

Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X_{Sr}		
	45-63 µm	63-100 µm	100-150 µm
0	0	0	0
10	0,3441	0,2965	0,1208
60	0,5888	0,5506	0,3709
120	0,8203	0,8033	0,5934
210	0,9988	0,9997	0,8221

45-63 'den 100-150 µm'ye doğru tane boyutu aralığı arttıkça, stronsiyum çözünme veriminin azaldığı görülmektedir. 45-63, 63-100 ve 100-150 µm aralıklarında sırasıyla en yüksek 0,9988-0,9997-0,8222 dönüşüm kesri elde edilmiştir. 45-63, 63-100 µm 'de birbirine yakın sonuçlar elde edilirken, 100-150 µm'de stronsiyum çözünme veriminin düştüğü tespit edilmiştir. 63 - 100 µm' den küçük tane boyutu aralıklarında, stronsiyum liçinin tane boyutundan bağımsız olduğu, fakat 63-100 µm'den daha büyük tane boyutu aralıklarında ise liç çözeltisine geçen stronsiyum miktarının azaldığını ifade etmek yerinde olacaktır. Deneysel liç çalışmalarında, diğer parametrelerin cevherin çözünmesine olan etkisi araştırılırken, 63-100 µm tane boyutu aralığının kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.15. Ham selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde tane boyutunun etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 90°C, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, NaOH derişimi: 4 mol/L)

Nayl ve ark. (2009), ilmenit cevherinin (FeTiO_3), amonyum hidroksit (NH_4OH) çözeltilerindeki liçini çalışırken, tane boyutundaki azalmanın yüzey alanını arttırdığını ve titanyumun liçini hızlandırdığını rapor etmişlerdir [88].

Raza ve ark. (2015), Balochistan'a ait (Pakistan) magnezit (MgCO_3) mineralinin süksinik asit ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) çözeltilerindeki liçini çalıştıkları çalışmada, liç veriminin tane boyutunun küçülmesiyle arttığını rapor etmişlerdir. Tane boyutu küçüldükçe, çözücü ile etkileşen yüzey alanının genişlediği belirtilmiştir [89].

4.5.3. Nitrik Asit Liçinde Parametrelerin Etkisi

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki kinetiği incelenirken, deneysel çalışmalarda kullanılan katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve nitrik asit derişimi ve sıcaklık parametrelerinin değerleri Tablo 4.18’de verilmiştir. Tüm deneyler sırasında tane boyutu 125–250 µm olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 4.18. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit liçinde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler		Değerler				
Sabit parametre	Tane boyutu, µm	125-250				
Değişken parametre	HNO ₃ derişimi, mol/L	0,5	3	4	6	
	Katı/sıvı oranı, g/100 mL	0,5	3	7		
	Karıştırma hızı, rpm	100	300	500	700	
	Reaksiyon sıcaklığı, °C	20	40	60	80	
	Reaksiyon süresi, dakika	0	10	60	180	240

4.5.3.1. Nitrik Asit (HNO₃) Derişiminin Etkisi

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü, nitrik asidin derişimi göz önüne alınarak incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, nitrik asit derişimi dışındaki diğer tüm parametreler sabit tutularak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Farklı nitrik asit derişimleri kullanılarak (0,5-3-4-6 mol/L), 0-240 dakika aralığında, 80°C sıcaklıkta, 500 rpm karıştırma hızında ve 0,5 g/100 mL katı/sıvı oranı ile çalışılmıştır. Şekil 4.16’da cevherden kazanılan stronsiyumun dönüşüm kesrinin zamanla değişimi verilmiştir. Düşük asit derişimde (0,5 mol/L) stronsiyumun dönüşümü %38,44 iken, HNO₃ asit derişiminin artmasıyla bu değer 3 mol/L’de % 63,91; 4 mol/L’de % 81,00 ve 6 mol/L’de % 85,56’dır. 4 ve 6 mol/L’de hesaplanan

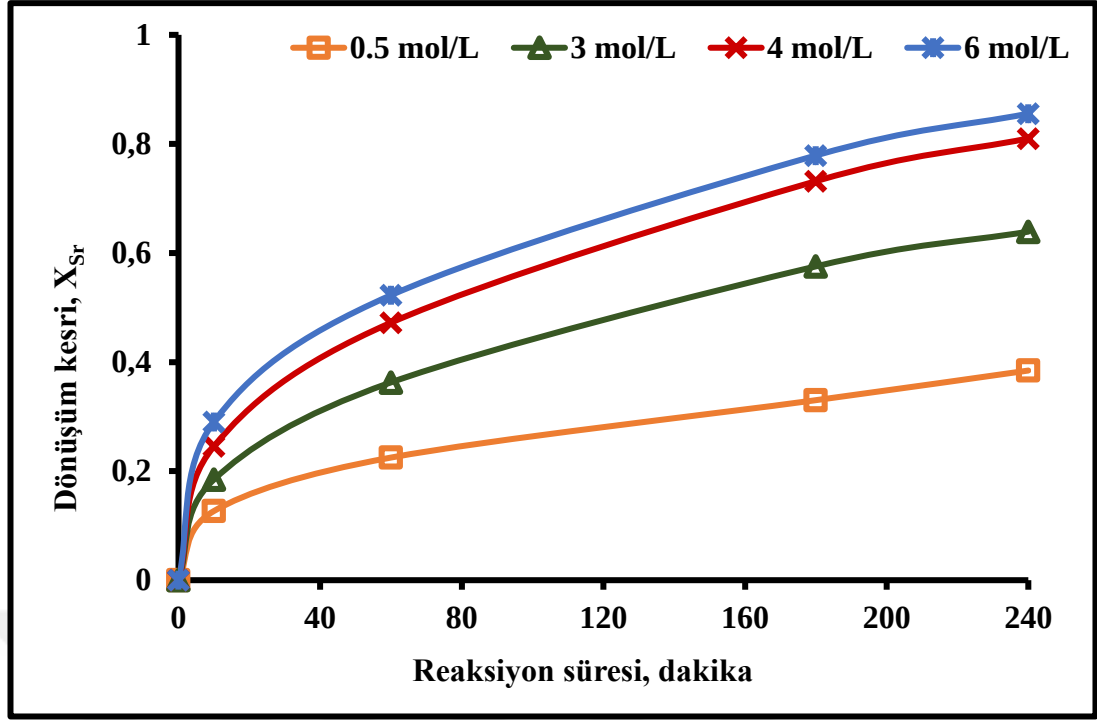
dönüşüm kesri değerleri 0,5 ve 3 mol/L'ye nazaran farkedilir ölçüde farklıdır ancak 4 ve 6 mol/L'de elde edilen değerler ise birbirine yakın olduğu için, asit sarfiyatını önlemek ve ekipman korozyonunu düşürmek amacıyla en uygun derişim olarak 4 mol/L'nin kullanılmasına karar verilmiştir. Buna ek olarak, HNO₃ derişimindeki artışın selestitin çözünmesini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılabilir. Buna ek olarak, nitrik asit derişiminin, selestitin çözünmesini etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğu yorumu yapılabilir.

Ağaçayak ve ark. (2016), lateritik nikel cevherinden nikel kazanımının nitrik asit derişiminin artması ile arttığını rapor etmişlerdir [90].

Baba ve ark. (2007), ise Nijerya'ya ait tantalit cevherinin nitrik asitteki çözünme kinetiğini araştırırken, asit derişimi arttıkça ortamdaki H⁺ iyonlarının aktivitesinin artmasından dolayı, çözünmenin hızlandığı sonucuna varmışlardır [91].

Tablo 4.19. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde HNO₃ derişiminin etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, tane boyutu: 125-250 µm)

Sabit parametreler		Değişken parametre			
Sıcaklık: 80°C		HNO ₃ derişimi			
Karıştırma hızı: 500 prm		0,5 mol/L			
Katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL		3 mol/L			
Tane boyutu: 125-250 µm		4 mol/L			
		6 mol/L			
Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X _{Sr}				
	0,5 mol/L	3 mol/L	4 mol/L	6 mol/L	
0	0	0	0	0	
10	0,1268	0,1846	0,2455	0,2902	
60	0,2249	0,3627	0,4722	0,5226	
180	0,3301	0,5754	0,7316	0,7788	
240	0,3844	0,6391	0,8100	0,8556	



Şekil 4.16. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO_3 çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde HNO_3 derişiminin etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C , katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, tane boyutu: 125-250 μm)

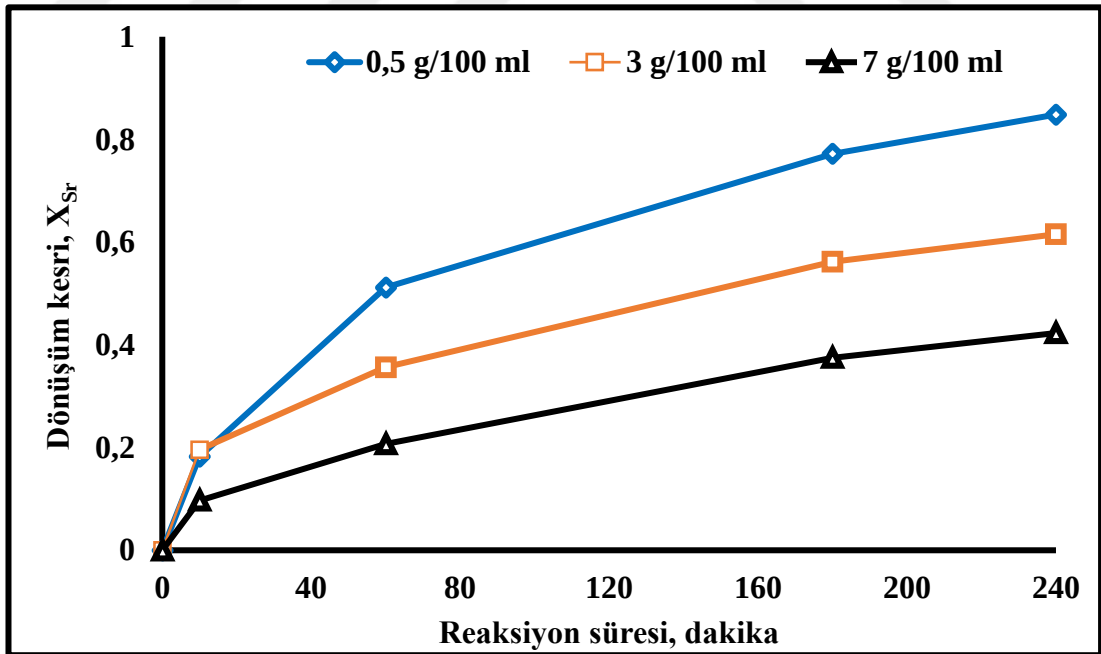
4.5.3.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Zenginleştirilmiş selestit cevherinden kazanılan stronsiyumun dönüşüm kesri üzerinde katı/sıvı oranının etkisinin araştırıldığı liç deneyleri, farklı katı/sıvı oranlarında (0,5–3–7 g/100 mL) 0–240 dakika süre aralığında, 4 mol/L HNO_3 asit derişiminde, 500 rpm karıştırma hızında, 80°C sıcaklıkta ve 125-250 μm sabit tane boyutunda gerçekleştirilmiştir. Değişen katı/sıvı oranlarına göre, hesaplanan dönüşüm kesirleri Tablo 4.20’ de verilmiştir. Şekil 4.17’de her bir oranda dönüşüm kesri değerleri kendi içinde zamanla artış göstermiştir. Ancak katı/sıvı oranı arttıkça, cevherin çözünme hızı yavaşlayarak, ekstrakte edilen stronsiyum miktarının azalmasıyla sonuçlanmıştır. 0,5–3–7 g/100 mL oranlarında ve 240. dakikada sırasıyla, 0,8485 (%84,85), 0,6154 (%61,54) ve 0,4230 (%42,31) dönüşüme ulaşılmıştır. Veriler liç veriminin katı/sıvı oranı ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Bu bağlamda, oran arttıkça, HNO_3 çözeltisinin birim hacmi başına düşen katı tanecik sayısı artarak, liç çözeltisi viskozlaşır ve katı–çözgen temas sıklığı düşer. Zhang ve arkadaşları (2015) yüksek basınçlı otoklavda laterit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki çözünmesinin

katı/sıvı oranının artmasıyla azaldığını rapor etmişlerdir [92]. Nitrik asit ortamında Ajemba ve Onukwuli Udi kilinden alüminyum liç veriminin ve Walawalkar fosfojipsten nadir toprak elementlerinin liçinin katı/sıvı oranı ile ters orantılı olarak değiştiğini rapor etmişlerdir [9, 93].

Tablo 4.20. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm)

Sabit parametreler		Değişken parametre	
HNO ₃ derişimi: 4 mol/L		Katı/sıvı oranı	
Karıştırma hızı: 500 rpm		0,5g/100 mL	
Sıcaklık: 80°C		3 g/100 mL	
Tane boyutu: 125-250 µm		7 g/100 mL	
Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X _{Sr}		
	0,5 g/100 mL	3g/100 mL	7 g/100 mL
0	0	0	0
10	0,1824	0,1960	0,0969
60	0,5116	0,3566	0,2069
180	0,7719	0,5618	0,3748
240	0,8485	0,6154	0,4230



Şekil 4.17. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO₃ çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranının etkisi (karıştırma hızı: 500 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm)

4.5.3.3. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının liç üzerindeki etkisi 125–250 µm sabit tane boyutu aralığındaki, zenginleştirilmiş selestit cevheri ile 100, 300, 500 ve 700 rpm'de çalışarak, 4 mol/L nitrik asit, 500 rpm karıştırma hızı, 80°C reaksiyon sıcaklığında ve 0-210 dakika süre aralığında araştırılmıştır. Şekil 4.18'den görüleceği üzere 240. dakikaya kadar cevherin çözünürlüğü ve buna paralel olarak stronsiyumun dönüşüm kesri sürekli olarak artmıştır. En yüksek çözünürlüğün sağlandığı 240. dakikayı göz önünde bulundurursak, 100, 300, 500 ve 700 rpm' de liç verimleri sırasıyla %43,67; %66,57; %85,56 ve %91,10'dir. Genel seyri itibariyle, 100–700 rpm aralığında, karıştırma hızının liçi pozitif yönde etkilediği açıkça görülmektedir.

Başlangıç şartları altında, düşük karıştırma hızlarında (100 rpm ve 300 rpm) işlenmiş selestitin çözünme hızının yavaş ve liç veriminin düşük olması beklenen bir durumdur. Yüksek karıştırma hızlarında (500 ile 700 rpm) ise çözünmenin belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. 500 ile 700 rpm karıştırma hızları arasındaki fark 0,0554 olup, 500 rpm' den daha büyük karıştırma hızlarında stronsiyumun dönüşüm hızının ve liç veriminin fark edilir ölçüde değişmeyeceği görülmüştür. Diğer taraftan, bir tesiste karıştırma hızının artması yatırım ve işletme giderleri açısından ekonomik görülmediği için, bundan sonraki tüm çalışmalarda karıştırma hızı olarak 500 rpm kullanılmıştır.

Castillejos ve ark. (1996), % 13,24 SrCO_3 içeren % 76,48 SrSO_4 tenörlü selestit cevherini destile suyla yıkayıp, zenginleştirdikten sonra, sodyum karbonat çözeltilerinde çözerken, zenginleştirilmiş selestitin liç hızının düşük karıştırma hızlarında yavaşladığı, karıştırma hızının artmasıyla hızlandığı ve bir noktadan sonra ise değişmediğini saptanmıştır. Liç hızının değişmediği noktada ise selestit taneciklerinin çözeltide süspanse halde ve dengede bulunduğunu ve çözünmenin karbonat iyonlarının yığın çözeltiden tanecik yüzeyine difüzyonu ile gerçekleştiğini açıklamıştır [50].

Erdemoğlu ve ark. (2006), zenginleştirilmiş selestit cevherinin sodyum sülfat çözeltileri içerisindeki çözünürlüğünü incelerken, karıştırma hızının artmasıyla

stronsiyum sülfatın stronsiyum sülfite dönüşüm kesrinin arttığını ancak belli bir noktadan sonra sabit kaldığını belirtmişlerdir [57].

Zorağa ve ark. (2016), zenginleştirilmiş selestit cevherinin eş molar miktarlarda amonyum bikarbonat ve amonyum karbamat içeren çözeltilerde stronsiyum sülfatın stronsiyum karbonata dönüşümünün karıştırma hızından bağımsız olduğunu rapor etmişlerdir [61].

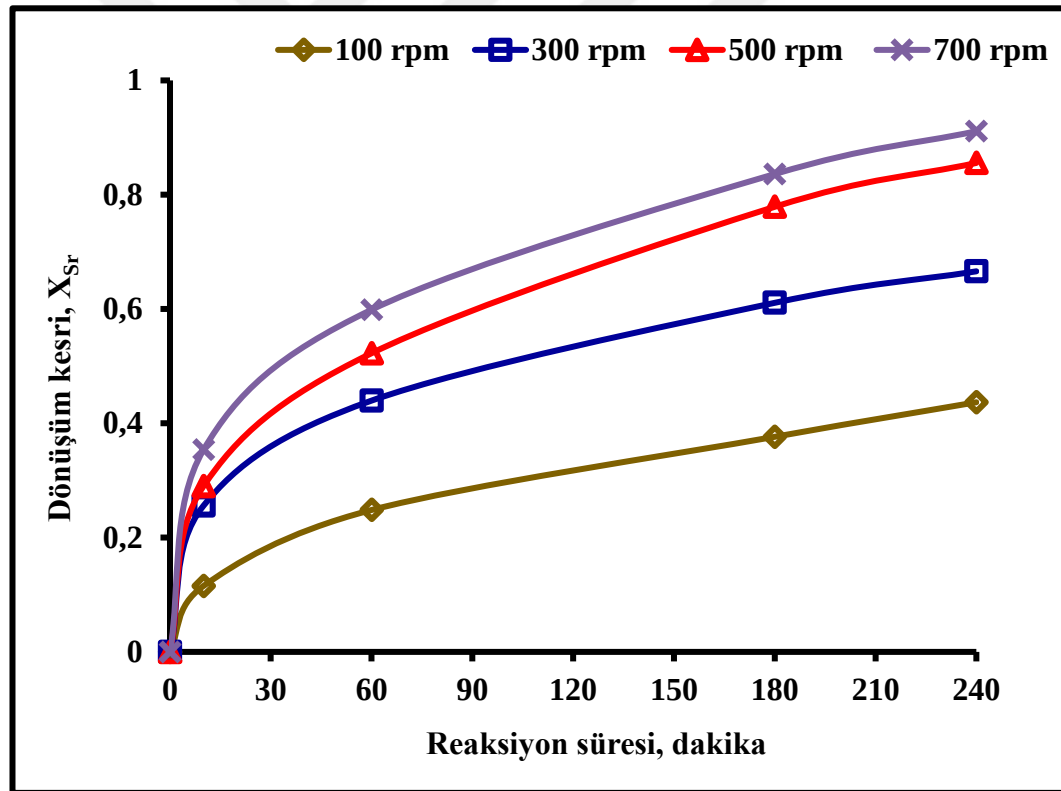
Bilal (2003), Bursa ili'nin Kestelek köyünden temin edilen yüksek saflıktaki kolemanit cevherini sülfürik asit çözeltilerinde çözdüğü çalışmasında, karıştırma hızının tesirini araştırırken liçin karıştırma hızından etkilenmesinin, difüzyon temelli olmasından kaynaklandığını, karıştırma hızının artmasıyla mineral taneciklerinin etrafında oluşan ve mineralin çözünme hızını azaltan film tabakasının incelendiğini ve çözeltiden tanecik yüzeyine kütle taşınımının hızlandığını ifade etmiştir [94].

Abalı ve ark. (2007), Eti Maden'den (Kırka, Eskişehir, Türkiye) temin ettikleri tinkal cevherinin fosforik asit çözeltilerindeki liçi üzerinde karıştırma hızının etkisini araştırmışlardır. Liç hızının, karıştırma hızının artmasıyla arttığını ifade etmişlerdir [95].

Ekmekyapar ve ark. (2015), malahit cevherinin amonyum sülfat çözeltilerindeki liçi üzerinde karıştırma hızı parametresini çalıştıklarında, karıştırma hızı arttıkça, cevher taneciklerinin etrafında oluşan sıvı film tabakası kalınlığının azaldığı ve liçin sıvı film tabakasından tanecik yüzeyine difüzyon üzerinden meydana geldiğini, buna ek olarak liç için en uygun karıştırma hızında taneciklerin iyi süspansiyon olduğunu belirtmiştir [75].

Tablo 4.21. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde karıştırma hızının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm)

Sabit parametreler		Değişken parametreler			
Asit derişimi: 4 mol/L		Karıştırma hızı			
Katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL		100 rpm			
Sıcaklık: 80°C		300 rpm			
Tane boyutu: 125-250 µm		500 rpm			
		700 rpm			
Reaksiyon süresi dakika	Dönüşüm kesri, X_{Sr}				
	100 rpm	300 rpm	500 rpm	700 rpm	
0	0	0	0	0	
10	0,1154	0,2559	0,2902	0,3538	
60	0,2483	0,4397	0,5226	0,5987	
180	0,3763	0,6108	0,7788	0,8361	
240	0,4367	0,6659	0,8556	0,9110	



Şekil 4.18. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO₃ çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde karıştırma hızının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, reaksiyon sıcaklığı: 80°C, HNO₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm)

4.5.3.4. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki çözünme hızı ve stronsiyumun liç veriminin sıcaklığa göre değişimi 20, 40, 60 ve 80°C’de ve 0-10-60-180-240. dakikalarda incelenmiştir. Deneyler boyunca, tane boyutu 125–250 µm, nitrik asit derişimi 4 mol/L, katı/sıvı oranı 0,5 g/100 mL, karıştırma hızı 500 rpm’de sabit tutulmuştur. Söz konusu şartlar altında, stronsiyumun dönüşüm kesri değerlerinin reaksiyon süresine karşı değişiminin verildiği Şekil 4.19 incelendiğinde, sıcaklığın stronsiyumun dönüşüm kesri üzerinde çok önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır. Selestitin çözünmesi düşük sıcaklıkta yavaşken sıcaklığın artmasıyla fark edilir derecede hızlanmıştır. 240. dakikada ve 20°C’de %29,21 iken, 80°C’de %85,56’ya yükselmiştir.

Stronsiyumun çözünme oranı ve dönüşüm kesri sıcaklık artışıyla artmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıkta, nitrik asit sayesinde selestit taneciklerinin yüzeyindeki aşınmanın hızlanmasıyla birlikte, asidin tanecik yüzeyinden içlere doğru oluşan kanallardan difüzyonunun ve difüzyon katsayısının artması ve asidin viskozitesinin azalmasıyla açıklanabilmektedir. Deneysel sonuçlar göz önünde bulundurularak, bundan sonraki deneysel çalışmalarda optimum reaksiyon sıcaklığı olarak 80°C kullanılmasına karar verilmiştir.

Sıcaklık artışı, liç çözeltilisinin viskozitesini azaltarak, akışkan–madde arasındaki difüzyon katsayısını artırır. Böylelikle, cevherin bozunması, çözülmesi ve çözücünün tanecik yüzeyindeki kanallardan nüfuz edişi kolaylaşır [96]. Sıcaklık, reaksiyon kinetiklerinin incelenmesinde en önemli parametrelerin başında gelmektedir. Endüstriyel reaksiyonların çoğu, prosesin genel verimliliğini arttırmak ve yan reaksiyonları önlemek amacıyla daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir [97].

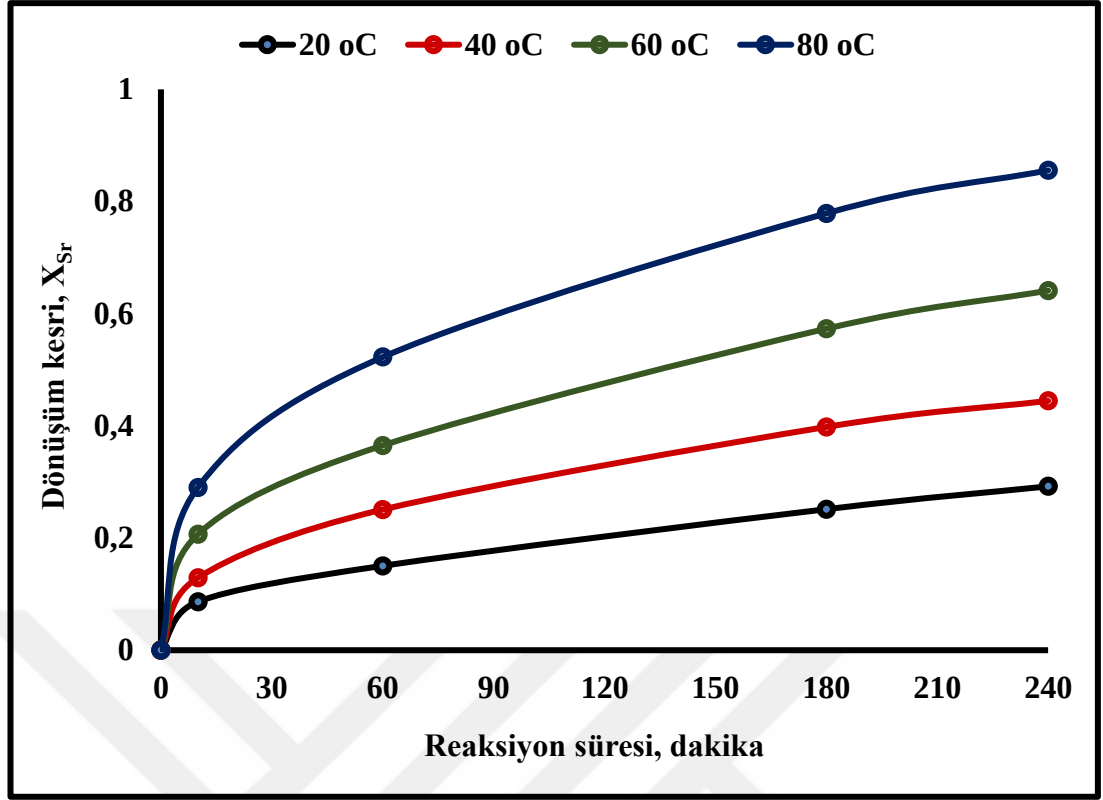
Sheik ve ark. (2013), nitrik asit çözeltilerinde gübre endüstrisinden temin ettikleri atık nikel katalizörlerinden nikel liçi üzerinde çalışma yaptıklarında, 60–90°C aralığında, nikel kazanımının sıcaklık artışıyla doğru orantı olarak arttığını ifade etmişlerdir [98].

Baba ve ark. (2007), sıcaklığın Nijerya ülkesine ait tantalit cevherinin nitrik asitte çözünme hızına etkisini 28–80°C aralığında çalışmışlar ve tantalın dönüşüm kesrinin sıcaklığın artmasıyla arttığını rapor etmişlerdir [91].

Benzer durumda, Iwai ve Toguri (1989) [48] ve Castillejos ve arkadaşları (1996) [50] sodyum karbonat çözeltilerinde, Aydoğan ve arkadaşları (2006) baryum klorürlü hidroklorik asit çözeltilerinde [56], Zorağa ve Kahruman (2014) [60] karbonat, bikarbonat ve amonyum iyonları içeren çözünmüş amonyak çözeltileri içerisinde selestit cevherinin çalışma sıcaklığının artırılmasıyla daha yüksek oranlarda çözüldüğünü rapor etmişlerdir.

Tablo 4.22. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin çözünmesi üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, karıştırma hızı: 500 rpm, HNO₃ derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 µm)

Sabit parametreler		Değişken parametre			
HNO ₃ derişimi: 4 mol/L		Reaksiyon sıcaklığı			
Karıştırma hızı : 500 rpm		20°C			
Katı/sıvı oranı: 0,5g/100 mL		40°C			
Tane boyutu: 125-250 µm		60°C			
		80°C			
Reaksiyon süresi, dakika	Dönüşüm kesri, X _{Sr}				
	20°C	40°C	60°C	80°C	
0	0	0	0	0	
10	0,0865	0,1291	0,2066	0,2902	
60	0,1504	0,2508	0,3650	0,5226	
180	0,2513	0,3980	0,5732	0,7788	
240	0,2921	0,4445	0,6411	0,8556	



Şekil 4.19. Zenginleştirilmiş selestit cevherinin HNO_3 çözeltilerindeki çözünmesi üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (katı/sıvı oranı: 0,5 g/100 mL, karıştırma hızı: 500 rpm, HNO_3 derişimi: 4 mol/L, tane boyutu: 125-250 μm)

4.5.4. Stronsiyum Kromat Üretiminde Parametrelerin Etkisi

Yapılan liç çalışmaları sonucunda işlenmiş selestit cevherindeki stronsiyum, stronsiyum nitrat halinde çözeltiye alınmıştır. Literatür çalışmaları incelenerek, liç çözeltisinden stronsiyum kromat (SrCrO_4) bileşiğinin üretilmesine karar verilmiştir.

Stronsiyum kromat üretiminde nitrik asitle optimum liç şartları uygulanmış, kimyasal çöktürme deneyleri sırasında sıcaklık, karıştırma hızı, pH, sistemin ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reaksiyon süresi sabit tutularak, $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı, C_{NaCl} ve sisteminin NaCl ile temas süresi gibi parametreler kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 4.23. SrCrO_4 üretiminde kullanılan parametreler ve değerleri

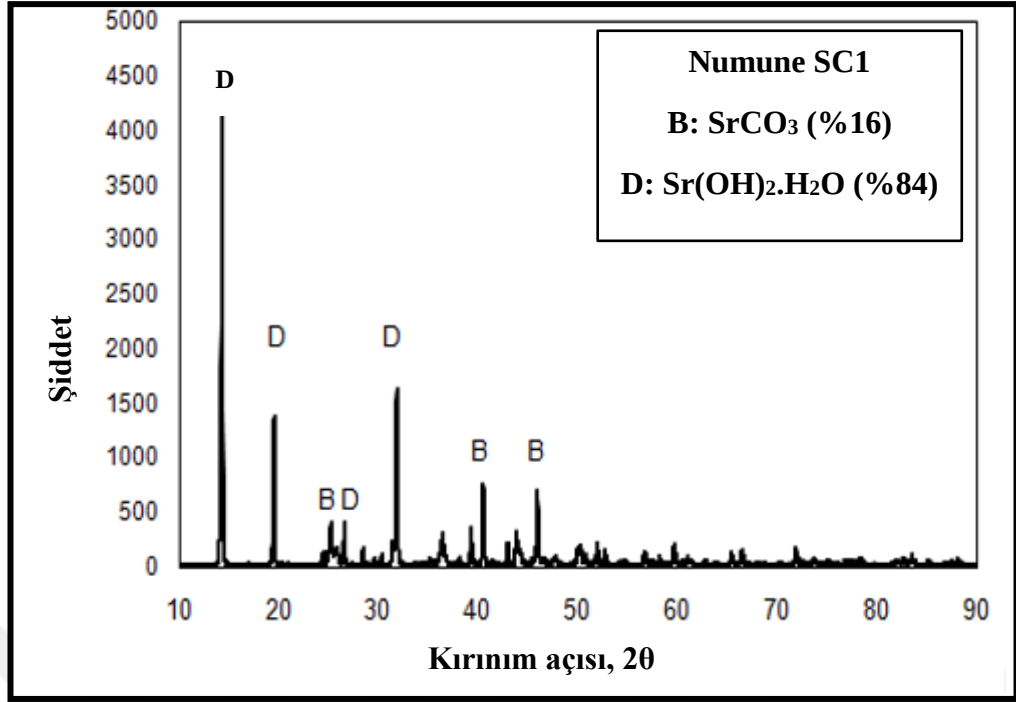
HNO_3 Liç Şartları		SrCrO_4 Üretiminde Kullanılan Parametreler			
Sabit parametreler		Değişken Parametreler			
Sıcaklık	80°C	NaCl derişimi	0,05 mol/L	0,10 mol/L	0,25 mol/L
Karıştırma hızı	500 rpm	Sistemin NaCl ile temas süresi	30 dakika	60 dakika	120 dakika
Katı/sıvı oranı	3 g/100 mL	$\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı	0,25	0,5	1
HNO_3 derişimi	4 mol/L	Sabit Parametreler			
		pH		14	
Tane boyutu	125-250 μm	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi		60 dakika	
Süre	240 dakika	Karıştırma hızı		700 rpm	
		Sıcaklık		25°C	

4.5.4.1. Sodyum Klorür (NaCl) Derişiminin (C_{NaCl}) Etkisi

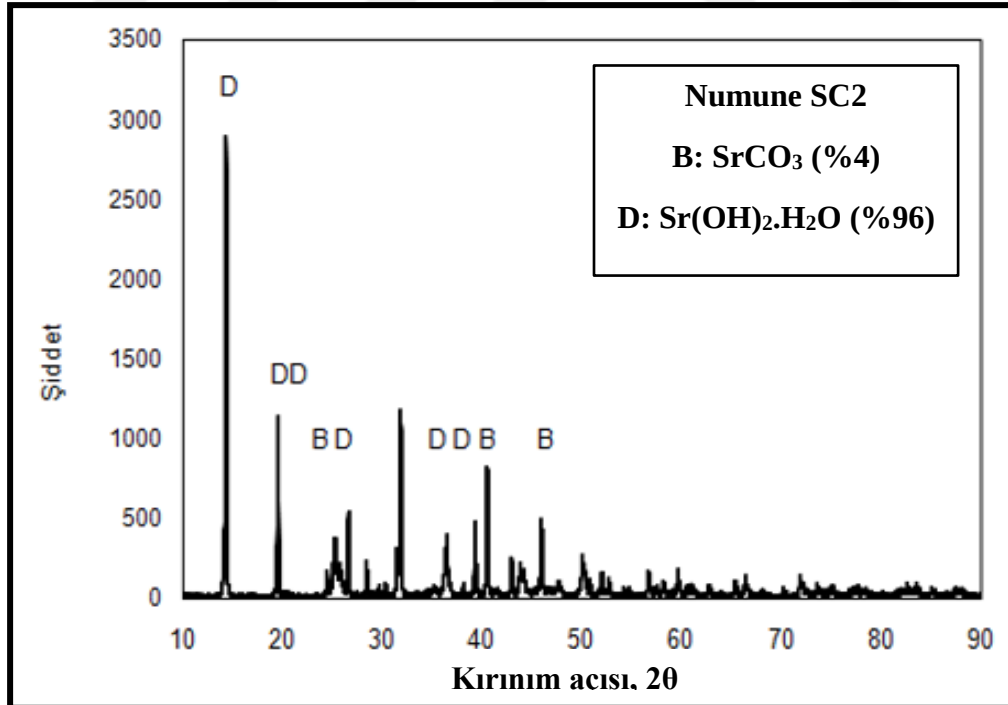
Stronsiyum kromat üretiminde NaCl derişiminin (C_{NaCl}) etkisi incelenirken, NaCl derişimi dışında kalan Tablo 'teki parametreler sabit tutulmuştur. C_{NaCl} : 0,05 mol/L ve 0,25 mol/L olması durumunda elde edilen ürünlere SC1 ve SC2 kodları verilmiştir. SC1 ve SC2 ürünlerine ait XRD diyagramları Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

Tablo 4.24. C_{NaCl} etkisi araştırılırken ele alınan parametreler ve değerleri

Optimize edilmiş HNO ₃ liç şartları			
Karıştırma hızı		500 rpm	
HNO ₃ derişimi		4 mol/L	
Sıcaklık		80°C	
Katı/sıvı oranı		3 g/100 mL	
Tane boyutu		125-250 µm	
Stronsiyum kromat üretimi şartları			
Sabit parametreler		Değişken parametre	
[Sr ⁺²] derişimi	0,1164 mol/L	C _{NaCl} , mol/L	0,05 0,10 0,25
[CrO ₄ ⁼] derişimi	0,2328 mol/L		
Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼	0,5		
Karıştırma hızı	700 rpm		
Sr(NO ₃) ₂ -Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O sisteminin reaksiyon süresi	60 dakika		
Sistemin NaCl ile temas süresi	60 dakika		
Sıcaklık	25°C		
pH	14		



Şekil 4.20. C_{NaCl} : 0,05 M (SC1) ürününün XRD diyagramı
(Sr^{+2}/CrO_4^- : 0,5, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, NaCl ile temas süresi: 60 dakika, $Sr(NO_3)_2$ - $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)



Şekil 4.21. C_{NaCl} : 0,25 M (SC2) ürününün XRD diyagramı
(Sr^{+2}/CrO_4^- : 0,5, pH : 14, karıştırma hızı: 700 rpm, NaCl ile temas süresi: 60 dakika, $Sr(NO_3)_2$ - $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)

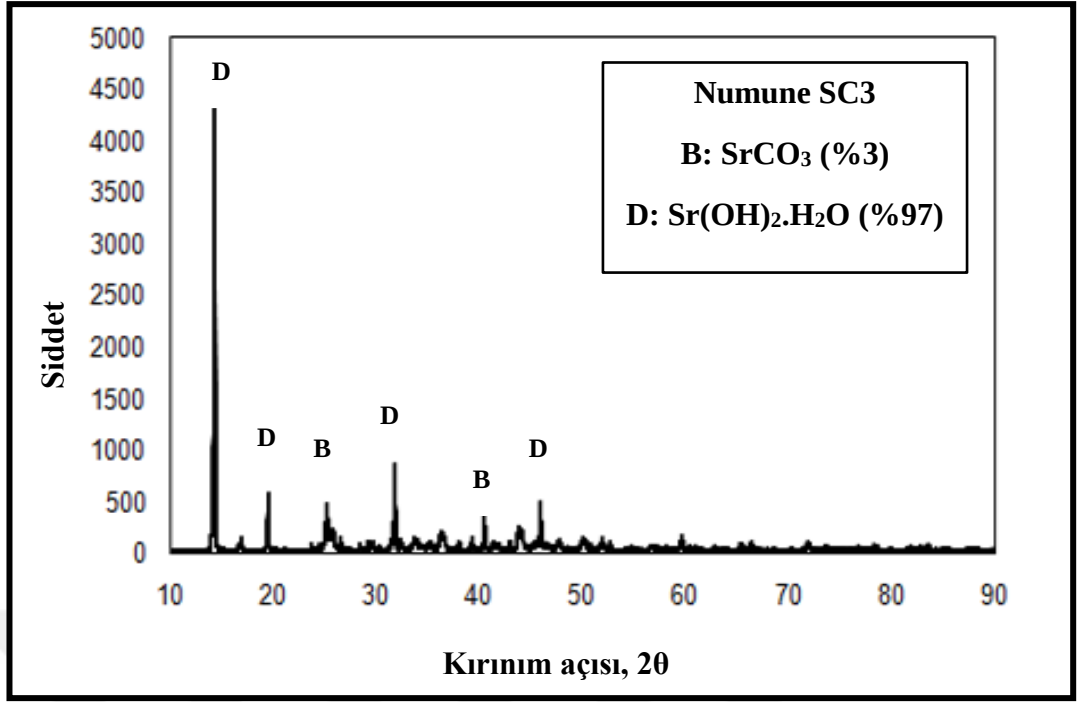
4.5.4.2. Sodyum Klorür (NaCl) İle Temas Süresinin Etkisi

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin NaCl ile temas süresinin stronsiyum kromat üretimi üzerindeki etkisi incelenirken, Tablo 4.25'teki belirtilen sabit parametreler dışında reaksiyon sisteminin NaCl ile temas süresi değişken parametre olarak kullanılmıştır. Bu noktada, temas süresi 30, 60 ve 120 dakika alınmıştır.

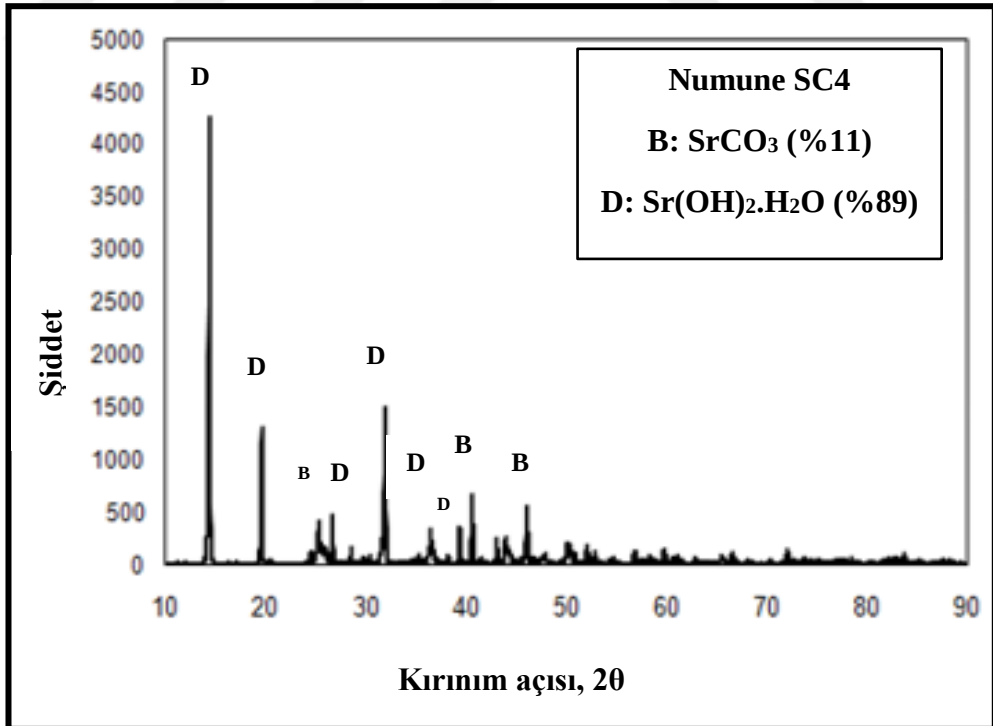
Tablo 4.25. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyon sisteminin NaCl ile temas süresinin etkisi araştırılırken ele alınan parametreler ve değerleri

Optimum liç şartları		
Karıştırma hızı	500 rpm	
HNO ₃ derişimi	4 mol/L	
Sıcaklık	80°C	
Katı/sıvı oranı	3 g/100 mL	
Tane boyutu	125–250 µm	
Stronsiyum kromat üretimi şartları		
Sabit parametreler	Değişken parametre	
C _{Sr+2} : 0,1164 mol/L	NaCl ile temas süresi	30 dakika
C _{CrO4=} : 0,2328 mol/L		60 dakika
Sr ⁺² /CrO ₄ ⁼ : 0,5		
Karıştırma hızı: 700 rpm		120 dakika
Sıcaklık: 25°C		
pH: 14		
C _{NaCl} : 0,1 mol/L		

NaCl ile temas süresinin 30 tutulması ile elde edilen ürüne SC3 kod verilmiştir. SC3 ürününün XRD diyagramı Şekil 4.22'de görülmektedir. SC4 ürününde ise NaCl ile temas etme süresi 120 dakika olup, SC4 ürününün XRD diyagramı Şekil 4.23'te verilmiştir.

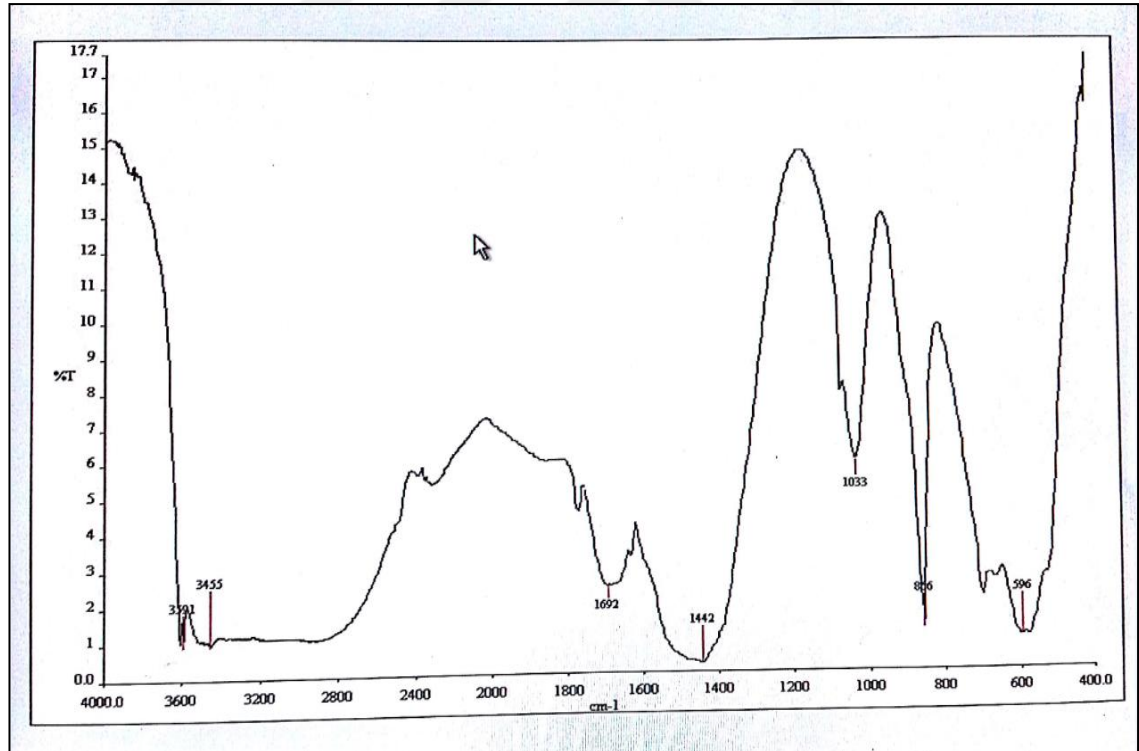


Şekil 4.22. NaCl ile temas süresi: 30 dakika (SC3) ürününün XRD diyagramı ($\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$: 0,5, C_{NaCl} : 0,1 mol/L, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, $\text{Sr(NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)



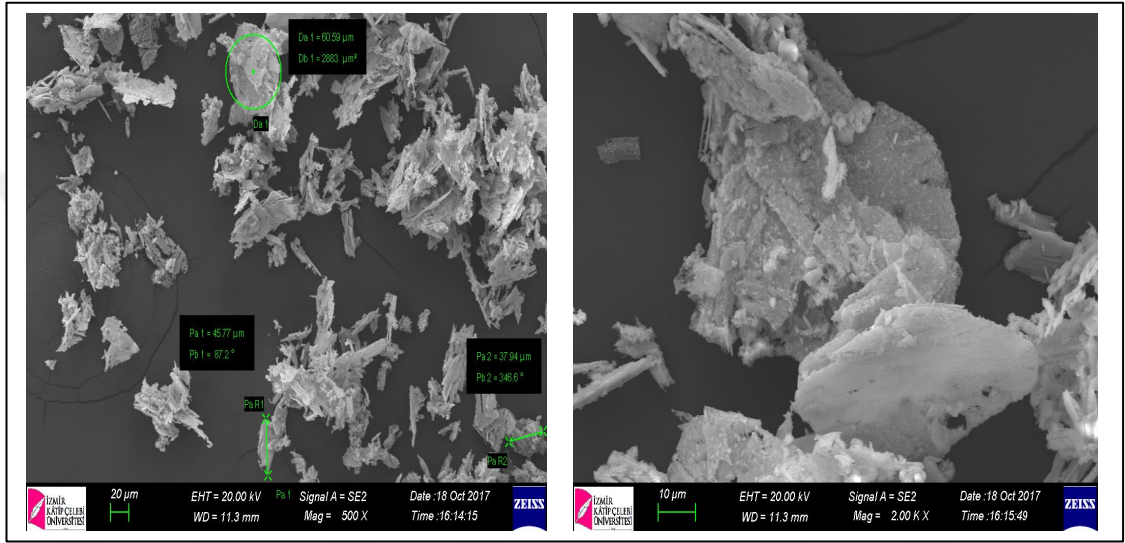
Şekil 4.23. NaCl ile temas süresi: 120 dakika (SC4) ürününün XRD diyagramı ($\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$: 0,5, C_{NaCl} : 0,1 mol/L, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, $\text{Sr(NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)

Stronsiyum kromat üretimi için yapılan deneyler sonucunda, C_{NaCl} ve reaksiyon sisteminin NaCl ile temas süresinin etkileri incelendiğinde, $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ ve $SrCO_3$ fazlarının meydana geldiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.20–4.23). SC5 dışında, tüm ürünlerde stronsiyum hidroksit oluştuğundan dolayı, stronsiyum hidroksit oluşumunu kanıtlamak için, SC5 haricindeki diğer ürünlerden herhangi birinin örneğin SC4 ürününe FTIR analizi yapılmıştır. SC5 ürününe ait SEM görüntüsü ile SC4 ürününe ait SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, SC4 ürününün kristal olmayan tanecikler içererek, üründeki oluşması olası stronsiyum kromat kristallerini örtebileceği öngörüsüyle SC4 ürününe XRD, SEM dışında XRF ve AAS gibi analiz teknikleriyle yapı araştırması yapılmıştır. Ve SC4 deneyi NaCl'süz ortamda tekrarlanmıştır. Ayrıca, sadece SC5 ürününe stronsiyum kromat gözlenmesi ve diğer ürünlerin gıyabında SC4 ürününe çok yüksek miktarda stronsiyum hidroksidin oluşması yani bu kadar dik bir geçişin olması nedeniyle, SEM ve XRD analizi dışında diğer analiz tekniklerine başvurulmuştur. SC4 ürününün FTIR spektrumu Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.24. NaCl ile temas süresi: 120 dakika (SC4) ürününün FTIR spektrumu

SC4 ürününün Şekil 4.24'te görülen FTIR spektrumunda 3455 ve 3591 cm^{-1} 'de küçük bir pik ve $2800\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de oldukça geniş bir pik görülmüştür. Bu pikler $3500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen --OH pikleri ile uyum içerisindedir. Diğer taraftan, $1442\text{--}1692\text{ cm}^{-1}$ geniş pik aralığında ise SrCO_3 'taki --CO_3^- grubuna ait titreşim bandları görülmektedir. Bingöl ve arkadaşları (2010), yaptıkları çalışmada 1432 cm^{-1} 'de --CO_3^- grubuna ait pike rastladıklarını rapor etmişlerdir [59].



Şekil 4.25. NaCl ile temas süresi: 120 dakika (SC4) ürününün farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri

Tablo 4.26. NaCl'li ortamda SC4 ürününde yer alan bileşikler ve ağırlıkça yüzde miktarları

Bileşik adı	Kimyasal formül	Ağırlıkça %
Stronsiyum oksit	SrO	82,2
Stronsiyum	Sr	72,02
Karbon dioksit	CO_2	10,6
Sodyum oksit	Na_2O	3,44
Krom oksit	Cr_2O_3	3,32
Krom	Cr	2,18
Kükürt trioksit	SO_3	0,125
Klor	Cl	0,0768
Silisyum dioksit	SiO_2	0,0664
Difosfor pentaoksit	P_2O_5	0,0601
Kalsiyum oksit	CaO	0,0371
Nikel oksit	NiO	0,0288
Demir III oksit	Fe_2O_3	0,0251

Tablo 4.27. SC4 ürününde bulunan Sr ve Cr elementlerinin AAS ile ölçülen ağırlıkça yüzde miktarları

	Sr, ağırlıkça %	Cr, ağırlıkça %
NaCl varlığında	70	3,5

SC4 ürününün elde edildiği deneyin NaCl ‘süz ortamda tekrarlanması ile elde edilen ürüne ait XRF ve AAS analiz sonuçları sırasıyla Tablo 4.28 ve Tablo 4.29’da görülmektedir.

Tablo 4.28. NaCl’süz ortamda SC4 deneyinden elde edilen ürünün XRF analiz sonuçları

Bileşik adı	Kimyasal formül	Ağırlıkça %
Stronsiyum oksit	SrO	58,9
Stronsiyum	Sr	49,8
Karbon dioksit	CO ₂	17,6
Sodyum oksit	Na ₂ O	20,2
Krom oksit	Cr ₂ O ₃	2,40
Krom	Cr	1,58
Kükürt trioksit	SO ₃	0,0673
Klor	Cl	0,0311
Silisyum dioksit	SiO ₂	0,1030
Difosfor pentaoksit	P ₂ O ₅	0,3650
Kalsiyum oksit	CaO	0,1880
Nikel oksit	NiO	0,0246
Demir III oksit	Fe ₂ O ₃	0,0202
Alüminyum oksit	Al ₂ O ₃	0,0200
Magnezyum oksit	MgO	0,0177
Potasyum oksit	K ₂ O	0,0154

Tablo 4.29. NaCl’süz ortamda SC4 deneyinden elde edilen ürünün AAS ile bulunan Sr ve Cr elementlerinin ağırlıkça yüzde miktarları

	Sr, ağırlıkça %	Cr, ağırlıkça %
NaCl yokluğunda	50,53	2,4

Sonuçlara göre, NaCl çözelti ortamındaki stronsiyum miktarının artmasına neden olmuştur. Bu durumun sebebi ise <tuzun etki mekanizması> kısmında ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Gerek NaCl'li ortamda gerekse NaCl'süz ortamda üretilen her iki üründe de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ meydana gelmiştir. Yani $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,5$ iken ortamda NaCl olması sonucu değiştirmemiştir. Ancak, SC5 ürününde $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,25$ iken ortama NaCl katılması ürün yapısını tamamen değiştirerek, stronsiyum kromat oluşmasına yol açmıştır. SC4 ürününün elde edildiği şartlarda, ortama NaCl ilave edilmeden üretilen üründe stronsiyum kromat oluşma olasılığı yoktur ve ürün $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve SrCO_3 'tan ibarettir. Bu durum gerek XRF gerekse AAS sonuçlarıyla doğrulanmıştır. NaCl varlığında ve NaCl yokluğunda XRF ve AAS ile ölçülen Sr ve Cr değerleri birbiriyle tutarlıdır. Her iki durumda da ortamda SrCrO_4 oluşmamıştır.

Tablo 4.30. NaCl'li ortamda ve NaCl'süz ortamda elde edilen ürünlere ait XRF ve AAS kimyasal analiz sonuçları

NaCl varlığında	XRF	AAS
	Ağırlıkça %	Ağırlıkça %
	SrO: 82,2 (Sr: 72,02)	Sr: 70
	Cr_2O_3 : 3,32 (Cr: 2,18)	Cr: 3,5
NaCl yokluğunda	XRF	AAS
	SrO: 58,9 (Sr: 49,8)	Sr: 50,5
	Cr_2O_3 : 2,4 (Cr: 1,58)	Cr: 2,4

4.5.4.3. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ Oranının Etkisi

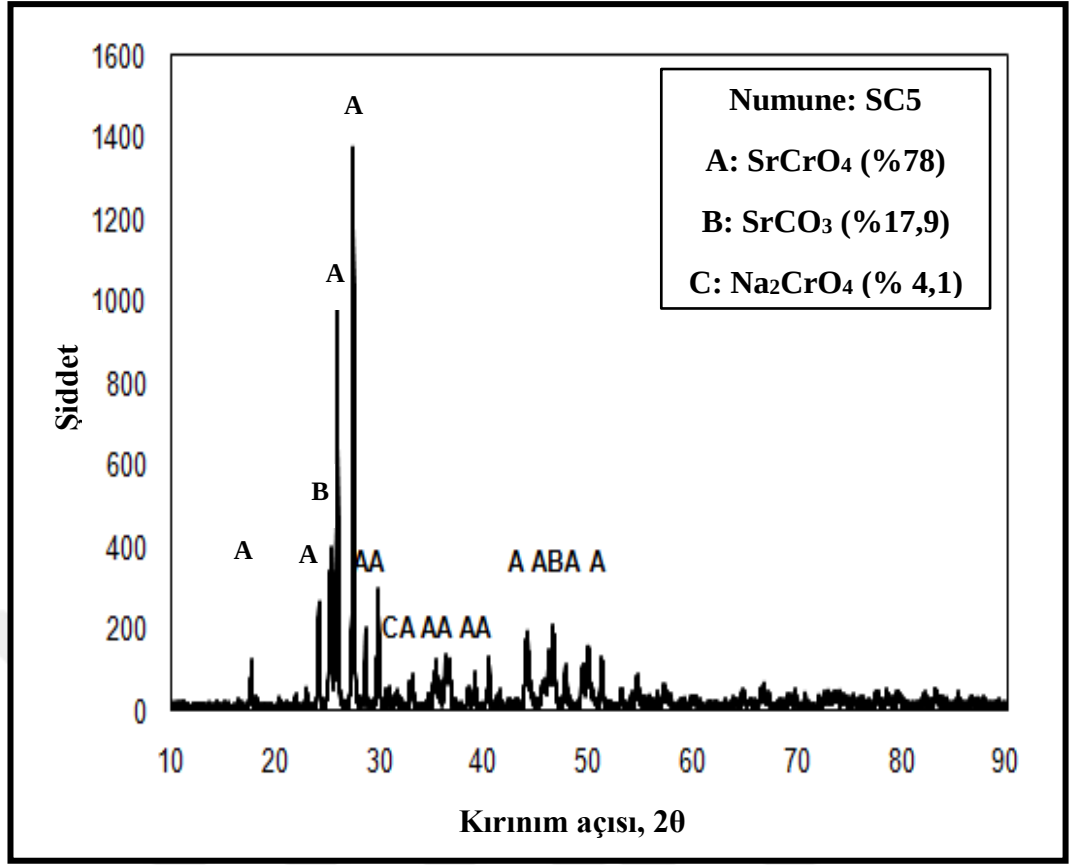
$\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranının etkisi incelenirken, diğer parametreler yanında C_{NaCl} ve reaksiyon sisteminin NaCl ile temas süresi parametreleri sabit tutulmuştur. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı olarak 0,25–0,5–1 alınmıştır. Bu kapsamda, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünler SC5 ($\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,25$), SC7 ($\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,5$) ve SC8 ($\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 1$) olarak numaralandırılmıştır. Ürünler XRD, SEM ve FTIR analiz yöntemleriyle incelenmiştir. SC5 ($\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,25$) ürününün kurutulmuş hali Şekil 4.26'da, XRD diyagramı Şekil 4.27'de, FTIR spektrumu Şekil 4.28–4.29'da ve SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmiştir.

Tablo 4.31. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranının etkisi araştırılırken kullanılan parametreler ve değerleri

Optimum liç şartları			
Karıştırma hızı: 500 rpm			
Sıcaklık: 80°C			
Katı/sıvı oranı: 3 g/100 mL			
Tane boyutu: 125-250 μm			
HNO_3 derişimi: 4 mol/L			
Reaksiyon süresi: 240 dakika			
Stronsiyum kromat üretim şartları			
Sabit parametreler		Değişken parametre	
$\text{C}_{\text{Sr}^{+2}}$	0,1164 mol/L	$\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$	0,25 (CrO_4^- : 0,4656 M)
Karıştırma hızı	700 rpm		0,5 (CrO_4^- : 0,2328 M)
C_{NaCl}	0,1 mol/L		1 (CrO_4^- : 0,1164 M)
NaCl ile temas süresi	60 dakika		
pH	14		
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi	60 dakika		
Sıcaklık	25°C		



Şekil 4.26. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$: 0,25 (SC5) ürününün kurutulmuş hali



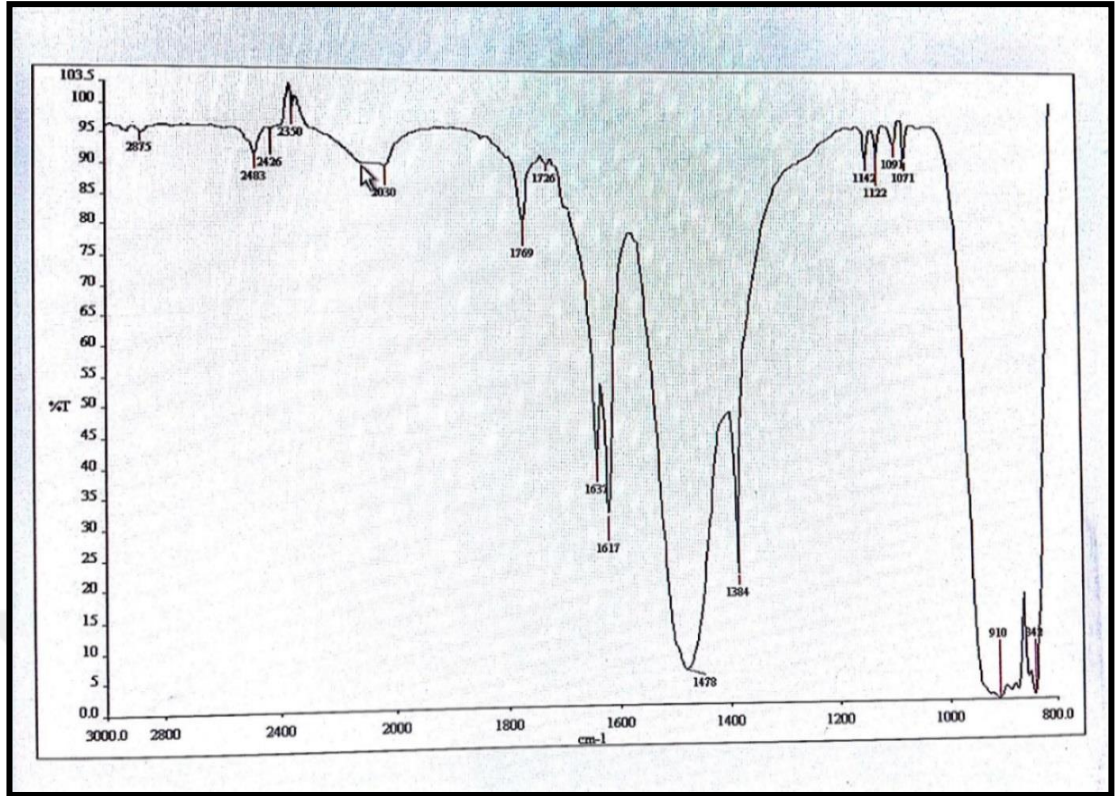
Şekil 4.27. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,25$ (SC5) ürününün XRD diyagramı

($C_{\text{Sr}^{+2}}$: 0,1164 mol/L, $C_{\text{CrO}_4^-}$: 0,4656 mol/L, pH:14, karıştırma hızı: 700 rpm, C_{NaCl} : 0,1 mol/L, NaCl ile reaksiyon süresi: 60 dakika, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)

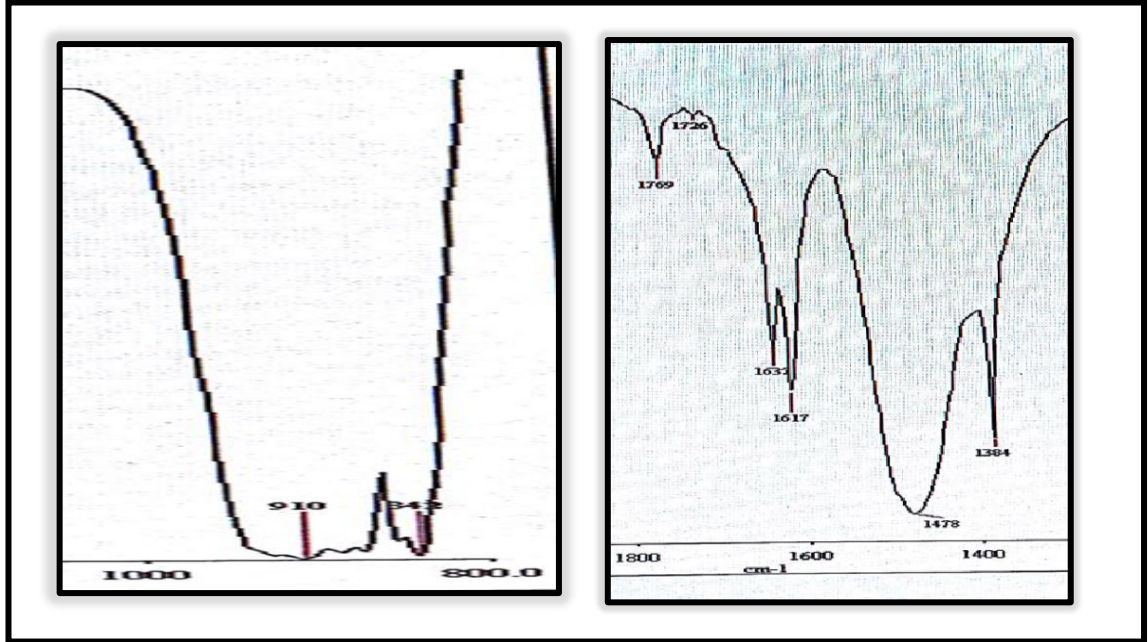
$\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,25$ 'te ortamdaki CrO_4^- miktarı, SrCrO_4 oluşturmaya yeterlidir. XRD diyagramında A ile sembolize edilen stronsiyum kromat yanında, B ve C ile sembolize edilen stronsiyanit ve disodyum kromatta oluşmuştur. A, B ve C pikleri temiz bir şekilde açıkça görülmektedir. Oluşan ürün bir karışım halindedir. A piki (SrCrO_4) literatür ile uyumlu olmuştur (ICDD 01-073-1082) ve görülen keskin pik stronsiyum kromatın kristalize yapıda olduğunu göstermektedir. Keskin B piki (SrCO_3) (ICDD 01-074-1491) ve C piki (Na_2CrO_4) (ICDD 01-074-0674) de literatürle uyumlu bulunmuştur. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- = 0,25$ oranında %78 oranında koyu sarı renkli çökelek oluşmuştur. SrCrO_4 koyu sarı renkli olduğundan dolayı ürün içeriğindeki SrCrO_4 'ın varlığı kimyasal yanında fiziksel olarak kanıtlanmıştır. SC7 ve SC8 ürünlerinin renkleri ise beyaza yakın sarı renkli olarak gözlenmiştir. Aynı koşullarda, sadece $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranının değişmesiyle elde edilen bu sonuçlara göre, ürün

bileşimine etki eden temel faktör $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranıdır. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$: 0,25'ten büyük değerlerde ise stronsiyum kromat oluşmadığı görülmüştür. NaCl ilavesi ise $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı ile birlikte önemli rol oynamıştır. Yani 0,25'ten daha büyük oranlarda çözelti ortamındaki CrO_4^- iyonu, Sr^{+2} iyonlarını çöktürmeye yetmeyerek, aşırı bazik ortamda, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve SrCO_3 'ın oluşmuştur. Üretilen SC5'in bileşimini incelemek adına FTIR analizi yapılmıştır. FTIR spektrumunda 842 ve 910 cm^{-1} 'de SrCrO_4 'taki CrO_4^- grubuna ait piklere rastlanmıştır. Yang ve arkadaşları (2007), ürettikleri SrCrO_4 'a ilişkin yaptıkları FTIR analizinde, 912 ve 843 cm^{-1} 'de karakteristik CrO_4^- pikleri gördüklerini rapor etmişlerdir [15]. Sonuç olarak, analiz sonucunda, bulunan FTIR pikleri literatür ile uyumludur. Diğer taraftan, SC5 ürünüde 1384, 1617 ve 1632 cm^{-1} 'deki keskin piklerle, 1478 cm^{-1} 'deki geniş band üründe mevcut bulunan CO_3^- fonksiyonel grubuna aittir. Lopez-Valdivieso ve arkadaşları (2000), ürettikleri SrCO_3 'a ait IR grafiğinde, 720, 880 ve 1800 cm^{-1} 'deki keskin piklerin yanında 1800 cm^{-1} 'de geniş absorpsiyon bandına rastlamıştır [69]. SC5 ürününün reaksiyon ortamının farklı olmasından kaynaklı olarak, CO_3^- piklerinin yerlerinde kaymalar olmasına rağmen, sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir. Buna ilaveten, Suárez-Orduna ve arkadaşları (2007), ürettikleri SrCO_3 'ın 696, 855, 1461 ve 1780 cm^{-1} 'de CO_3^- pikleri verdiğini rapor etmişlerdir [58].

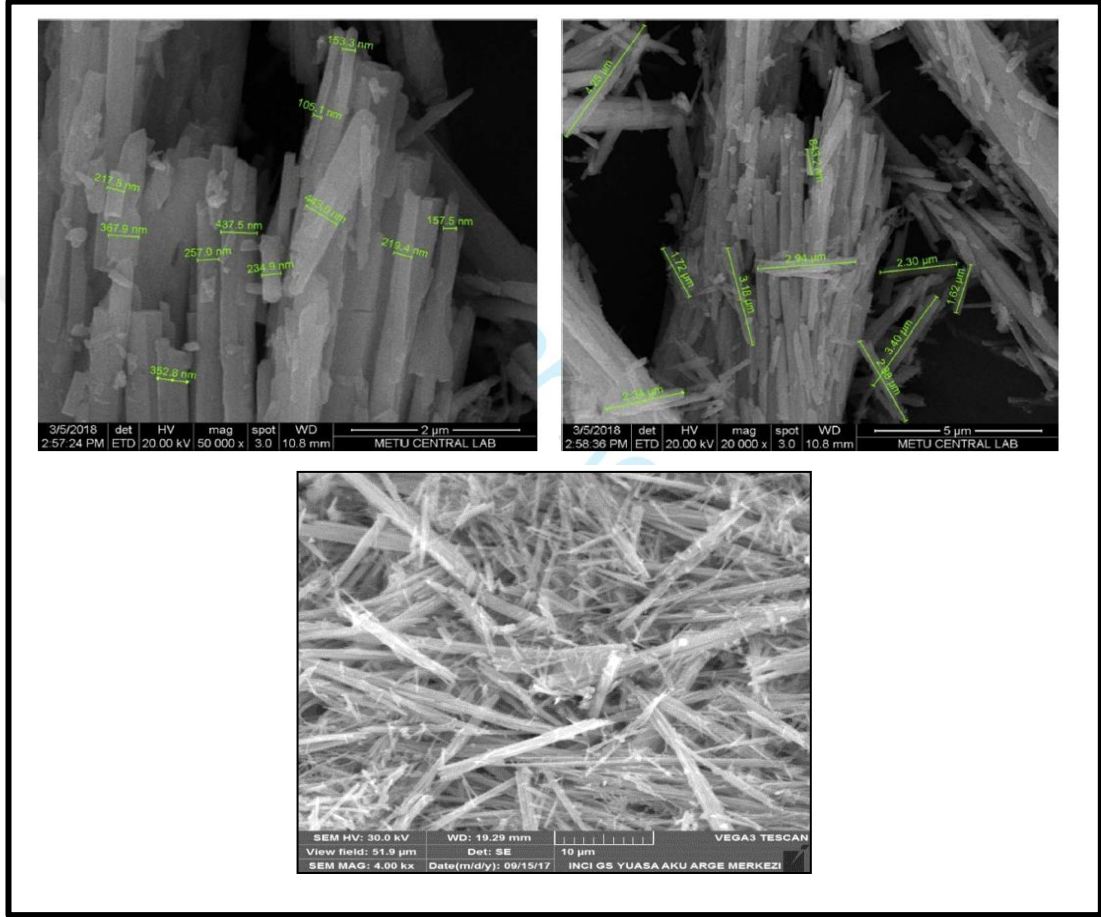
SC5 ürününe ait SEM görüntüsünde 1,72–5,56 μm uzunluğunda ve 0,105–0,437 μm çapında nanoçubuk yapılı SrCrO_4 kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Üretilmek istenen stronsiyum kromat SC5'de elde edildiğinden dolayı ve NaCl' ün ürünün kimyasal ve kristal yapısında meydana getirdiği değişimleri gözlemlemek için aynı deney NaCl'süz ortamda tekrarlanmıştır. NaCl'süz ortamda elde edilen ürün SC6 olarak kodlanmış ve XRD ve XRF yöntemleriyle analiz edilmiştir. Söz konusu ürüne ait XRD diyagramı Şekil 4.31'de verilmiştir.



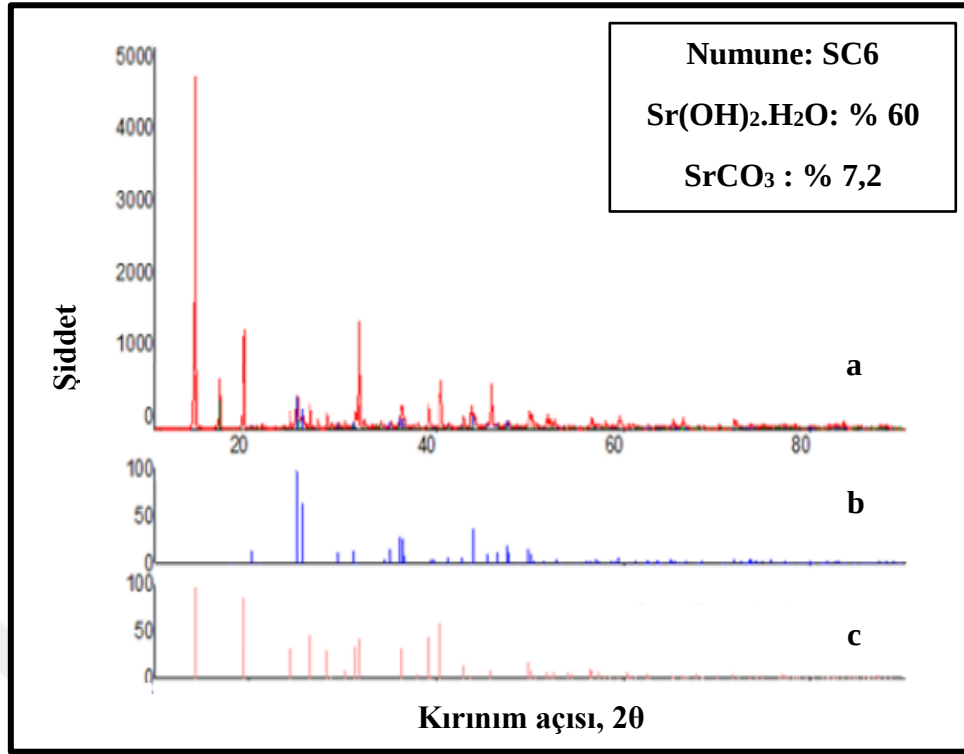
Şekil 4.28. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^{-} : 0,25$ (SC5) ürününün FTIR spektrumu



Şekil 4.29. a) $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^{-} : 0,25$ (SC5) ürünündeki CrO_4^{-} pikleri, b) $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^{-} : 0,25$ (SC5) ürünündeki CO_3^{-} pikleri

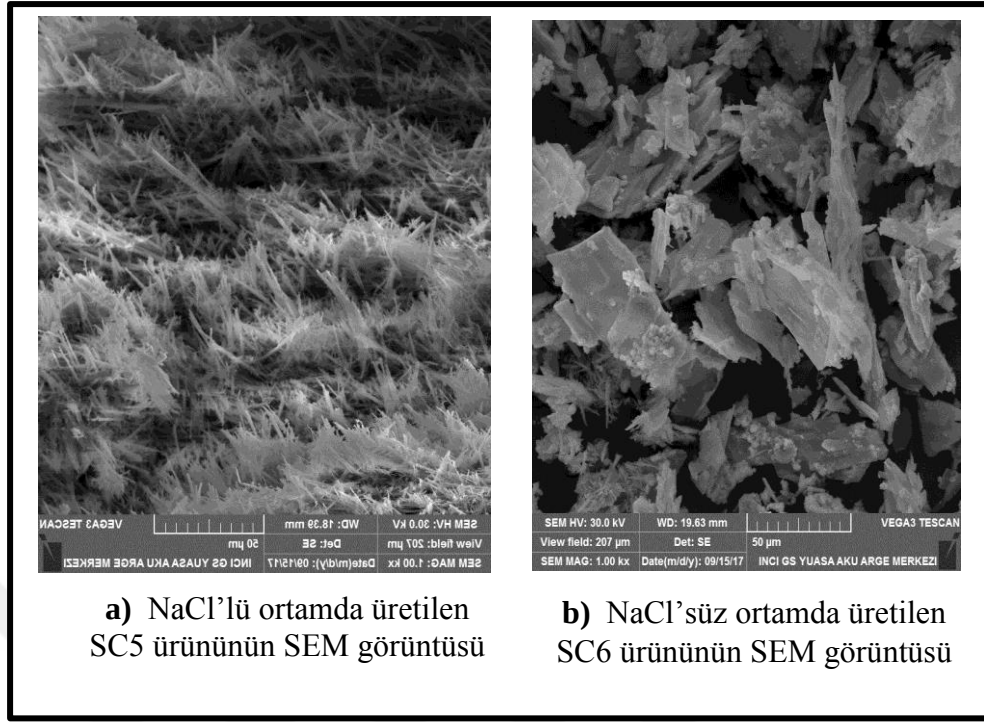


Şekil 4.30. Sr²⁺/CrO₄²⁻: 0,25 (SC5) ürününün farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüleri



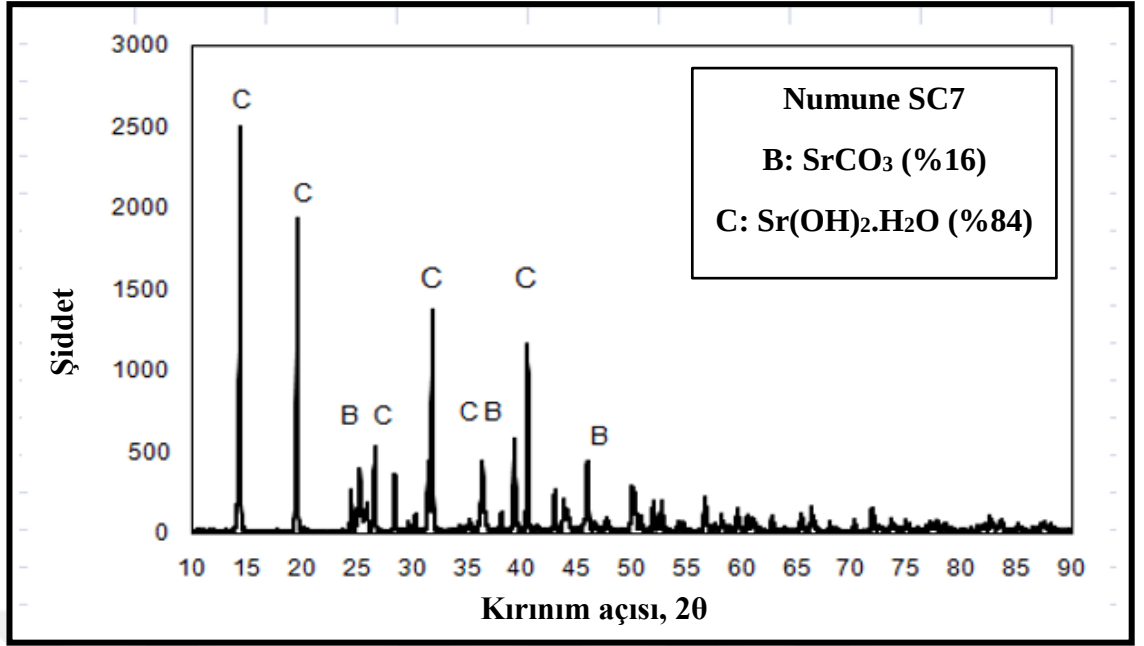
Şekil 4.31. a) NaCl'süz ortamda üretilen SC6 ürününün XRD diyagramı ($\text{C}_{\text{Sr}^{+2}}$: 0,1164 mol/L, $\text{C}_{\text{CrO}_4^-}$: 0,4656 mol/L, pH: 14, karıştırma hızı: 700 rpm, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika) **b)** saf stronsiyanit (SrCO_3) XRD kartı, 01-071-4899, **c)** saf stronsiyum hidroksit mono hidratın ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) XRD kartı, 01-072-0057.

Şekil 4.31a'da NaCl'süz ortamda üretilen SC6 ürününün XRD diyagramı görülmektedir. XRF analiz sonuçlarına göre, NaCl'süz ortamda oluşan üründe (SC6) ağırlıkça %60 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve %7,2 SrCO_3 bileşikleri bulunurken, SrCrO_4 ' ın oluşmadığı görülmüştür. 4.31b ve c 'de ise sırasıyla saf stronsiyanit ve saf stronsiyum hidroksit monohidratın XRD diyagramları bulunmaktadır. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, NaCl'lü ortamdaki ürün yapısıyla, NaCl'süz ortamdaki ürün yapısı birbirinden tamamen farklıdır ve bu durum ise ortamdaki NaCl tuzunun önemini kanıtlar niteliktedir.

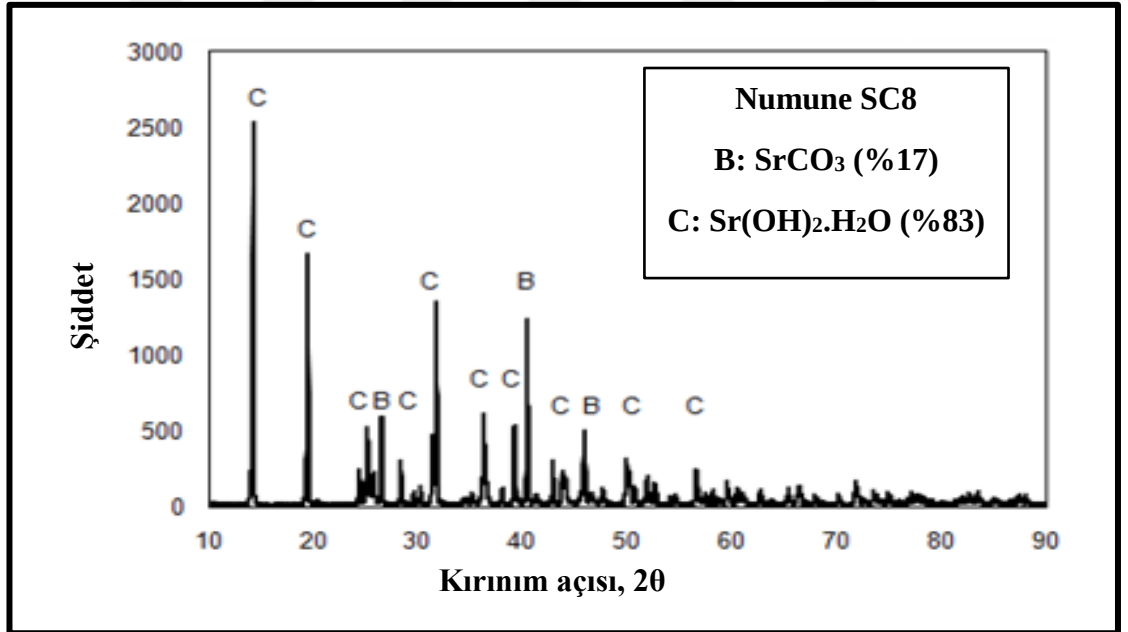


Şekil 4.32. a) NaCl'lü ortamda elde edilen SC5 ürününün SEM görüntüsü, **b)** NaCl'süz ortamda elde edilen SC6 ürününün SEM görüntüsü.

$\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^{-}$: 0,5 (SC7) oranında elde edilen ürünün XRD diyagramı Şekil 4.33'te verilmiştir.



Şekil 4.33. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,5$ (SC7) ürününün XRD diyagramı
 $(C_{\text{Sr}^{+2}}: 0,1164 \text{ M}, C_{\text{CrO}_4^-} = 0,2328 \text{ M}, \text{pH}: 14, \text{karıştırma hızı}: 700 \text{ rpm}, C_{\text{NaCl}}: 0,1 \text{ M}, \text{NaCl ile temas süresi}: 60 \text{ dakika}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)



Şekil 4.34. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 1$ (SC8) ürününün XRD diyagramı
 $(C_{\text{Sr}^{+2}}: 0,1164 \text{ M}, C_{\text{CrO}_4^-} = 0,1164 \text{ M}, \text{pH}: 14, \text{karıştırma hızı}: 700 \text{ rpm}, C_{\text{NaCl}}: 0,1 \text{ M}, \text{NaCl ile temas süresi}: 60 \text{ dakika}, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi: 60 dakika)

SC7 ve SC8 ürünlerinin her ikisinde de birbirine yakın oranlarda $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve SrCO_3 oluşmuştur. XRD şekillerinde de B ve C ile ifade edilen sırasıyla SrCO_3 ve $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'e ait keskin pikler bulunmuştur. Gerek SC7 gerekse SC8'in renkleri, SC5'e göre oldukça açık olup, SrCO_4 oluşmadığı fiziksel anlamda da ortaya konmuştur.

Stronsiyum kromat oluşumunda ilk olarak ortama ilave edilen NaCl derişiminin ($C_{\text{NaCl}}:0,1$) etkisi araştırılmıştır. Her iki üründe de (SC1 ve SC2) SrCrO_4 oluşmamıştır. İkinci olarak etkisi incelenen parametre NaCl ile temas süresidir. Temas süresinin çalışıldığı deneylerde elde edilen ürünlerde de (SC3 ve SC4) SrCrO_4 oluşmadığı görülmüştür. Etkisi incelenen üçüncü parametre $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranıdır. Dolayısıyla, $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranının incelendiği deneylere kadar $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$: 0,5 alınmıştır. Ancak, SC5 için bahsedilecek olursa, ortama NaCl ilave edilmediği takdirde (SC6) SrCO_4 oluşması için sadece $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı yeterli değildir. Ürün oluşumunda hem $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ hemde NaCl ilavesi, stronsiyum kromatın oluşmasında en önemli parametrelerdir.

Ancak, NaCl varlığında ($C_{\text{NaCl}}: 0,1$) ve $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$: 0,25 oranında SrCrO_4 elde edilmiştir. Bu noktada, $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$: 0,25 oranında SrCrO_4 ürünü elde edildiği halde, $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı parametresi en son çalışıldığından dolayı, bu parametre dışındaki parametrelerin etkileri araştırılırken, $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı 0,5 alınmıştır.

4.6. Liç Deneylerinin Kinetik Analizleri

4.6.1. Sodyum Karbonat Liçinde Kinetik Analiz

Ham selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltilerinde tam çözünmediği ve elde edilen ürün karışımında stronsiyum karbonat ve kalsiyum karbonatın birbirinden ayrılmadığı için bu çözelti ortamında, selestit cevherinin kinetik analizi yapılamamıştır.

4.6.2. Sodyum Hidroksit Liçinde Kinetik Analiz

Ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünme kinetik analizi Tablo 2.7' de görülen heterojen reaksiyon modelleri kullanılarak yapılmıştır. Deneysel verilerin integre hız yasalarına uygunluğu, her bir modele uygulanarak istatistiksel ve grafiksel metotlar kullanılarak test edilmiştir. Bunun için, liç sırasında kullanılan parametrelerden elde edilen tüm deneysel veriler Tablo 2.7' de görülen modellere uygulanmıştır [47]. Söz konusu uygulama sonucunda, sodyum hidroksit çözeltilerindeki liç kinetik modelinin, reaksiyona girmemiş çekirdek modeline uyduğu ve sabit boyutlu levha taneciklerin kül tabaka boyunca difüzyonuyla (X^2) kontrol edildiği sonucuna varılmıştır ($R^2 > 0,99$). Ham selestit cevheri safsızlık olarak yüksek oranda basanit ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) içermektedir. Sulu NaOH çözeltilerinde, SrSO_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 'e dönüşürken, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'e dönüşmüştür. Selestit taneciklerinin etrafında sadece $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ürün tabakası değil aynı zamanda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kül tabakası da meydana gelmiştir. Basanitin cevherdeki ağırlıkça yüzde miktarı oldukça yüksek olduğundan dolayı, oluşan kül tabakası da ihmal edilemez durumdadır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kül tabakasının gözenekliliği, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ürün tabakasınıninkine göre daha düşüktür. Bu yüzden, NaOH çözeltisinin tanecik yüzeyine ulaşması sırasında kül tabakası ürün tabakasına göre daha fazla direnç gösterir. Bunun sonucu olarak, selestit cevherinin NaOH çözeltilerindeki liçini kül tabaka boyunca difüzyon basamağı kontrol eder. Kül tabakasından difüzyon eşitliği aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$k_d \cdot t = X^2 \quad (4.1)$$

$$k_d = 2 \cdot b \cdot C_a \cdot D_e / \rho L_{ortalama}^2 \quad (4.2)$$

$$D_e = k_d \cdot \rho \cdot L_{ortalama}^2 / 2 \cdot b \cdot C_a \quad (4.3)$$

k_d değerleri her bir parametreye ait X^2 değerlerinin zamana karşı çizilen grafiklerin eğimlerinden ve D_e değerleri ise, söz konusu k_d değerleri göz önünde bulundurularak, hesaplanmıştır.

$$b = 0,5$$

$$\rho = d/M_a \quad (4.4)$$

$\rho = d/M_a = 3,6/183,68 = 0,02 \text{ mol /cm}^3$ (molar yoğunluk). (selestitin yoğunluğu: $3,6 \text{ g/cm}^3$ ve molekül ağırlığı: $183,68 \text{ g/mol}$). $C_{NaOH} = 4 \text{ mol/L} = 0,004 \text{ mol/cm}^3$

$$L = L_{ortalama} = L_{en küçük} + L_{en büyük}/2 \quad (4.5)$$

$$L = L_{ortalama} = (45 + 63) \times 10^{-4} / 2 = 54 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$T = \rho \cdot L_{ortalama}^2 / 2 \cdot b \cdot C_a \quad (4.6)$$

$$D_e = k_d \cdot T \quad (4.7)$$

$T = 0,0001458$ 'dir. (4.7) kullanılarak Tablo 4.32'deki değerler hesaplanmıştır. Eşitliklerde, X: stronsiyumun t anındaki dönüşüm kesri, b: 1 mol NaOH ile reaksiyona giren selestitin mol sayısı, ρ : selestitin molar yoğunluğu (mol/cm^3), L levha taneciğinin yarı kalınlığı (cm), C_B , NaOH'in derişimi (mol/cm^3), D_e difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2/\text{dakika}$), k_d kül tabaka boyunca difüzyon hız sabiti (cm/dakika), d yoğunluk ve M_a molekül ağırlığı [78]. Kül tabaka boyunca difüzyon modelinin zamana karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde yüksek regrasyon katsayısına ($R^2=0,9973$) sahip, lineer bir doğru elde edilmiştir. Bu sonuç, NaOH çözeltisinin ham selestit cevheri için uygun bir çözgen olduğunu ve hız belirleyici basamağın kül tabaka boyunca difüzyon

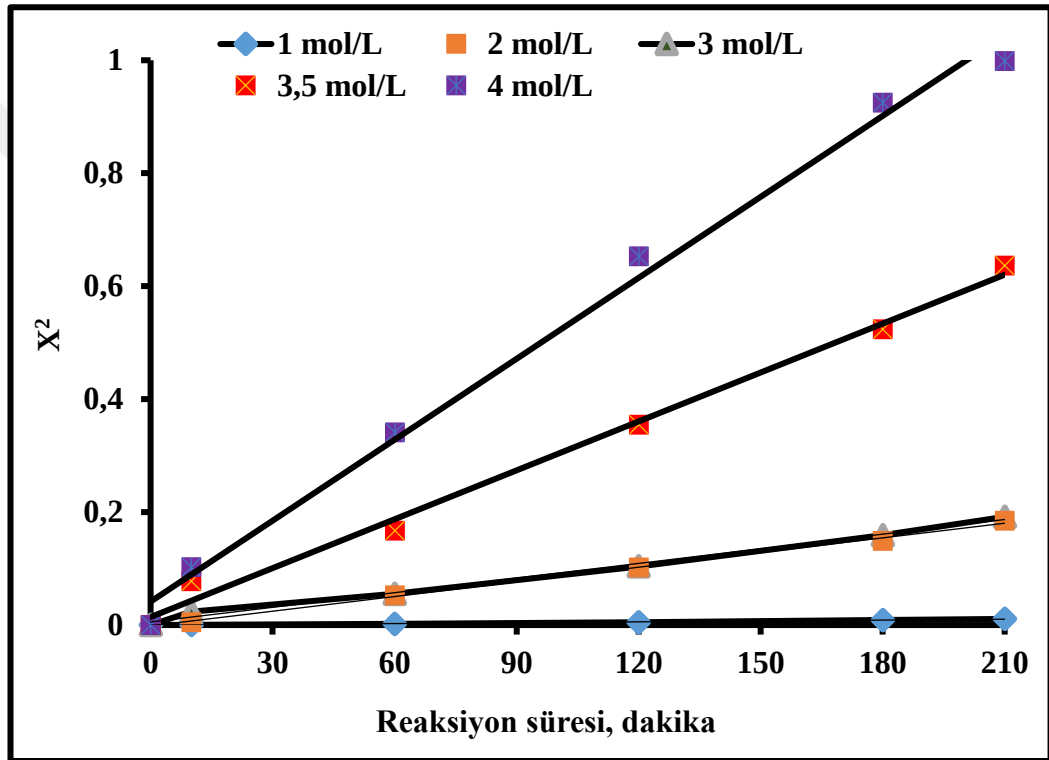
kontrollü olduğunu göstermektedir. Söz konusu model dışındaki hız eşitliklerinin zamana karşı değişimleri lineer grafik vermemiş, düşük uyumluluk ($R^2 < 0,99$) saptanmıştır. Belirlenen modelin doğru kabul edilebilmesi için, tüm parametrelerde yüksek korelasyon göstermesi gerekmektedir. X^2 hız eşitliğinin NaOH derişimi, tane boyutu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı parametrelerinin X^2 eşitliğine uyumluluğunu gösteren tablo ve şekiller aşağıda verilmiştir. Bunun yanında, her bir parametrenin X^2 modeli için hesaplanan regrasyon katsayıları (R^2), görünür hız sabitleri (k_d , cm/dakika) ve difüzyon katsayıları (D_e , $\text{cm}^2/\text{dakika}$) Tablo 4.32’de verilmiştir.

Tablo 4.32. Kül tabaka boyunca difüzyon kinetik modeli (X^2) için görünür hız sabiti (k_d), difüzyon katsayısı (D_e) ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri

Parametreler	Regrasyon katsayısı (R^2)	k_d (1/dakika)	D_e ($\text{cm}^2/\text{dakika}$)
NaOH derişimi (mol/dm^3)			
1	0,9833	0,00005	7,29E-09
2	0,9977	0,0009	1,31E-07
3	0,9936	0,0009	1,31E-07
3,5	0,9932	0,0029	4,222E-07
4	0,9935	0,0048	7,00E-07
Parçaçık boyutu (μm)			
45–63	0,9988	0,0048	7,00E-07
63–100	0,9947	0,0048	7,00E-07
100–150	0,9933	0,0033	4,81E-07
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)			
20	0,9922	0,00003	4,37E-09
40	0,9931	0,00020	2,92E-08
60	0,9914	0,00140	2,04E-07
80	0,9939	0,00200	2,92E-07
85	0,9978	0,00300	4,37E-07
90	0,9947	0,00480	7,00E-07
Katı/sıvı oranı ($\text{g}/100 \text{ mL}$)			
0,5	0,9959	0,0049	7,14E-07
1	0,9947	0,0048	7,00E-07
3	0,9907	0,0024	3,50E-07
7	0,9941	0,0009	1,31E-07
Karıştırma hızı (rpm)			
100	0,9887	0,00003	4,37E-09
300	0,9958	0,0007	1,02E-07
400	0,9966	0,0012	1,74E-07
500	0,9996	0,0034	4,96E-07

Tablo 4.33. Farklı NaOH derişimleri için hesaplanan X^2 değerleri

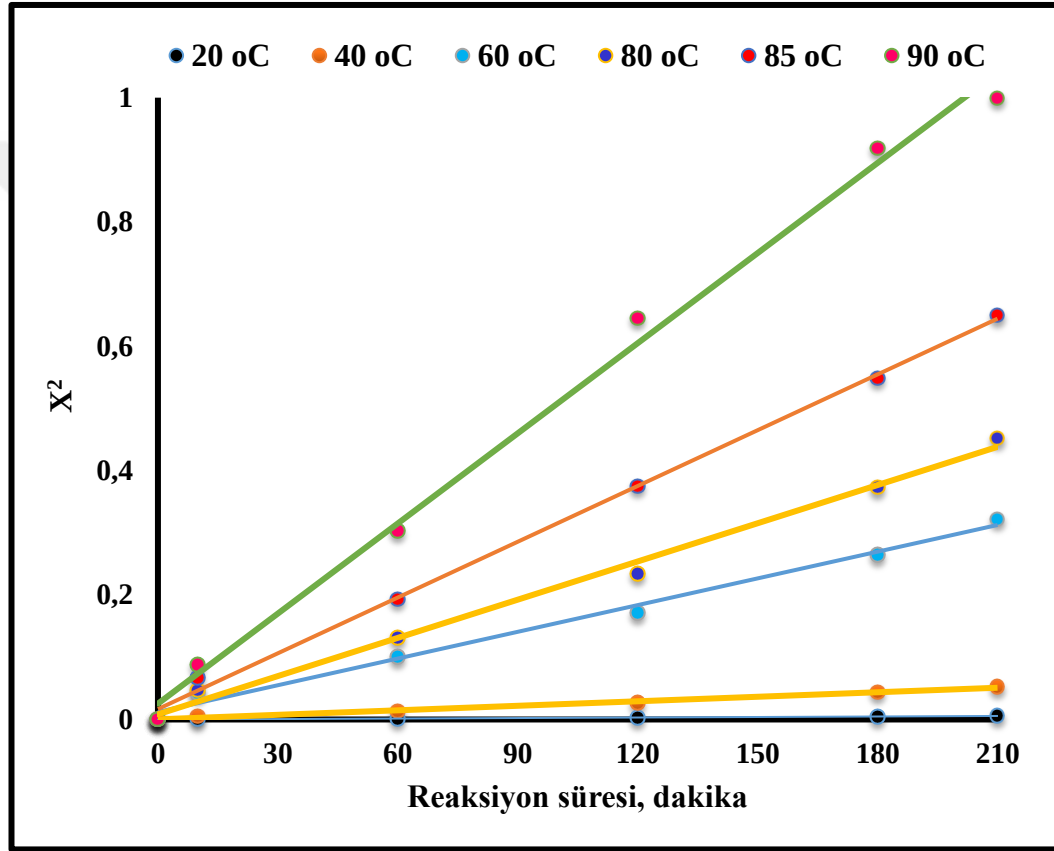
Reaksiyon süresi, dakika	X^2				
	1 mol/L	2 mol/L	3 mol/L	3,5 mol/L	4 mol/L
0	0	0	0	0	0
10	0,0004	0,0049	0,0239	0,0772	0,1023
60	0,0020	0,0528	0,0554	0,1668	0,3412
120	0,0048	0,1018	0,1038	0,3549	0,6528
180	0,0088	0,1487	0,1589	0,5235	0,9248
210	0,0108	0,1849	0,1916	0,6363	0,9986



Şekil 4.35. X^2 'nin NaOH çözeltilerinin derişimi ile reaksiyon süresine karşı değişimi

Tablo 4.34. Farklı reaksiyon sıcaklıkları için hesaplanan X^2 değerleri

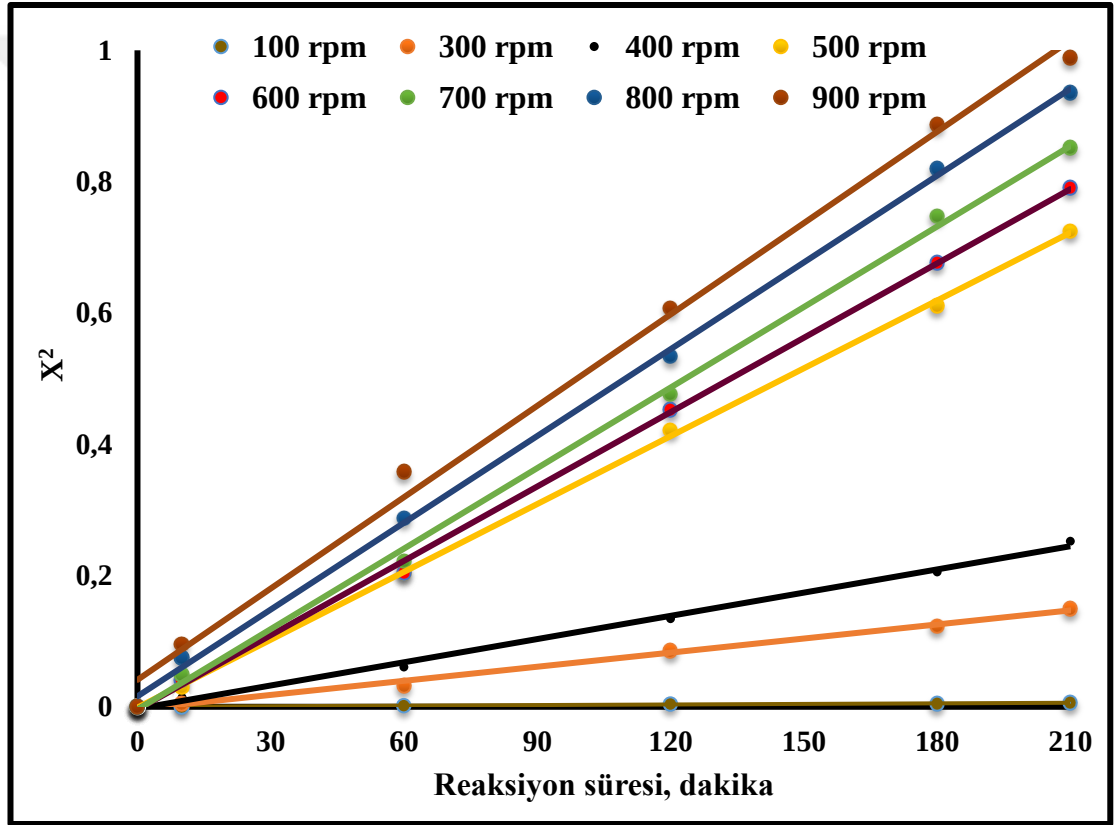
Reaksiyon süresi, dakika	X^2					
	20°C	40°C	60°C	80°C	85°C	90°C
0	0	0	0	0	0	0
10	6,23E-05	0,0049	0,0431	0,0467	0,0671	0,0879
60	0,0013	0,0134	0,1008	0,1317	0,1934	0,3031
120	0,0030	0,0268	0,1721	0,2341	0,3755	0,6452
180	0,0045	0,0439	0,2647	0,3733	0,5486	0,9188
210	0,0059	0,0525	0,3222	0,4519	0,6497	0,9994



Şekil 4.36. X^2 'nin reaksiyon sıcaklığı ile reaksiyon süresine karşı değişimi

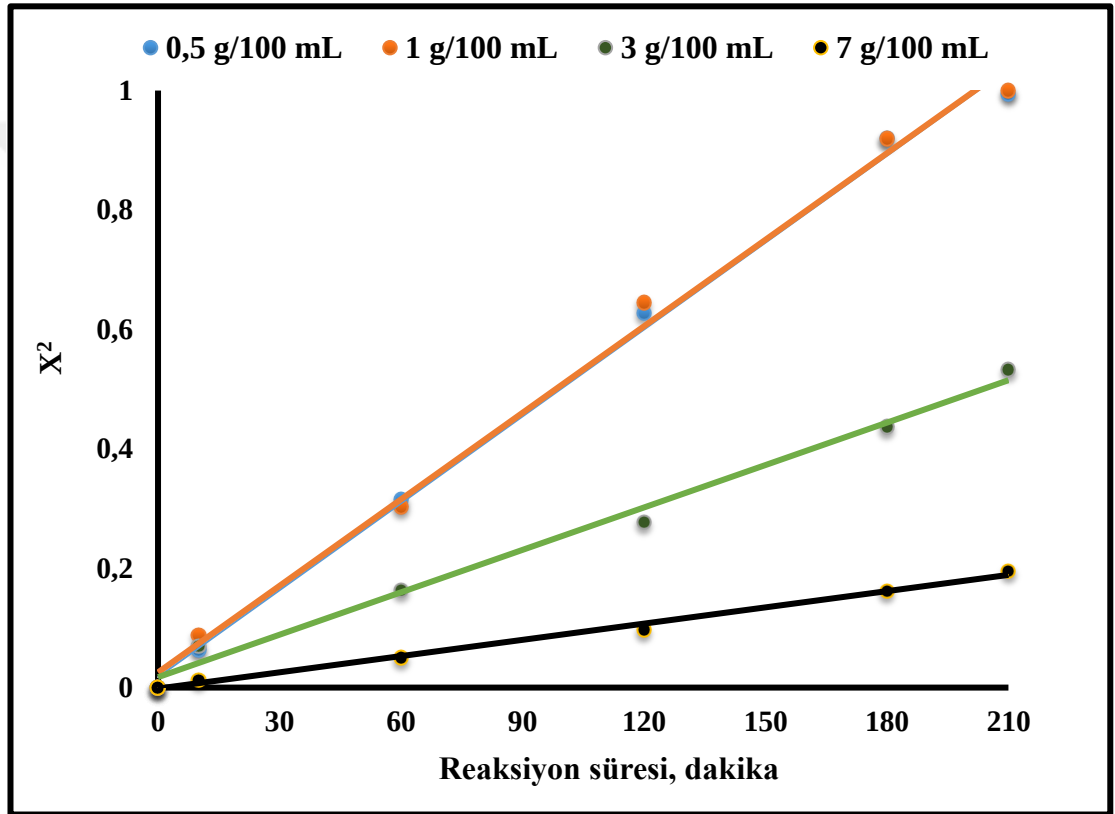
Tablo 4.35. Farklı karıştırma hızları için hesaplanan X^2 değerleri

Reaksiyon süresi, dakika	X^2							
	100 rpm	300 rpm	400 rpm	500 rpm	600 rpm	700 rpm	800 rpm	900 rpm
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,0002	0,0047	0,0139	0,0300	0,0407	0,0486	0,0746	0,0954
60	0,0017	0,0324	0,0603	0,1554	0,2044	0,2215	0,2875	0,3580
120	0,0039	0,0849	0,1342	0,4211	0,4522	0,4762	0,5334	0,6071
180	0,0048	0,1228	0,2052	0,6107	0,6762	0,7475	0,8194	0,8867
210	0,0062	0,1496	0,2522	0,7245	0,7905	0,8510	0,9356	0,9885



Tablo 4.36. Farklı katı/sıvı oranları için hesaplanan X^2 değerleri

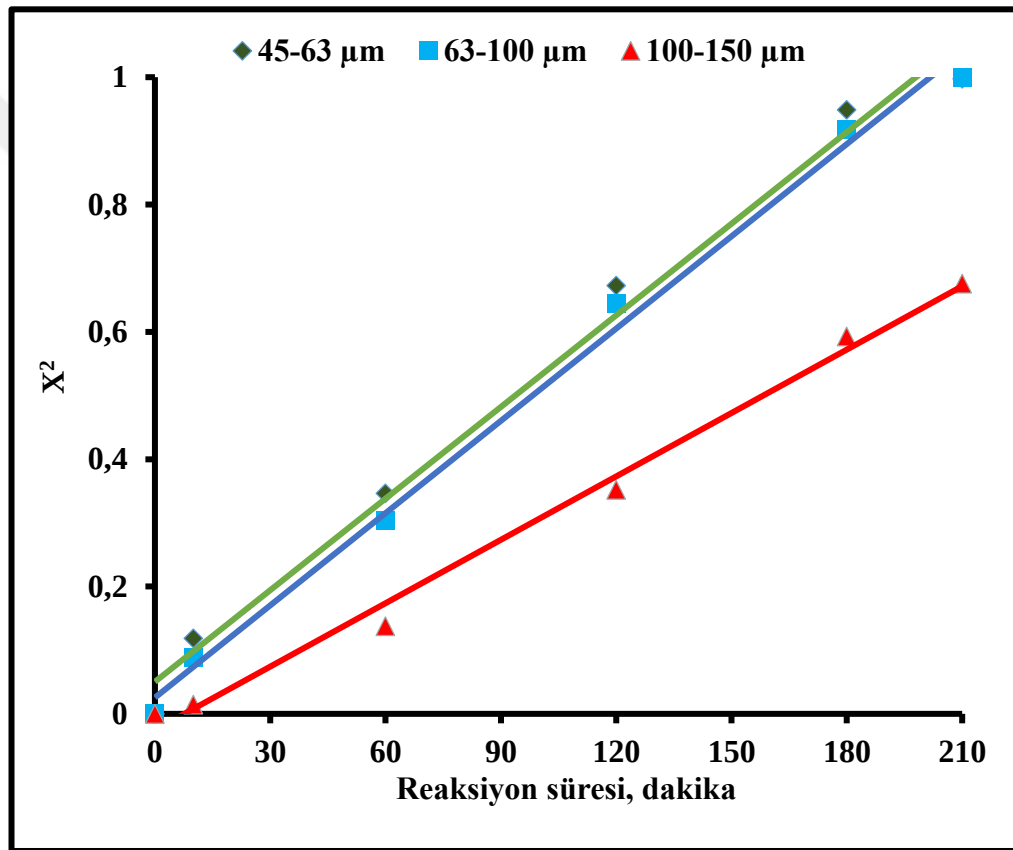
Reaksiyon süresi, dakika	X^2			
	0,5 g/100 mL	1 g/100 mL	3 g/100 mL	7 g/100 mL
0	0	0	0	0
10	0,0630	0,0879	0,0689	0,0124
60	0,3145	0,3031	0,1629	0,0499
120	0,6274	0,6452	0,2773	0,0967
180	0,9199	0,9188	0,4369	0,1615
210	0,9941	0,9994	0,5323	0,1953



Şekil 4.38. X^2 'nin katı/sıvı oranı ile reaksiyon süresine karşı değişimi

Tablo 4.37. Farklı tane boyutu aralıkları için hesaplanan X^2 değerleri

Reaksiyon süresi, dakika	X^2		
	45-63 μm	63-100 μm	100-150 μm
0	0	0	0
10	0,1184	0,0879	0,0145
60	0,3466	0,3031	0,1375
120	0,6728	0,6452	0,3521
180	0,9488	0,9188	0,5927
210	0,9975	0,9994	0,6759



Şekil 4.39. X^2 'nin tane boyutu aralığı ile reaksiyon süresine karşı değişimi

Ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme kinetik modeli ($k_d=X^2$) kül tabaka boyunca difüzyon kontrollü olduğundan dolayı, difüzyonun sıcaklığa bağlılığından yararlanarak, difüzyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Denklem (4.8)'de, D_e : difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2/\text{dakika}$), $(D_e)_0$: sıcaklıktan bağımsız ön-üstel faktör ($\text{cm}^2/\text{dakika}$), R : genel gaz sabiti ($8,314 \text{ J/mol.K}$), T : mutlak sıcaklık

(K), Q_d : difüzyon aktivasyon enerjisidir (kJ/mol). Denklem (4.8)'de her iki tarafın doğal logaritmasının alınmasıyla, Denklem 4.9 elde edilmiştir.

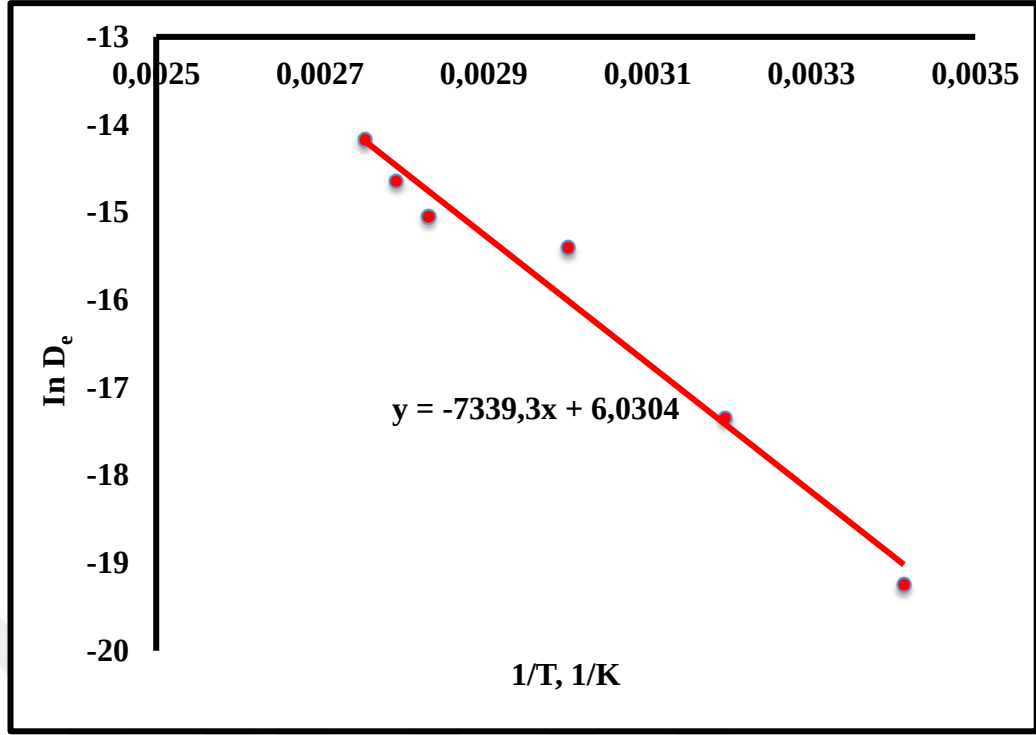
$$D_e = (D_e)_0 \cdot e^{-\frac{Q_d}{RT}} \quad (4.8)$$

$$\ln D_e = \ln(D_e)_0 - \frac{Q_d}{RT} \quad (4.9)$$

D_e değerleri, X^{2^2} nin her bir reaksiyon sıcaklığı için zamana karşı çizilen grafiklerin eğimlerinden hesaplanan k_d değerlerinden yararlanılarak bulunmuştur ($D_e = k_d \cdot T$). Sıcaklık değerleri santigrat eşelinden kelvin eşeline dönüştürülmüştür. Hesaplanan D_e değerleri Tablo 4.32'de verilmiştir. $\ln D_e = f(1/T)$ grafiğinin çizilmesiyle, difüzyon aktivasyon enerjisi (Q_d) hesaplanmıştır. $\ln D_e$ ve $1/T$ değerleri aşağıdaki Tablo 4.38'de yer almaktadır.

Tablo 4.38. $\ln D_e = f(1/T)$ grafiği verileri

$t^\circ\text{C}$	T, K	$1/T$ (1/K)	R^2	k_d (cm/dakika)	D_e (cm ² /dakika)	$\ln D_e$
20	293	0,00341	0,9922	0,00003	4,37E-09	-19,2475
40	313	0,00319	0,9931	0,00020	2,92E-08	-17,3504
60	333	0,00300	0,9914	0,00140	2,04E-07	-15,4045
80	353	0,00283	0,9939	0,00200	2,92E-07	-15,0478
85	358	0,00279	0,9978	0,00300	4,37E-07	-14,6424
90	363	0,00275	0,9947	0,00480	7,00E-07	-14,1724



Şekil 4.40. 1/T değerlerine karşı çizilen ln D_e Arrhenius grafiği

Arrhenius grafiğinin eğiminden, çözünme aktivasyon enerjisi (Q_d) 61,02 kJ/mol olarak ve doğrunun y-eksenini kestiği noktadan (D_e)₀ 6,0304 olarak hesaplanmıştır. (Denklem (4.9)). Ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme aktivasyon enerjisi, literatür bilgileri ile uyumluluk içerisindedir. Tablo 4.39’da, dünya’da yapılan çalışmalarda, selestit cevherine farklı çözeltilerde uygulanan liç işlemi sonucunda hesaplanan aktivasyon enerjileri verilmiştir.

Tablo 4.39. Selestitte yapılan çalışmalar

Yazarlar	Malzeme	Liç reaktifi	Hız belirleyici basamak	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
Iwai ve Toguri ^[48]	%97,69 SrSO ₄ %2,31 empürite	Na ₂ CO ₃	Ürün tabaka boyunca difüzyon	64,10
Carrillo ve ark. ^[49]	%84 SrSO ₄ +%10 SrCO ₃ , %6 empürite	Na ₂ CO ₃	Ürün tabaka boyunca difüzyon	81,00
Castillejos ve ark. ^[50]	% 97,85 SrSO ₄ %2,15 empürite	Na ₂ CO ₃	Ürün tabaka boyunca difüzyon	70,00
Aydogan ve ark. ^[56]	%96,67 SrSO ₄ % 3,33 empürite	HCl - BaCl ₂ karışımı	Kimyasal reaksiyon	68,80
Suarez-Orduna ve ark. ^[58]	%96,80 SrSO ₄ %3,2 empürite	Na ₂ CO ₃	Ürün tabaka boyunca difüzyon	21,60
Zoraga ve Kahruman ^[60]	% 96,79 SrSO ₄ %3,21 empürite	(NH ₄) ₂ CO ₃ - NH ₄ CO ₂ NH ₂ karışımı	Kimyasal reaksiyon	41,90

Bu çalışmada, ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme kinetik modelinin reaksiyona girmemiş çekirdek modeline uyduğu ve sabit boyutlu levha tanecikler için geçerli olan kül tabaka boyunca difüzyon basamağı ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Ham selestit cevherinde %35,5 oranında bulunan ve basanit (kalsiyum sülfat hemihidrat) yapısında yer alan kalsiyum, liç sırasında reaksiyona girmemiş çekirdek etrafında kalsiyum hidrokside dönüşmektedir. Kalsiyum hidroksit, reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyi ile sodyum hidroksidin reaksiyona girmesini zorlaştıran kül tabakasının oluşumuna yol açmaktadır. Kül tabakası zamanla tanecik yüzeyinin etrafında kalınlaşarak, NaOH'in tanecik yüzeyinden, reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine difüzyonunu yavaşlatarak, cevherin çözünmesini zorlaştırmaktadır.

Kalsiyum hidroksidin gözenekliliği, stronsiyum hidroksidin gözenekliliğinden az ise çözeltinin tanecik yüzeyine ulaşmasını engeller ve direnç gösterir. En yüksek direnci gösteren basamak hız belirleyici olduğundan dolayı, liç kül tabaka boyunca difüzyon ile kontrol edilmiştir. Böylelikle, cevherin çözünme aktivasyon enerjisi artmaktadır.

Iwai ve Toguri (1989), selestit konsantresinin Na_2CO_3 çözeltilerinde çözündürülmesinin büzülen çekirdek modeliyle uyumlu ve ürün tabaka boyunca difüzyon ve reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde kimyasal kontrollü ilerlediğini, bunlara ait aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 64,1 ve 71,5 kJ/mol olduğu açıklamışlardır [48].

Castillejos ve ark. (1996), selestit konsantresinin Na_2CO_3 çözeltilerinde büzülen çekirdek modeline uygun olarak, ürün tabaka boyunca difüzyonla kontrol edilerek çözündüğünü ve 70,05 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğunu vurgulamışlardır [50].

Aydoğan ve ark. (2006), işlenmiş selestitin baryum klorür varlığında hidroklorik asit çözeltilerindeki çözünme kinetik modelinin kimyasal reaksiyon kontrollü ve aktivasyon enerjisinin 68,8 kJ/mol bulmuşlardır [56].

Suarez–Orduna ve ark. (2007), hidrotermal şartlarda selestit cevherinin Na_2CO_3 çözeltilerindeki çözünmesine yönelik yaptıkları çalışmalar sonucunda, çözünmenin büzülen çekirdek modeline uyduğu ve ürün tabakaya difüzyon basamağı ile kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisini 21,6 kJ/mol hesapladıklarını rapor etmişlerdir [58].

Zorağa ve Kahruman (2014) ise selestit konsantresinin amonyum bikarbonat ve amonyum karbamat karışımındaki çözünürlüğünün kimyasal reaksiyon kontrollü ve 41,9 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu bildirmişlerdir [60].

Zhang ve ark. (2014), Hindistan'a ait kromit cevherinin $((\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}) \text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$ basınçlı oksidatif ortamda sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme kinetiği araştırmışlardır. Liç ortamında, ürün olarak elde edilen Na_2CrO_4 etrafında $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve MgFe_2O_4 yan ürünlerinin oluşturduğu tabaka nedeniyle kromit cevherinden krom liçinin ürün tabaka boyunca difüzyonla kontrol edildiği ve bu tabaka nedeniyle kromit cevherinin NaOH ile temasının zorlaştığı ve çözünme aktivasyon enerjisinin 54,6 kJ/mol olarak bulunduğu rapor edilmiştir [99].

4.6.3. Nitrik Asit Liçinde Kinetik Analiz

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki liç deneyleri sonunda elde edilen verilerin integre hız yasalarına uygunluğu, heterojen hız eşitliklerine uygulanarak ve istatistiksel ve grafiksel metotlar kullanılarak test edilmiştir. Bunun için, her bir modelin reaksiyon süresine karşı grafiği çizilmiştir [47]. Matematiksel hesaplamalar sonucunda, liç kinetik modelinin reaksiyona girmemiş çekirdek modeline uyduğu ve sabit boyutlu küresel tanecikler için geçerli olan ürün tabaka boyunca difüzyon basamağı ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan zenginleştirilmiş selestit cevherinin yapısında gang olarak ağırlıkça %2,34 oranında kalsiyum sülfat hemihidrat (basanit) ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ve %0,6 oranında kuvars (SiO_2) bulunmaktadır. Liç sonunda filtratta stronsiyum nitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve liç katı fazında kalsiyum nitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oluşmuştur. Kalsiyum nitratin reaksiyona girmemiş çekirdek etrafında oluşturacağı kül tabakası ihmal edildiğinde, kül direnci ortadan kalkar. Liç prosesinin hız ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$k_d \cdot t = 1 - 3 \cdot (1 - X)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X) \quad (4.10)$$

$$k_d = 6 \cdot b \cdot D_e \cdot C_a / \rho \cdot R_{\text{ortalama}}^2 \quad (4.11)$$

$$D_e = k_d \cdot \rho \cdot R_{\text{ortalama}}^2 / 6 \cdot b \cdot C_a \quad (4.12)$$

X: stronsiyumun t anındaki dönüşüm kesri, b: 1 mol HNO_3 ile reaksiyona giren selestitin mol sayısı, p: selestitin molar yoğunluğu (mol/cm^3), R: küresel taneciklerin

ortalama yarıçapı (cm), C_a : HNO_3 'ün derişimi (mol/cm^3), D_e difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2/\text{dakika}$), k_d : ürün tabaka boyunca difüzyon hız sabiti (cm/dakika) [47].

$$b = 0,5$$

Eşitlik 4.4 kullanılarak, $\rho = 0,02 \text{ mol} / \text{cm}^3$ hesaplanmıştır. $C_{\text{HNO}_3} = 4 \text{ mol/L} = 0,004 \text{ mol}/\text{cm}^3$.

$$R = R_{\text{ortalama}} = R_{\text{en küçük}} + R_{\text{en büyük}}/2 \quad (4.13)$$

$$R = R_{\text{ortalama}} = (125+250).10^{-4}/2 = 187,5.10^{-4} \text{ cm}$$

$$U = \rho. R_{\text{ortalama}}^2/6. b. C_a \quad (4.14)$$

$$D_e = k_d. U \quad (4.15)$$

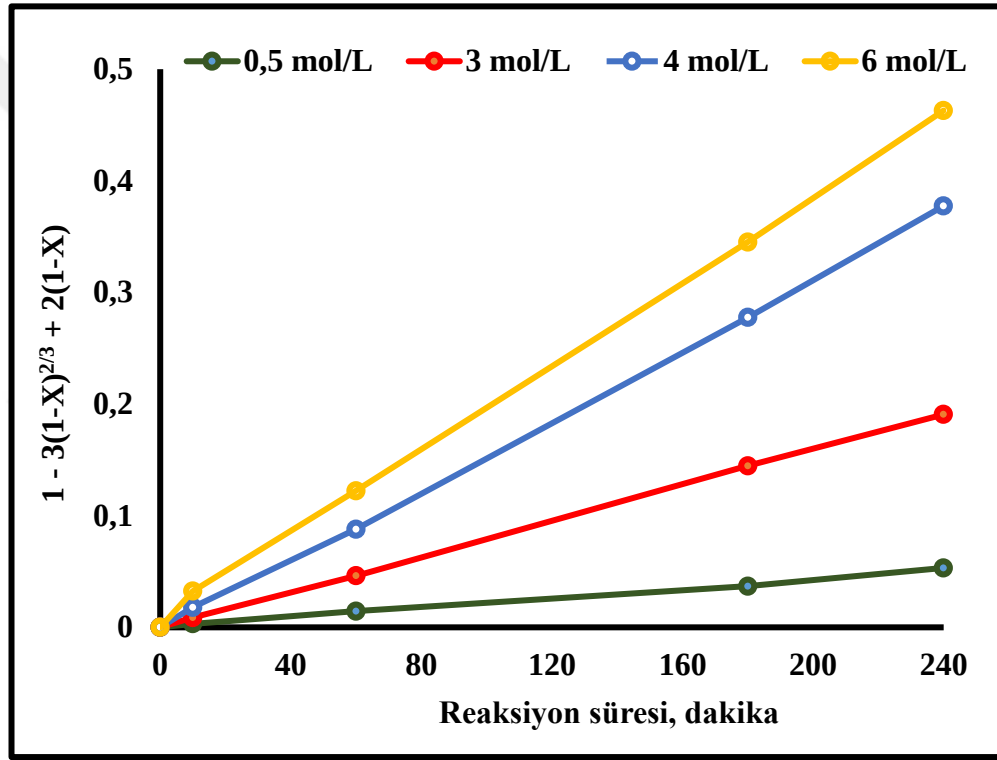
$T = 0,000586$ 'dır. 4.15 kullanılarak Tablo 4.40'daki değerler hesaplanmıştır. Nitrik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin reaksiyon süresine karşı değişimi $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ matematiksel ifadesi kullanılarak incelenmiştir (Tablo 4.41, 4.42, 4.43, 4.44). Tablo 4.40' tan anlaşılacağı üzere, ürün tabaka boyunca difüzyon her bir parametre için en yüksek regrasyon katsayısına ($R^2 > 0,9900$) ve lineerliğe sahiptir. Modelin uygunluğu belirlendikten sonra, çözünmeye ait aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Her bir parametrenin ürün tabaka boyunca difüzyon kontrol basamağına ait matematiksel ifadesi için hesaplanan görünür hız sabiti (k_d), difüzyon katsayısı (D_e) ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 4.40'ta listelenmiştir.

Tablo 4.40. Ürün tabaka boyunca difüzyon kontrollü kinetik modeli $(1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X))$ için görünür hız sabiti (k_d), difüzyon katsayısı (D_e) ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri

Parametreler	Regrasyon katsayısı (R^2)	k_d (cm/dakika)	D_e (cm ² /dakika)
HNO ₃ derişimi (mol /dm ³)			
0,5	0,9959	0,0002	1,172E-07
3	0,9998	0,0008	4,688E-07
4	0,9995	0,0016	9,376E-07
6	0,9994	0,0019	1,113E-06
Sıcaklık (°C)			
20	0,9980	0,0001	5,86E-08
40	0,9987	0,0003	1,76E-07
60	0,9991	0,0008	4,69E-07
80	0,9994	0,0019	1,11E-06
Katı / sıvı oranı (g/100 mL)			
0,5	0,9985	0,0021	1,231E-06
3	0,9967	0,0008	4,688E-07
7	0,9859	0,0003	1,758E-07
Karıştırma hızı (rpm)			
100	0,9970	0,0003	1,758E-07
300	0,9884	0,0009	5,274E-07
500	0,9994	0,0019	1,113E-06
700	0,9975	0,0023	1,348E-06

Tablo 4.41. HNO₃ derişiminin farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri

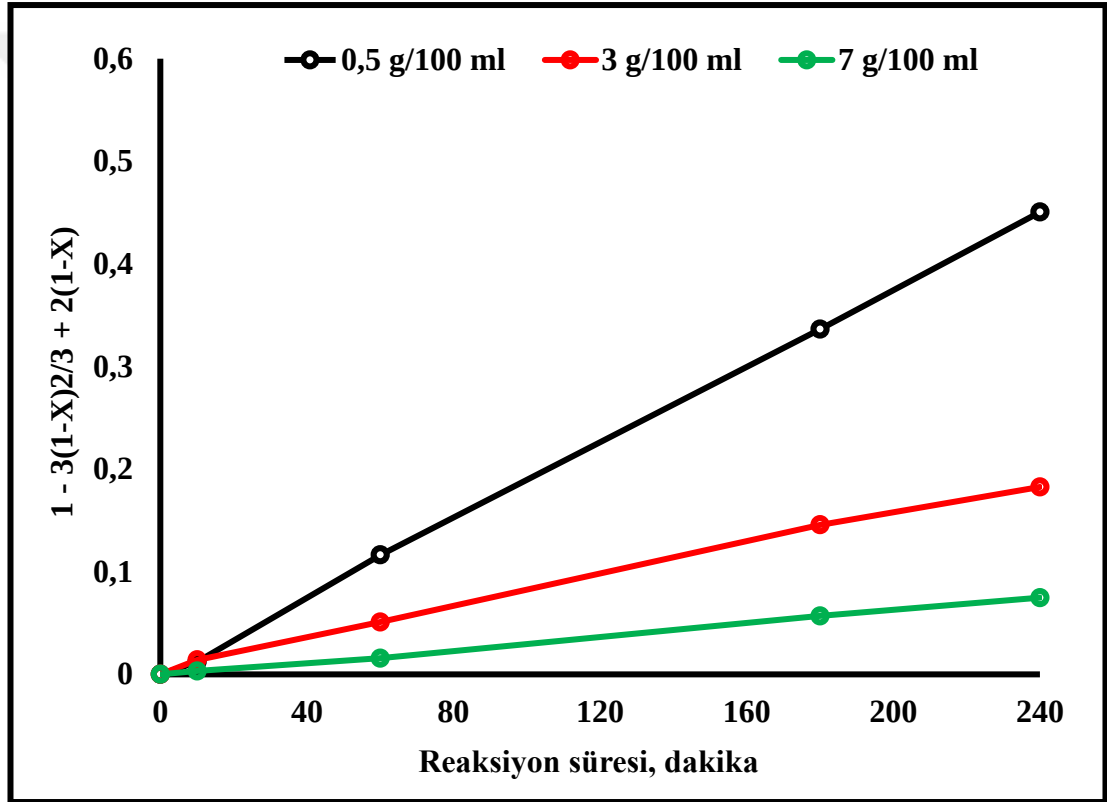
Reaksiyon süresi dakika	$1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$			
	0,5 mol/L	3 mol/L	4 mol/L	6 mol/L
0	0	0	0	0
10	0,0032	0,0088	0,0179	0,0324
60	0,0145	0,0462	0,0879	0,1223
180	0,0368	0,1447	0,2776	0,3451
240	0,0532	0,1907	0,3775	0,4630



Şekil 4.41. HNO₃ derişiminin $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi

Tablo 4.42. Katı/sıvı oranının farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri

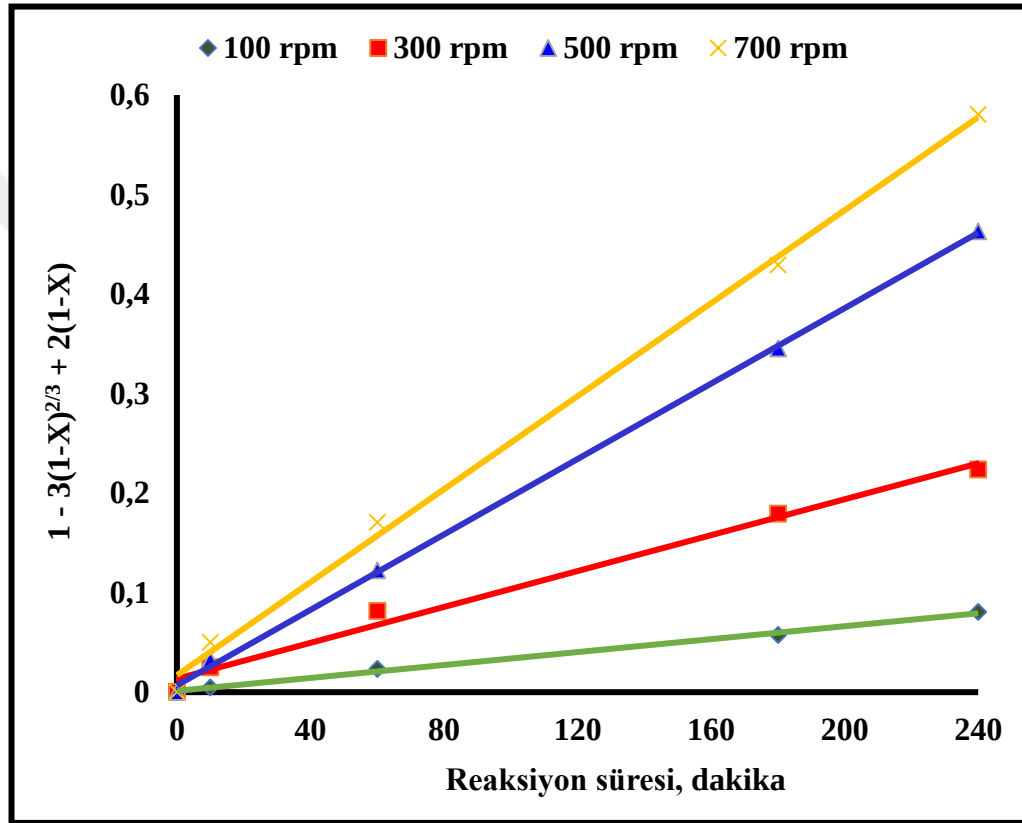
Reaksiyon süresi dakika	$1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$		
	0,5 g/100 mL	3 g/100 mL	7 g/100 mL
0	0	0	0
10	0,0121	0,0141	0,0032
60	0,1163	0,0510	0,0158
180	0,3362	0,1456	0,0569
240	0,4504	0,1826	0,0748



Şekil 4.42. Katı/sıvı oranının $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi

Tablo 4.43. Karıştırma hızının farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri

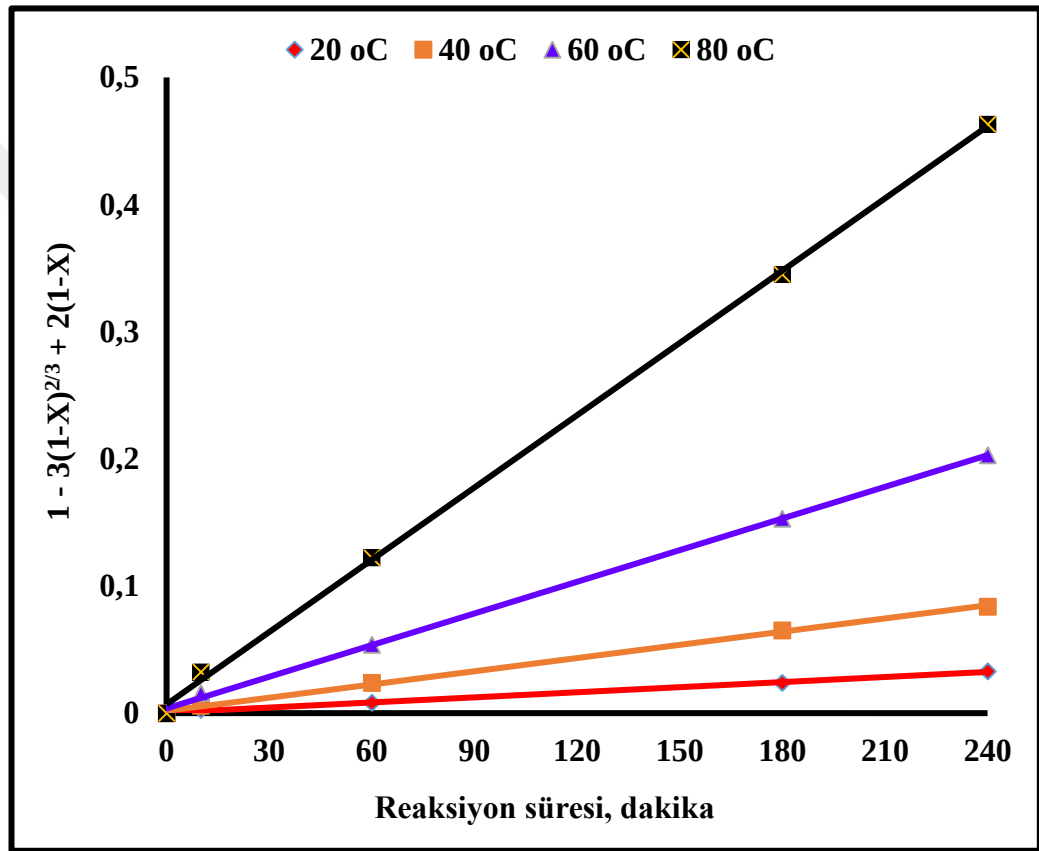
Reaksiyon süresi dakika	$1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$			
	100 rpm	300 rpm	500 rpm	700 rpm
0	0	0	0	0
10	0,0046	0,0247	0,0324	0,0500
60	0,0232	0,0816	0,1223	0,1704
180	0,0574	0,1792	0,3451	0,4293
240	0,0804	0,2237	0,4630	0,5802



Şekil 4.43. Karıştırma hızının $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi

Tablo 4.44. Reaksiyon sıcaklığının farklı değerleri için hesaplanan $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ değerleri

Reaksiyon süresi dakika	$1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0	0	0	0	0
0	0,0025	0,0059	0,0157	0,0324
60	0,0081	0,0237	0,0536	0,1223
180	0,0238	0,0651	0,1530	0,3451
240	0,0329	0,0837	0,2027	0,4630



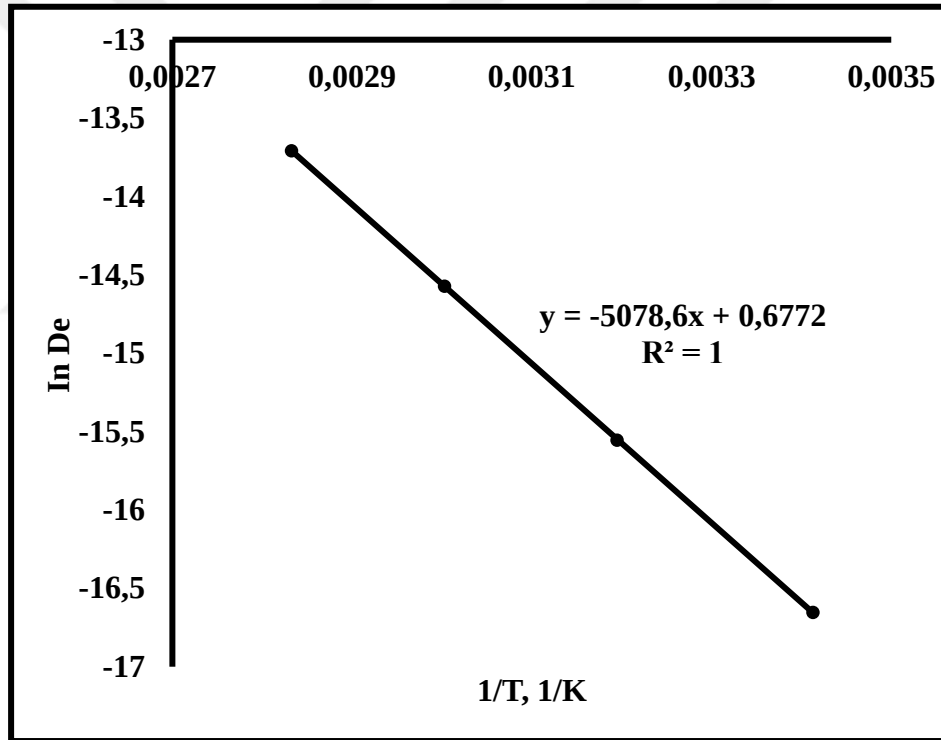
Şekil 4.44. Reaksiyon sıcaklığının $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ ifadesine karşı reaksiyon süresiyle değişimi

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki çözünmesine ait aktivasyon enerjisi Arrhenius Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki çözünmesi ürün tabaka boyunca difüzyon basamağı ile kontrol edildiğinden dolayı, difüzyonun sıcaklığa bağlılığından yararlanılarak, 4.9 eşitliğinden difüzyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. D_e değerleri, $1-3.(1-X)^{2/3}+2.(1-X)$ 'nin her bir reaksiyon sıcaklığı için reaksiyon süresine karşı

Çizilen grafiklerin eğimlerinden hesaplanan k_d değerlerinden yararlanılarak bulunmuştur (Şekil 4.44). Sıcaklık santigrat (°C) eşelinden, kelvin (K) eşeline dönüştürülmüştür. $\ln D_e = f(1/T)$ grafiğinin çizilmesiyle (Şekil 4.45), difüzyon aktivasyon enerjisi (Q_d) hesaplanmıştır. $\ln D_e$ ve $1/T$ değerleri Tablo 4.45'te verilmiştir.

Tablo 4.45. $\ln D_e = f(1/T)$ grafiği verileri

t°C	T, K	1/T (1/K)	R ²	k_d (cm/dakika)	D_e (cm ² /dakika)	$\ln D_e$
20	293	0,0034	0,9980	0,0001	5.86E-08	-16,65
40	313	0,0032	0,9987	0,0003	1.76E-07	-15,55
60	333	0,0030	0,9991	0,0008	4.69E-07	-14,57
80	353	0,0028	0,9994	0,0019	1.11E-06	-13,71



Şekil 4.45. $1/T$ değerlerine karşı çizilen $\ln D_e$ grafiği

Arrhenius grafiğinin eğiminden çözünme aktivasyon enerjisi (Q_d) 42,22 kJ/mol hesaplanmıştır. Doğrunun y–eksenini kestiği noktadan $(D_e)_0$ 0,6772 olarak hesaplanmıştır. (Denklem 4.9). Literatür açısından, zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki liçi sonucu hesaplanan aktivasyon enerjisi,

farklı cevherlerin sulu nitrik asit ortamındaki çözünme aktivasyon enerjisi ile uyumluluk göstermiştir.

Tablo 4.46. Ürün tabaka boyunca difüzyon kontrol modeline uyan çalışmalar

Yazarlar	Malzeme	Liç reaktifi	Hız belirleyici basamak	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
Sadrnezhaad ve ark. [100]	Ag-Au _{0,04} -Cu _{0,10} atığı Ag-Cu _{0,23} atığı	HNO ₃	Ürün tabaka boyunca difüzyon	33,95 kJ/mol 68,87 kJ/mol
Baba ve ark. [91]	Tantalit	HNO ₃	Ürün tabaka boyunca difüzyon	22,37 kJ/mol
Abalı ve ark. [101]	Üleksit	H ₂ C ₂ O ₄	Ürün tabaka boyunca difüzyon	24 kJ/mol
Ramos–Cano ve ark. [102]	NiO–Al ₂ O ₃ katalizör atığı	HNO ₃	Ürün tabaka boyunca difüzyon	13,07 kJ/mol

Sadrnezhaad ve ark. (2006), Ag-Au_{0,04}-Cu_{0,10} ve Ag-Cu_{0,23} atıklarından gümüş nitrat (AgNO₃) formunda gümüş (Ag) kazanmak için HNO₃ liçi yapmışlardır. Liç kinetik modelinin küçülen çekirdek modeline uyduğu ve ürün tabaka boyunca difüzyonla kontrol edildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, Ag-Au_{0,04}-Cu_{0,10} ve Ag-Cu_{0,23} ‘dan gümüş liçinin aktivasyon enerjisini sırasıyla 33,95 kJ/mol ve 68,87 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [100].

Baba ve ark. (2007), Oke-Onigbin’e (Kwara, Nijerya) ait tantalit ((Fe, Mn)Ta₂O₆) mineralinin HNO₃ çözeltileri içerisindeki liçini çalıştıkları çalışmada, liç aktivasyon enerjisini 22,37 kJ/mol olarak hesaplamışlar ve liç işleminin ürün tabaka boyunca difüzyon kontrollü olduğunu rapor etmişlerdir [91].

Abalı ve ark. (2011), Eti Maden'den (Bigadiç, Balıkesir, Türkiye) temin ettikleri üleksit cevherinin okzalik asit çözeltilerindeki liçini çalışmışlardır. Liç işleminin ürün tabaka boyunca difüzyon kontrol basamağı üzerinden gerçekleştiğini ve cevherin çözünme aktivasyon enerjisini 24 kJ/mol olarak hesapladıklarını rapor etmişlerdir [101].

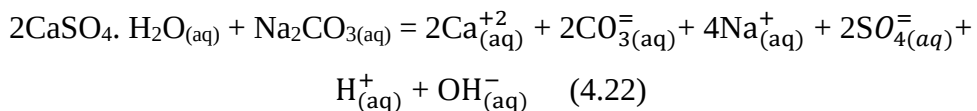
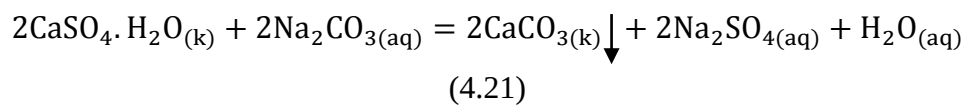
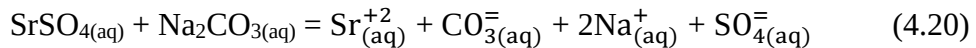
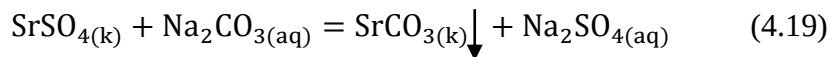
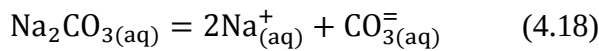
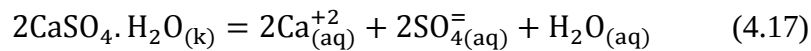
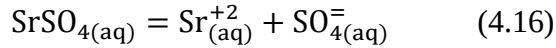
Ramos-Cano ve ark. (2016), HNO_3 çözeltilerinde atık $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinden nikel liçini çalışmışlardır. Aktivasyon enerjisini 13,07 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Ve liçin ürün tabaka boyunca difüzyon kontrollü olduğunu ifade etmişlerdir [102].



4.7. Liç Kimyası

4.7.1. Ham Selestit Cevherinin Sodyum Karbonat Çözeltilerindeki Liç Kimyası

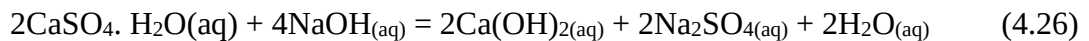
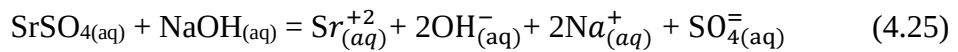
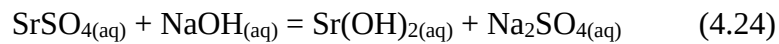
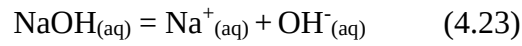
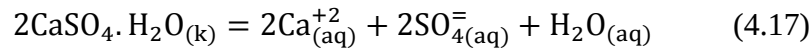
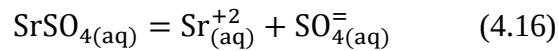
Ham selestit cevheri ortalama olarak ağırlıkça % 62,25 SrSO₄; % 30,20 CaSO₄. 1/2H₂O ve % 2,33 SiO₂ içerdiğinden dolayı, yüksek saflıkta değildir ve bu nedenle düşük veya orta tenörlü cevher (%40 << SrSO₄ << %70) kategorisinde sınıflandırılmaktadır. Çünkü bu sınıfta yer alan cevherler stronsiyum dışında, bu çalışmada kullanılan malzeme gibi silisyum, kalsiyum, baryum, magnezyum, demir, alüminyum gibi istenmeyen ve oluşacak ürünün saflığını düşüren elementler içermektedir [2]. Sonuç olarak, cevher sulu sodyum karbonat çözeltisiyle reaksiyona girdiğinde ürün olarak sadece stronsiyum karbonat değil aynı zamanda kalsiyum karbonatta oluşmaktadır. Kuvars ise sulu ortamda çözünmeden kalmaktadır. Selestiti oluşturan SrSO₄ sulu ortamda Sr⁺² ve SO₄⁼, halinde cevherin bünyesinde bulunan bir diğer mineral kalsiyum sülfat hemihidrat ya da diğer adıyla basanit (2CaSO₄. H₂O) ise Ca⁺², SO₄⁼, H₂O (H₃O⁺ ve OH⁻) halinde ve sodyum karbonat ise Na⁺ ve CO₃⁼ iyonları halinde iyonlarına ayrışır. Sulu ortamda sodyum karbonat ile karşılaştıklarında, Sr⁺² ve Ca⁺² iyonları CO₃⁼ iyonları ile sırasıyla SrCO₃ ve CaCO₃ bileşiklerini oluşturmaktadır. Sulu bazik ortamda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

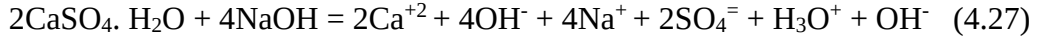


Çözünme sonrasında ürün olarak ortamdaki katı fazda, SrCO_3 ve CaCO_3 içermiştir. Sıvı fazda ise çözülebilir sodyum sülfat (Na_2SO_4) bulunmaktadır. SrCO_3 ve CaCO_3 'ın çözünürlük çarpımları ($K_{\text{ÇÇ}} (\text{SrSO}_4) = 3,44 \times 10^{-7}$ ve $K_{\text{ÇÇ}} (\text{SrCO}_3) = 9,3 \times 10^{-10}$ [70])'dür. Selestite cevheri yapısında hem SrSO_4 hem de $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içermiştir. SrSO_4 ile basanit'in çözünürlükleri birbirine çok yakındır. ($K_{\text{ÇÇ}} (\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}) = 3,1 \times 10^{-7}$). Bundan dolayı, cevher sodyum karbonat çözeltileri ile muamele edildiğinde elde edilen fitre kekinde stronsiyum karbonat ve kalsiyum karbonat ($K_{\text{ÇÇ}} (\text{CaCO}_3) = 6 \times 10^{-9}$) birlikte bulunacağı için bu koşulda stronsiyum karbonatın izole edilmesi çok zorlaşır ve sonuç olarak filtre keki karmaşık bir yapıya bürünür. Söz konusu durumun temel sebebi ise cevherin saf olmamasıdır.

4.7.2. Ham Selestite Cevherinin Sodyum Hidroksit Çözeltilerindeki Liç Kimyası

Ham selestite cevheri, aşırı bazik sodyum hidroksit çözeltileriyle reaksiyona girdiğinde, selestite oluşturan SrSO_4 sulu ortamda Sr^{+2} ve SO_4^{-} iyonlarına, cevherin bünyesinde bulunan kalsiyum sülfat hemihidrat ya da diğer adıyla basanit ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kalsiyum iyonu (Ca^{+2}), sülfat iyonu (SO_4^{-}), hidrojen iyonu (H^{+}) ve hidroksil iyonu (OH^{-}) ve sodyum hidroksit ise Na^{+} ve OH^{-} iyonlarına ayrışır. Sr^{+2} ve Ca^{+2} iyonları OH^{-} iyonlarıyla stronsiyum hidroksit ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) ve kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bileşiklerini oluşturur. Sulu sodyum hidroksitli ortamda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:





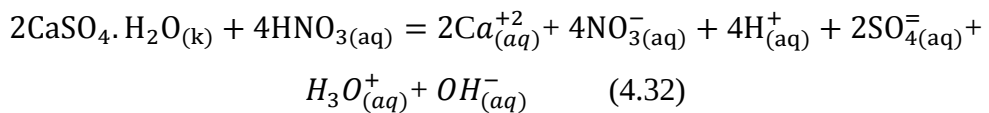
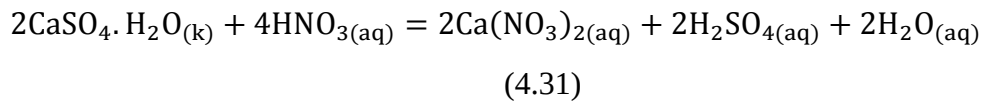
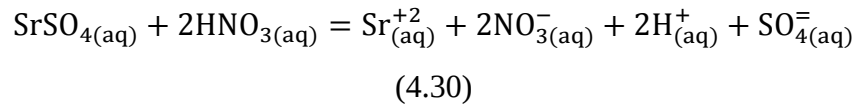
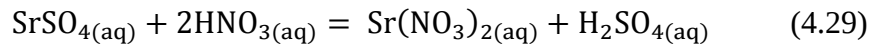
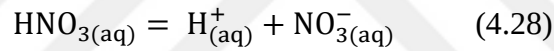
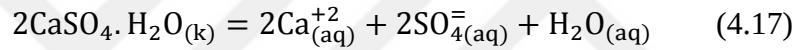
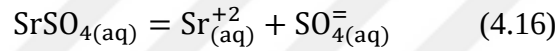
Sulu sodyum hidroksit çözeltilerinde, stronsiyum iyonları, hidroksil iyonlarıyla stronsiyum hidroksit ürün tabakasını oluşturur. Kalsiyum iyonları ise kalsiyum hidroksit formuna dönüşür. Stronsiyum hidroksit bileşiğinin 25°C'deki çözünürlük çarpımı ($K_{\text{ÇÇ}}$) $3,2 \times 10^{-4}$ [103], 1 atmosfer basınçta ve 90°C'deki çözünürlüğü ise 44,5 g/100 g H₂O'dur [104].

Kalsiyum hidroksit bileşiğinin 25°C'deki çözünürlük çarpımı ($K_{\text{ÇÇ}}$) $1,2 \times 10^{-14}$ [105], 1 atmosfer basınçta ve 90°C'deki çözünürlüğü ise 0,076 g /100 g H₂O'dur [104]. Söz konusu iki bileşiğin çözünürlük çarpımları arasında önemli bir fark vardır. Çözünürlük çarpımının büyük olması daha fazla çözünme anlamına gelmektedir. Çözünürlük çarpımı küçük olan kalsiyum hidroksidin çözünürlüğü daha küçüktür ve önce çöker. Bunun yanında, kalsiyum hidroksidin çalışma sıcaklığı olan 90°C'deki çözünürlüğü ise sıfıra yakındır. Alkali ortamlarda çökmeye yatkın oluşu da göz önüne alındığında, liç katı fazında yüksek ölçüde kalsiyum hidroksidin bulunması beklenen bir durumdur. Öte yandan, stronsiyum hidroksit gerek çözünürlük çarpımı gerekse 90°C'deki çözünürlüğü dikkate alındığında, kalsiyum hidrokside göre, oldukça yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. Bundan dolayı, liç sıvı fazında (filtrat) ise stronsiyum hidroksidin bulunması normal bir durumdur ve NaOH liçinde stronsiyumun dönüşüm kesirleri filtrat üzerinden gidilerek yapılan analizlerle hesaplanmıştır.

4.7.3. Zenginleştirilmiş Selestit Cevherinin Nitrik Asit Çözeltilerindeki Liç Kimyası

Zenginleştirilmiş selestit cevherindeki ana safsızlık % 2,33 oranında bulunan basanit (CaSO₄ · 0,5H₂O) olmakla birlikte, liç prosesi açısından önemli bir tehdit oluşturmadığı için, sulu ortamda cevherin nitrik asitte (HNO₃) çözündürülmesi sonucunda, selestit (SrSO₄) ve basanit sulu nitrik asit çözeltilerinde iyonlaşır ve çözelti ortamında stronsiyum iyonu (Sr⁺²), sülfat iyonu (SO₄⁼²), hidrojen iyonu (H⁺) ve nitrat iyonu (NO₃⁻) açığa çıkar. HNO₃'teki NO₃⁻ iyonları cevher taneciklerinin yüzeyine difüzlenererek SrSO₄'taki SO₄⁼² iyonları ile yer değiştirir. Cevher taneciklerinin yüzeyinde stronsiyum nitrat ürün tabakası oluşur. Ürün tabakası oluşumu sulu ortamdaki türlerden biri tükeninceye kadar devam eder. Diğer taraftan, cevherde bulunan düşük

orandaki basanit sulu nitrik asitli ortamda iyonlaşır ve çözelti ortamında kalsiyum iyonu (Ca^{+2}), sülfat iyonu (SO_4^-), hidrojen iyonu (H^+), nitrat iyonu (NO_3^-) ve hidroksil iyonu (OH^-) açığa çıkar. HNO_3 'teki NO_3^- iyonları tanecik yüzeyine difüzlenerak $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 'taki SO_4^- iyonları ile yer değiştirir. Ve yüzeyde kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) tabakasının oluşmasına neden olur. Reaksiyon sıcaklığı 80°C olduğu için, cevher taneciklerinin yüzeyinde oluşan stronsiyum nitratın 80°C sıcaklıktaki çözünürlüğü $96,9 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$ [104] iken kalsiyum nitrat sadece 20°C 'de $121,2 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$ [104] çözünürlüğe sahip olup, 80°C 'de çözünmez. Bu yüzden, söz konusu sıcaklıkta stronsiyum nitrat ürün tabakasının çözünürlüğü çok yüksek olduğu için, stronsiyum iyonu filtrata geçer. Kalsiyum iyonu ise çökelekte kalır. Sonuç olarak, liç reaksiyonu cevher taneciklerinin yüzeyinde gerçekleşir.



4.7.4. Stronsiyum Kromat Üretimi Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar Ve Sodyum Klorür (NaCl) Tuzunun Etki Mekanizması

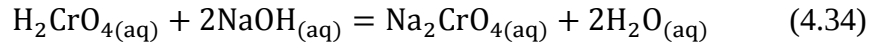
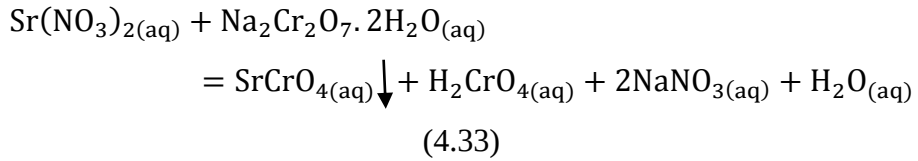
4.7.4.1. Stronsiyum Kromat Üretimi Sırasında Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltisiyle reaksiyonu sonucunda süzüntüde stronsiyum nitrat ve sulu ortamda sülfürik asit oluşmuştur. Ortam asidiktir ($\text{pH} < 7$). Liç süzüntüsü sodyum dikromat dihidrat çözeltisiyle etkileştiğinde, sulu ortamda Sr^{2+} , NO_3^- , Na^+ ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları açığa çıkarak, katı stronsiyum kromatla, kromik asit ve sodyum nitratın oluşmasına neden olmuştur. Tepkime ortamına sodyum hidroksit ilave edilmeye başlandığında oldukça asidik olan çözelti ($3 < \text{pH} < 4$) bazikleşmeye başlamıştır. Bu durumda, kromik asit bozunarak, sodyum kromata dönüşmüştür.

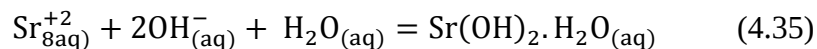
Liç reaksiyonu:



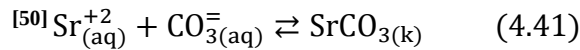
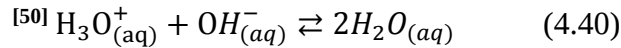
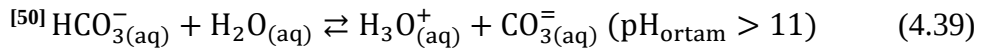
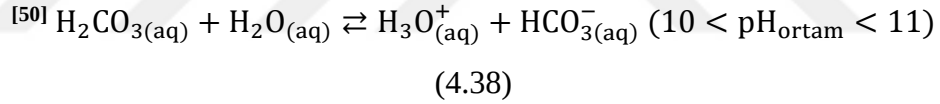
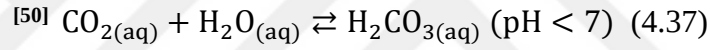
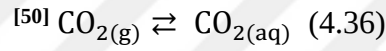
Kromatlaşma reaksiyonu



Çözeltideki Sr^{2+} iyonlarının tamamı kromat halinde çökmemiştir. Bir kısmı kromata, kalanı ise karbonat ve hidroksit formunda bulunmuştur. Bunun nedeni ise şöyle açıklanabilir: çöktürmenin sağlandığı $\text{pH} \geq 14$ değerindeki aşırı alkali ortamda OH^- iyonlarının derişimi çok yüksektir ve Sr^{2+} iyonları hidrolize olmuştur [21]. Böylelikle, stronsiyum hidroksit monohidrat çökeleği oluşmuştur.



Sisteme herhangi bir karbonatlaştırma ajanı ilave edilmemesine rağmen, ürün fazında SrCO_3 gözlenmiştir. Çünkü havadaki CO_2 gazı suda/çözelti ortamında çözündüğünde karbonatlaştırıcı olarak davranmaktadır. Öncelikle, CO_2 gazı çözelti fazına geçerek, burada çözünür hale geldikten sonra bir polibazik asit olan karbonik asit oluşur. Sulu çözeltide iki basamakta iyonlaşma gösteren bir zayıf asit olan karbonik asit ilk basamakta bikarbonat ve ikinci basamakta karbonat iyonları oluşur. Ancak bu türlerin oluşumu çözeltinin pH'ına şiddetle bağlıdır. Ortam asidik iken, sodyum hidroksidin ilavesiyle karbonik asit derişimi azalır ve pH = 9'da biter. Bu noktada bikarbonat iyonlarının derişimi en yüksek değerine ulaşır. Ve pH > 11 değerlerinde bikarbonat iyonlarının tamamı karbonat iyonlarına dönüşür. Çözeltide serbest halde bulunan Sr^{2+} iyonlarının bir kısmı ise SrCO_3 halinde çöker (SrCO_3 için $K_{\text{ÇÇ}}$ değeri: 5.6×10^{-10})



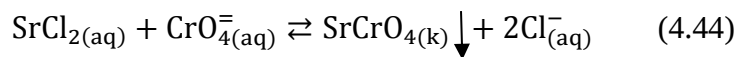
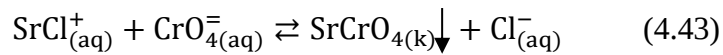
4.7.4.2. Sodyum Klorür (NaCl) Tuzunun Etki Mekanizması

Ortamda NaCl yokken, stronsiyum hidroksit monohidrat ve stronsiyum karbonattan meydana gelen ürün oluşur. NaCl yokluğunda, aşırı bazik ortamda stronsiyum hidrolize uğrayarak, stronsiyum hidroksit halinde çöker. (SrCrO_4 ve $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ için $K_{\text{ÇÇ}}$ değerleri sırasıyla $2,2 \times 10^{-5}$ ve $6,4 \times 10^{-3}$). Kararsız yapıdaki serbest stronsiyum iyonunun hidroksit halinde çökmeye karşı bir

eğilimi vardır. Tuzsuz durumda SEM görüntüleri incelendiğinde, kristaller iri, dağınık, farklı boyut ve şekillere sahiptir. Kristal yapılar arasında boşluklar bulunur. Farklı boyutlu taneciklerin varlığı, ürünün homojen olmamasından kaynaklanabilir.

NaCl'lü ortamda üretilen ürüne ait SEM görüntüsü, NaCl'süz ortamda üretilene göre, kristal yapısı açısından oldukça farklıdır. Bu görüntü NaCl'ün üründe bir faz dönüşümüne sebep olduğunu açıkça gösterir. Kristaller disperse, daha uniform bir durumdadır. İri tanecikler yerini ince ve çubuk yapılı, zaman zaman da iğnemi nanoçubuklara (1,72–5,56 µm uzunluğunda ve 0,105–0,437 µm çapında) bırakır. Yüksek çözünürlükteki SEM görüntüsü ise, stronsiyum kromat nanoçubukların oluştuğunu ve ürünün bileşimindeki farklılığı seçici olarak ortaya koyar.

NaCl varlığında Cl^- iyonları Sr^{2+} iyonları ile koordinasyon kurarak, Sr^{2+} iyonlarının çözeltideki çökme eğilimini azaltır. Sr^{2+} iyonları, Cl^- iyonları ile SrCl_n^{2-n} oluşturmak üzere koordinasyon kurar. $n=1, 2$ olmak üzere, sırasıyla SrCl^+ koordinasyon iyonu ve SrCl_2 koordinasyon bileşiği oluşur. Bu durumda, Sr^{2+} iyonlarının çözeltide kararlı kalma süresi artar ve çözeltideki serbest Sr^{2+} iyonlarının sayısı azalır. Oluşan bileşikler, stronsiyumun hidroksit halinde çökme hızını yavaşlatır ve en aza indirir. Böylelikle, Cl^- iyonları, Sr^{2+} iyonlarının seçici olarak, stronsiyum kromat halinde çökmesini yönlendirir ve faz değişimine sebep olur. NaCl'süz durumda, Sr^{2+} iyonlarının hemen hemen tamamının kendiliğinden, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ halinde çöktüğü ve aşırı doygunluğa ulaştığı XRD sonuçlarıyla kanıtlanmıştır.



Sistemde koordinasyon iyonlarının kromat iyonlarıyla tepkime vermesi sonucunda, ortamda Cl^- iyonu üretimi devam ederek, zamanla $\text{SrCrO}_{4(\text{aq})}$ kristallerinin oluşum hızı ve miktarında artış gözlemlenebilir.

Özetle, NaCl gibi çözülebilir inorganik tuzlar, sulu sistemlerde kompleksleştirici olarak davranmasının yanı sıra, çözeltinin viskozitesine ve kimyasal potansiyeline etki ettiğinden dolayı, mikro- ve nanokristallerin oluşumunda oldukça etkilidir. Bu gibi tuzlar, sisteme doğrudan etki ederek kristal oluşumunu, gelişmesini ve çekirdeklenmeyi etkileyecek uygun bir kimyasal çevre sunar [106]. Kristallerin büyümesi ve olgunlaşması için ılımlı bir çözelti ortamı sağlayan NaCl iyonik bir sıvı olup [107], sistemdeki molekül, atom veya iyonların hareket kabiliyetini kolaylaştırır ve reaksiyonu hızlandırarak, reaksiyonun ve kristal oluşumunun düşük sıcaklıklarda meydana gelmesine imkan sağlar [106, 108]. Halid iyonlarının sistemin serbest enerjisini değiştirerek faz dönüşümüne neden olduğu söylenebilir [109].

NaCl varlığında, SrCrO_4 kristallerinin oluşması ilk defa 1846'da Wilhelm Ostwald tarafından tanımlanan Ostwald Büyümesi ile açıklanabilir: Bu teori çözeltiden katı fazın kristallenmesini açıklar. Ortamdaki taneciklerin çapı kritik (ortalama) çaptan büyükse çekirdekler oluşurken, küçükse tekrar çözünerek sürekli büzülür ve büyük taneciklerin yani çekirdeklerin yüzeyine difüzlenerak, yüzeyde birikir. Küçük taneciklerin yüzey/hacim oranı daha yüksek ve enerji açısından daha kararsız ayrıca yüzey enerjisi daha yüksektir. Büyük parçacıkları yani çekirdeklerin yüzey/hacim oranı küçük ve bununla birlikte yüzey enerjisi daha düşüktür. Termodinamik açıdan sistemler daha düşük enerjili hale geçme eğilimine sahip olduklarından, çekirdek oluşumu makul bir sonuçtur. Çözelti ortamında, büyük parçacıkların çözelti–tanecik ara yüzeyindeki derişimi ortalama derişimden daha az ve küçük parçacıkların çözelti–tanecik ara yüzeyindeki derişim ortalama derişimden daha fazladır. Bu durumda, yoğun ortamdan az yoğun ortama; yani küçük tanecik molekülleri büyük tanecik yüzeyine doğru difüzlenerak, yüzeyde toplanırlar. Ve çekirdek büyümesi ve akabinde kristal oluşumu gerçekleşir. Sonuç olarak, kristal oluşumunda büyük çaplı tanecikler küçük çaplı tanecikleri <yakıt> olarak kullanır [110, 111].

NaCl nanoparçacıkların üretiminde yaygın olarak kullanılan tuzlardan biridir. Literatürde bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalar bulunmaktadır.

Wang ve ark. (2007), oda sıcaklığında, analitik saflıkta sodyum kromat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve baryum klorür (BaCl_2) kullanarak NaCl varlığında baryum kromat (BaCrO_4) üretmişlerdir. NaCl reaksiyonun meydana gelmesi için

gereken uygun kimyasal ortamı sağlayarak BaCrO_4 oluşmasına sebep olmuştur. Bunun yanında, kristal yapısının ve nanokristallerin şekil ve boyutunun değişmesine katkıda bulunmuştur. NaCl 'süz durumda ise kristal yapısının tamamen farklı olduğu ve BaCrO_4 oluşmadığı ifade edilmiştir [106].

Xu ve ark. (2012), düşük sıcaklıkta tiyoasetamidin (H_3CCSNH_3) bozunmasıyla ortaya çıkan hidrojen sülfürden (H_2S) yararlanarak, NaCl varlığında çinko sülfat (ZnSO_4) ve indiyum sülfat heksahidrat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanarak çinko indiyum sülfür (ZnIn_2S_4) nanokristallerini üretmişlerdir. H_2S sülfür kaynağı gibi davranarak, çinko sülfür (ZnS) ve indiyum sülfür (In_2S_3) oluşturmuştur. NaCl 'deki Cl^- iyonları ise Zn^{+2} ve In^{+3} iyonları ile sırasıyla ZnCl_n^{2-n} ve InCl_m^{3-m} komplekslerini meydana getirmiştir. Böylelikle, bu iyonların sulu ortamda sülfürleri halinde çökmesini önleyerek, çözeltide kararlı halde kalan iyon miktarını arttırmış ve ZnIn_2S_4 nanokristallerinin oluşumunu hızlandırmıştır. NaCl yokluğunda ise Zn^{+2} ve In^{+3} iyonları ile sırasıyla ZnS ve In_2S_3 halinde çökmüş ve nanokristal oluşmamıştır [112].

Shobin ve Manivannan (2014), polivinil pirolidonlu gliserol ortamında NaCl varlığında AgCl nanoparçacıkları üretmişlerdir. Çalışmada, NaCl 'ün ürünün kristal yapısını değiştirdiği rapor edilmiştir. Düşük NaCl derişimlerinde, kısa ve küresel nanoparçacıklar oluşurken, NaCl derişimi orta düzeylerde iken kısa ve kübik yapıli nanoparçacıklar ve yüksek NaCl derişimlerde ise nanotel yapıda AgCl elde etmişlerdir. AgCl 'ün şekil ve boyutunun NaCl tuzunun derişimine şiddetle bağılı olduğu görölmüştür [113].

Wang ve ark. (2014) amonyum molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) ve kadmiyum klorür (CdCl_2) kullanarak, yüksek sıcaklıkta NaCl varlığında ve yokluğunda sırasıyla kare şekilli ve küresel yapıli kadmiyum molibdat (CdMoO_4) nanoparçacıklar üretmişlerdir [114].

Zhang ve ark. (2015), SrCO_3 ve rutil (TiO_2) kullanarak, NaCl varlığında ve yokluğunda SrTiO_3 üretmek amacıyla deneyler yapmışlardır. 600°C 'de NaCl 'süz ortamda çok az SrTiO_3 oluşurken, 900°C 'de SrCO_3 tamamen bozunarak SrTiO_3 oluşmuştur. Ancak ortama sıcak buhar yanında NaCl ilave edilmesiyle, ürün

oluşumu için gereken sıcaklık azalmıştır. Saf SrTiO_3 750°C 'de oluşmuştur. Bunun yanında, NaCl'süz durumda iri küre halinde ve aralarında uzaklık bulunan kristaller gözlenirken, NaCl'lü durumda yüzeyi çok ince taneli saf SrTiO_3 kristalleri gözlenmiştir [107].

Zhang ve ark. (2015) SrCO_3 ve kuvars (SiO_2) kullanarak, NaCl varlığında ve yokluğunda stronsiyum silikat (SrSiO_3) üretmek amacıyla deneyler yapmışlardır. Sulu ortamda yüksek sıcaklıkta NaCl'süz durumda, 850°C 'de SrSiO_3 nanoparçacıkları elde edilirken, ortama NaCl ilave edildiğinde SrSiO_3 oluşum sıcaklığının 600°C 'ye düştüğü gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıktan tedarik edilen buhar SrCO_3 'ın bozunmasını sağlarken, NaCl ise reaksiyonu hızlandırarak, daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamıştır. Ayrıca, NaCl tuzunun ürünün yapısını değiştirdiği rapor edilmiştir [108].

5. SONUÇLAR

5.1. Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) Liçine İlişkin Sonuçlar

Bu çalışmada, İstanbul–Barit Maden A.Ş.’ye ait Sivas İli’ın Akkaya ilçesine ait ham selestit cevherinin sodyum karbonat çözeltileri ile liçi ve liç şartları araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan malzeme, 100–150 μm tane boyutuna sahip olup, ağırlıkça %60,43 SrSO_4 , %33,91 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ve %1,50 SiO_2 içerdği için saf değildir. Literatürde şimdiye kadar yapılan çalışmalarda çoğunlukla zenginleştirilmiş selestit cevheri kullanılmıştır.

Na_2CO_3 liç çalışmaları, 100–150 μm tane boyutu aralığında, 2g/100 mL katı-sıvı oranı kullanılarak, 80°C reaksiyon sıcaklığında, 450 rpm karıştırma hızında 4 mol/L sodyum karbonat derişiminde ve 360 dakikada yapılmıştır.

Ham selestit cevherinin Na_2CO_3 çözeltilerindeki liç katı fazında sadece SrCO_3 oluşması beklenmiştir. Oysa deneyde, liç katı fazında SrCO_3 yanında CaCO_3 minerali de oluşmuştur. Katı fazdaki, bu iki karbonat bileşigi birbirinden izole edilemediği için, saf stronsiyum karbonat elde edilememiştir. Bileşiklerin ayrılamamasının sebebi, çözünürlük çarpımlarının birbirine yakın olması ile açıklanabilir ($K_{\text{SP}} (\text{SrCO}_3) = 9,3 \times 10^{-10}$, $K_{\text{SP}} (\text{CaCO}_3) = 6 \times 10^{-9}$ [70]). Liç süzıntüsüne geçen sülfat miktarından yararlanılarak, stronsiyum karbonata dönüşen selestit miktarını hesaplamak için sülfat analizi yapılmıştır. Bu amaçla, gravimetrik ve spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Ham selestit cevherinin düşük miktarda stronsiyum sülfat ve yüksek miktarda safsızlık içermesi, hesaplanan sülfat miktarından, SrCO_3 ’a dönüşüm kesrinin hesaplanmasında yararlı olmamıştır.

Sonuç olarak, sodyum karbonat çözeltisinin zenginleştirilmiş selestit cevheri için uygun bir çözücü olmasına rağmen, ham selestit cevheri için uygun olmadığı yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu doğrultuda, Na_2CO_3 liçine ait kinetik modelleme yapılamadığı gibi aktivasyon enerjisi de hesaplanmamıştır.

5.2. Sodyum Hidroksit (NaOH) Liçine İlişkin Sonuçlar

Bu çalışmada, İstanbul–Barit Maden A.Ş.’ye ait Sivas İli’ın Akkaya ilçesine ait ham selestit cevherinin sodyum hidroksit çözeltileri ile liçi ve liç şartları araştırılmıştır. Liç deneylerinde etkili parametrelerin sıcaklık, karıştırma hızı ve NaOH derişimi olduğu belirlenmiştir. Ham selestit cevherinden, stronsiyum liçinin sıcaklık, karıştırma hızı ve NaOH derişiminin artmasıyla arttığı, katı/sıvı oranı ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı görölmüştür.

90°C sıcaklıkta, 63-100 µm tane boyutu aralığında, 0,5 g/100 mL katı/sıvı oranında, 500 rpm karıştırma hızında, 4 mol/L NaOH derişiminde ve 210 dakikada % 99,97 verimle stronsiyum hidroksit (Sr(OH)₂) formunda stronsiyum kazanımı sağlanmıştır.

Ham selestit cevherinin liç hız belirleyici basamak kül tabaka boyunca difüzyon ve aktivasyon enerjisi 61,02 kJ/mol hesaplanmıştır.

5.3. Nitrik Asit (HNO₃) Liçine İlişkin Sonuçlar

Bu çalışmada, İstanbul–Barit Maden A.Ş.’ye ait Sivas İli’ın Akkaya ilçesinden temin edilen ağırlıkça % 92,86 SrSO₄, % 2,33 CaSO₄.0,5H₂O ve % 0,6 SiO₂ içeren zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltileri ile liçi ve liç şartları araştırılmıştır. 125–250 µm sabit tane boyutu aralığındaki cevher kullanılarak, 0,5 g/100 mL katı/sıvı oranında, 500 rpm karıştırma hızında, 4 mol/L HNO₃ derişiminde, 80°C reaksiyon sıcaklığında ve 240 dakikada %91,10 liç verimiyle stronsiyum nitrat (Sr(NO₃)₂) yapısında stronsiyum kazanımı sağlanmıştır. Liç deneylerinde stronsiyum dönüşümünün sıcaklık, karıştırma hızı ve HNO₃ derişiminin artmasıyla arttığı fakat katı/sıvı oranının artmasıyla azaldığı belirlenmiştir.

Zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asit çözeltilerindeki liç kinetik modeli heterojen olup, sabit boyutlu küresel taneciklerle uyumlu ve hız belirleyici basamak ürün tabaka boyunca difüzyon kontrollü olarak belirlenmiştir. Çözünme aktivasyon enerjisi 42,22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

5.4. Stronsiyum Kromat (SrCrO_4) Üretimine İlişkin Sonuçlar

- Bu çalışmada, zenginleştirilmiş selestit cevherinin nitrik asitle liçinden elde edilen süzüntüden yapılan SrCrO_4 üretimi, Türkiye’de ilk defa ve dünya’da SrCO_3 dışı üretilen bileşikler üzerine yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, orjinalitesi yüksek bir çalışmadır.
- Optimize şartlarda yapılan liç deneyleri sonucunda, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ içeren liç süzüntüsü, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile tepkimeye sokulmuştur. Ve SrCrO_4 üretiminde NaCl tuzunun etkisini araştırmak amacıyla hem NaCl varlığında hem de NaCl yokluğunda deneyler tekrarlanmıştır. NaCl ’süz ortamda $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve NaCl ’lü ortamda SrCrO_4 oluştuğu görülmüştür.
- SrCrO_4 üretiminde, $\text{pH}_{\text{çözelti}}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi, sistemin karıştırma hızı ve sıcaklık sabit tutularak, $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı, NaCl derişimi ve $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin NaCl ile temas süresinin etkileri araştırılmıştır.
- $\text{pH}_{\text{çözelti}}=14$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin reaksiyon süresi 60 dakika, sistemin karıştırma hızı 700 rpm, sıcaklık 25°C ’de, $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- = 0,25$ oranında ($[\text{Sr}^{+2}]=0,1164$ mol/L, $[\text{CrO}_4^-]=0,4656$ mol/L), $C_{\text{NaCl}}= 0,1$ mol/L, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sisteminin NaCl ile temas süresi 60 dakika iken %78 verimle stronsiyum kromat (SC5) ürünü elde edilmiştir.
- $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^-$ oranı ile NaCl tuzu, ürünün tanecik şekli ve boyutu ile bileşimi üzerinde en etkili değişkenler olmuştur. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,25$ ’ten büyük değerlerde ortamda NaCl olsa bile stronsiyum kromat oluşmamıştır. Bu oran büyüdükçe, ortamdaki CrO_4^- iyonu derişimi azalarak, stronsiyum kromat oluşumuna engel olmuştur. Ve ürün olarak % 97 oranında $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluştuğu görülmüştür.
- Ürünlerin karakterizasyonu SEM, XRD ve FTIR gibi enstrümantal analiz yöntemleriyle incelenmiştir. $\text{Sr}^{+2}/\text{CrO}_4^- : 0,25$ oranında ve 0,1 mol/L NaCl varlığında koyu sarı renkli, 1,72–5,56 μm uzunluğunda ve 0,105–0,437 μm çapında nanoçubuk yapılı stronsiyum kromat üretilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Chegrouche, S., Mellah, A., Barkat, M. Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*. 2009, 235, 306–318.
2. De Buda, F. Method for recovery and conversion of strontium sulfate to strontium carbonate from low and medium grade celestite ores. US Patent No. 4,666,688. Excel-Mineral Company, 1987.
3. Palmer, M. R., Helvacı, C., Fallick, A. E. Sulphur Sulphate Oxygen and Strontium Isotope Composition of Cenozoic Turkish Evaporates. *Chemical Geology*. 2004, 209, 341–356.
4. Ober, J. A. Strontium. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. 2002, 74, 1-7.
5. Sezer, R., Hızlı, İ. G., Bilen, A., Ertürk, S., Arslan, C. Effect of Mechanical Activation on Roasting of Celestite Ore. *Yer Altı Kaynakları Dergisi (Journal of Underground Resources)*. 2017, 6 (11), 53–59.
6. Abdel Halim, K. S., İbrahim, S. S., El-Barawy, K. A. Isothermal reduction behaviour of celestite concentrate by solid carbon, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C*. 2009, 4 (118), 222–226.
7. Zorağa, M. SrSO₄'(Selestit)'in Karbonatlı Çözeltide Çözündürülmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2009, 66 s. (Yüksek Lisans Tezi).
8. Doğan, H., Koral, M., Kocakusak, S., Acid leaching of Turkish celestite concentrate, *Hydrometallurgy*. 2004, 71, 379–383.
9. Ajemba, R. O., Onukwuli, O. D. Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution. *American Journal of Scientific and Industrial Research*. 2012, 3(3), 115-121.
10. Ropp, R. C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, Elsevier: United States, 2013, 1180 s.
11. Kajdas, C., Wilusz, E. Harvey, S.S.K. *Encyclopedia of Tribology*, Elsevier: New York, 1990, 477 s.
12. Macmillan, J.P., Park, J.W., Gerstenberg, R., Wagner, H., Köhler, K., Wallbrecht, P. Strontium and strontium compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, 34, 473-480 s.
13. Strontium chromate. Annex XV Proposal for identification of a substance as a CMR CAT 1 OR2, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern. France, 2010, 54 s.
14. Kending, M.W., Buchheit, R.G. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. *Corrosion*. 2003, 59, 379–400.
15. Yang, X. H., Wu, Q. S., Liu, J. K. Controlled synthesis of SrCrO₄ crystals with different morphologies. *Crystal Research and Technology*. 2007, 42 (3), 211– 215.
16. Parhi, P., Manivannan, V. Novel microwave initiated synthesis of Zn₂SiO₄ and MCrO₄ (M = Ca, Sr, Ba, Pb). *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 469, 558–564.
17. Chen, P., Wu, Q. S., Ding, Y. P., Yuan, P. S. Synthesis of SrCrO₄ nanostructures by onion inner-coat template and their optical properties. 2008, *Bulletin of Materials Science*, 31 (4), 603–608.

18. Tiwary, R. K., Narayan, S.P., Pandey, O. P. Preparation of strontium hexaferrite magnets from celestite and blue dust by mechanochemical route. *Journal of Mining and Metallurgy* 44 B. 2008, 91–100.
19. <http://www.chemistryexplained.com/knowledge/Strontium.html> (Erişim Tarihi: 05 Aralık 2017)
20. Miclea, C., Tanasoiu, C., Miclea, C. F., Spanulescu, I., Gheorghiu, A., Cioangher, M. Structure and magnetic properties of strontium hexaferrite nanopowders prepared by mechanochemical synthesis. *Advances in Science and Technology*. 2006, 321–326.
21. Çetinkaya, B. Stronsiyum immobilizasyonu için zirkonyum fosfat tozlarının hazırlanması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, 2006, 99 s. (Yüksek Lisans Tezi).
22. Ale Ebrahim, H., Jamshidi, E. Kinetic study of celestite reduction by methane. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2009, 118 (4), 194-200.
23. Culin, F. L. Celestite and strontianite. *University of Arizona Bulletin*. 1916, 35 (13), 1-6.
24. Madencilik zel İhtisas Raporu, Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007-2013. T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı. Ankara, 2007, 202 s.
25. Ptacek, P., Bartonickova, E., Svec, J., Opravil, T., Soukal, F., Frajkorova, F. The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO₃ polymorphs. *Ceramics International*. 2015, 41, 115–126.
26. Ermiş, İ. U. Stronsiyum sülfat konsantresinden liçing yöntemleriyle amonyum sülfat ve stronsiyum karbonat retimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 2011, 102 s. (Doktora Tezi).
27. Ober, J. A. Strontium. *United States Geological Survey Minerals Yearbook*. 2001, 74, 1-4.
28. https://en.wikipedia.org/wiki/Strontium_hydroxide (Erişim Tarihi: 18 şubat 2018)
29. http://strontium.atomistry.com/strontium_hydroxide.html (Erişim Tarihi: 20 şubat 2018)
30. http://research.omicsgroup.org/index.php/Strontium#cite_note-32 (Erişim Tarihi: 11 Mart 2018)
31. Ober, J. A. Strontium. *United States Geological Survey Minerals Yearbook*. 1992, 74, 925 – 934.
32. Werkheiser, H. Mineral Commodity Summaries 2018. United States Geological Survey (USGS). 2018, 204 s.
33. Kimball, S. M., Mineral Commodity Summaries 2017. United States Geological Survey (USGS). 2017, 206 s.
34. Brown, T. J., Wrighton, C. E., Idoine, N. E., Raycraft, E. R., Shaw, R. A., Dedy, E. A., Rippingale, J., Bide, T. World Mineral Production 2010-2014. British Geological Survey. 2016, 92 s.
35. http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgimerkezi/maden_potansiyel_2010/siv_as_madenler.pdf (Erişim Tarihi: 23 Eylül 2017)
36. Brown, T. J. , Hetherington, L. E., Hannis, S. D., Bide, T., Benham, A. J., Idoine, N. E., Lusty P. A. J. World Mineral Production 2003–2007. British Geological Survey. 2009, 118 s.
37. Brown, T. J., Bide, T, Hannis, S. D., Idoine, N. E., Hetherington, l. E., Shaw, R. A., Walters, A. S., Lusty, P. A. J., Kendall, R. World Mineral Production 2004–2008. British Geological Survey. 2010, 120 s.

38. Brown, T. J., Idoine, N. E., Raycraft, E. R., Shaw, R. A., Deady, E. A., Ripplingale, J., Bide, T., Wrighton, C. E., Rodley, J. World Mineral Production 2008-2012. British Geological Survey, 2014, 126 s.
39. Brown, T. J., Idoine, N. E., Raycraft, E. R., Shaw, R. A., Hobbs, S. F., Everett, P., Deady, E. A., Bide, T. World Mineral Production 2012-16. British Geological Survey, 2018, 96 s.
40. Kılıç, C., Ayhan, A. Stronsiyum. Madencilik Türkiye Dergisi. 2011, 70-74.
41. <http://www.silox.com/EN/SILOX-HOLDING/sncz.php>
(Erişim Tarihi: 10 Temmuz 2018)
42. <http://www.sncz.net/our-company.php> (Erişim Tarihi: 10 Temmuz 2018)
43. <https://panjiva.com/Manufacturers-Of/strontium+chromate>
(Erişim Tarihi: 10 Temmuz 2018)
44. <https://www.bloomberg.com/research/stocks/private/snapshot.asp?privcapid=53376474>
(Erişim Tarihi: 10 Temmuz 2018)
45. Richardson, J. F., Harker, J. H., Backhurst, J. R. Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 2 Fifth Edition Particle Technology and Separation Processes, Butterworth-Heinemann An imprint of Elsevier Science, London , England, 2002, 1209 s.
46. Okyay, V. Cevher zenginleştirmede liç yöntemi. Madencilik Türkiye Dergisi. 2013, 96-104.
47. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, Singapore, Toronto, 1999, 684 s.
48. Iwai, M., Toguri, J. M. The Leaching of Celestite in Sodium Carbonate Solution. Hydrometallurgy. 1989, 22, 87-100.
49. Carrillo P., F.R., Uribe S., A., Castillejos E., A.H. A Laboratory Study of The Leaching of Celestite in A Pachuca Tank. Minerals Engineering. 1995, 8 (4/5), 495-509.
50. Castillejos-Escobar, A.H., De La Cruz Del B., F. P., Uribe, S., A. The Direct Conversion of Celestite to Strontium Carbonate in Sodium Carbonate Aqueous Media. Hydrometallurgy. 1996, 40, 207-222.
51. Erdemoğlu, M., Canbazoğlu, M. The leaching of SrS with water and the precipitation of SrCO from leach solution by different carbonating agents. Hydrometallurgy. 1996, 49, 135–150.
52. Chen, W., Zhu, Y. Preparation of strontium carbonate from celestite. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2000, 109 (1), 1–5.
53. Owusu, G., Litz, J. E. Water leaching of SrS and precipitation of SrCO using carbon dioxide as the precipitating agent. Hydrometallurgy. 2000, 57, 23–29.
54. Suarez-Orduna, R., Rendon-Angeles, J. C., Lopez-Cuevas, J., Yanagisawa, K. The conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions. Journal Of Physics: Condensed Matter. 2004, 16, 1331–1344.
55. Suarez-Orduna, R., Rendon-Angeles., J.C., Matamoros-Veloza, Z., Yanagisawa, K. Exchange of SO_4^- ions with F^- ions in mineral celestite under hydrothermal conditions. Solid State Ionics. 2004, 172, 393–396.
56. Aydoğan, S., Erdemoglu, M., Arar, A., Uçar, G., Özkan, A. Dissolution kinetics of celestite (SrSO_4) HCl solution with BaCl_2 . Hydrometallurgy. 2006, 84, 239-246.
57. Erdemoglu, M., Sarıkaya, M., Canbazoglu, M. Leaching of celestite with sodium sulfide. Journal of Dispersion Science and Technology. 2006, 27, 439-442.

58. Suarez-Orduna, R., Rendon-Angeles, J.C., Yanagisawa, K. Kinetic study of the conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83, 12-18.
59. Bingöl, D., Aydoğan, S., Gultekin, S. S. Neural model for the leaching of celestite in sodium carbonate solution. *Chemical Engineering Journal*. 2010, 165, 617-624.
60. Zoraga, M., Kahruman, C. Kinetics of conversion of celestite to strontium carbonate in solutions containing carbonate, bicarbonate and ammonium ions, and dissolved ammonia. *Journal of Serbian Chemical Society*. 2014, 79 (3), 345–359.
61. Zoraga, M., Kahruman, C., Yusufoglu, İ. Conversion kinetics of SrSO_4 to SrCO_3 in solutions obtained by dissolving/hydrolyzing of equimolar amounts of NH_4HCO_3 and $\text{NH}_4\text{COONH}_2$. *Hydrometallurgy*. 2016, 163, 120–129.
62. Hızlı, İ. G., Bilen, A., Sezer, R., Yılmaz, E., Ertürk, S., Arslan, C. Investigating the Dissolution Characteristics of Strontium Sulfide. *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*, 26 Şubat–2 Mart, 2017, San Diego, California (Bildiriler kitabı, 539–545)
63. Zoraga, M., Kahruman, C., Yusufoglu, İ. Determination of conversion reaction mechanism of celestite to acidic strontium oxalate hydrate in aqueous solution of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. *Hydrometallurgy*. 2017, 171, 53–60.
64. Yin, J., Zou, Z., Ye, J. Photophysical and photocatalytic properties of new photocatalysts MCrO_4 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$). *Chemical Physics Letters*. 2003, 378, 24–28.
65. Lee, S. H., Hu, Y. D. Preparation of Ultralong SrCrO_4 Nanowires by a Surfactant-Free Solvothermal Reaction. *Bulletin of Materials Science*. 2013, 34 (6), 1921–1923.
66. Aycan, Ş., Çelik A., Aslan, A., Ertekin, K., Targan, Ş., Kula, İ., Kayar, N., Aksu, M. *Analitik Kimya – II Laboratuvarı*, Celal Bayar Üniversitesi Yüksek Öğrenim Vakfı İktisadi İşletmesi, Manisa, Türkiye, 2000, 202 s.
67. Russell, D. S., Campbell, J. .B. and Berman, S. S. Spectrophotometric determination of Strontium with Murexide (Ammonium Purpurate). *Analytica Chimica Acta*. 1960, 25, 81-84.
68. Majeed, A., Asma, R. N., Firdos, N., Nasım, F. H., Athar, M. Spectrophotometric determination of micro concentration of strontium with xylenol orange. *Journal Chemical Society Pakistan*. 1997, 19 (3), 218-221.
69. Lopez-Valdivieso, A., Robledo-Cabreraa, A., Uribe-Salas, A. Flotation of celestite with the anionic collector sodium dodecyl sulfate. Effect of carbonate ions. *International Journal of Mineral Processing*. 2000, 60, 79–90.
70. Obut, A., Balaz, P., Girgin, İ. Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO_3 . *Minerals Engineering*. 2006, 19, 1185–1190.
71. Bingöl, D., Aydoğan, S., Bozbaş, S. K. Wet mechanochemical processing of celestine using $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 2016, 21 (3), 278–284.
72. Özacar, M., Sengil, I. A. Optimum conditions for leaching calcined alunite ore in strong NaOH . *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1999, 38 (4), 249-255.
73. Zhao, Z., Liang, Y., Li, H. Kinetics of sodium hydroxide leaching of scheelite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, 29, 289–292.

74. Erdem, M., Yurten, M. Kinetics of Pb and Zn leaching from zinc plant residue by sodium hydroxide. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2015, 51 (1), 89–95.
75. Ekmekyapar, A., Demirkiran, N., Kunkul, A., Aktas, E. Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2015, 32 (01), 155–165.
76. Çağlayan, F. Pandemit Mineralinin Asetik Asit Çözeltilerindeki Çözünürleştirme Kinetiği Ve Mekanizması, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van, 2009, 79 s. (Yüksek Lisans Tezi).
77. Smıncakova, E., Komorova, L. Leaching of stibnite in NaOH solutions. *Journal of engineering annals of faculty of engineering hunedoara*. 2008, 5(1), 17–24.
78. Xue, T., Wang, L., Qi, T., Chu, J., Qu, J., Liu, C. Decomposition Kinetics of Titanium Slag in Sodium Hydroxide System. *Hydrometallurgy*. 2009, 95, 22–27.
79. Santos, F. M. F., Pina, P. S., Porcaro, R., Oliveira, V. A. , Silva, C. A. , Leão, V. A. The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*. 2010, 102, 43–49.
80. Ghasemi, S. M. S., Azizi, A. Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling. *Journal of Material Research and Tecnology*. 2018, 7(2), 118–125.
81. Jarupisitthorn, C., Pimtong, T., Lothongkum, G. Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dust by sodium hydroxide. *Materials Chemistry and Physics*. 2002, 77, 531–535.
82. Tongamp, W., Takasaki, Y., Shibayama, A. Selective leaching of arsenic from enargite in NaHS–NaOH media. *Hydrometallurgy*. 2010, 101, 64–68.
83. Rao, S., Yang, T., Zhang, D., Liu, W. F., Chen, L., Hao, Z., Xiao, Q., Wen, J. F. Leaching of low grade zinc oxide ores in NH_4Cl – NH_3 solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents. *Hydrometallurgy*. 2015, 158, 101–106.
84. Parada, F., Jeffrey, M. I., Asselina, E. Leaching kinetics of enargite in alkaline sodium sulphide solutions. *Hydrometallurgy*. 2014, 146, 48–58.
85. Abalı, Y., Bayca, S. U., Gumus, R. Dissolution kinetics of smithsonite in boric acid solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2017, 53(1), 161–172.
86. Gu, K., Li, W., Han, J., Liu, W., Qin, W., Cai, L. Arsenic removal from lead-zinc smelter ash by NaOH – H_2O_2 leaching. *Separation and Purification Technology*. 2019, 209, 128–135.
87. Qin, S., Yin, B., Zhang, Y., Zhang, Y. Leaching kinetics of szaibelyite ore in NaOH solution. *Hydrometallurgy*. 2015, 157, 333–339.
88. Nayl, A. A., Ismail, I. M., Aly, H. F. Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag. *Hydrometallurgy*. 2009, 98, 196–200.
89. Raza, N., Zafar, Z. I., Haq, N., Kumar, R.V. Leaching of natural magnesite ore in succinic acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 2015, 139, 25–30.
90. Agacayak, T., Zedef, V., Aras, A. Kinetic study on leaching of nickel from Turkish lateritic ore in nitric acid solution. *Journal of Central South University*. 2016, 23, 39–43.

91. Baba, A. A., Adekola, F. A., Dele-Ige, O. I., Bale, R. B. Investigation of Dissolution Kinetics of A Nigerian Tantalite Ore in Nitric Acid. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2007, 7 (1), 83-95.
92. Zhang, Y. L., Wang, C. Y., Yang, Y. Q., Yin, F., Ma, B. Z. Pressure nitric acid leaching of alkali-pretreated low-grade limonitic laterite. *Rare Metals*. 2015, 34(1), 64–70.
93. Walawalkar, M., Nichol, C. K., Azimi, G. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃ and H₂SO₄. *Hydrometallurgy*. 2016, 166, 195–204.
94. Bilal, C. K Colemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 2003, 64 s. (Yüksek Lisans Tezi.)
95. Abalı, Y., Bayca, S. U., Güler, A. E. The dissolution kinetics of tincal in phosphoric acid solutions. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2007, 5, 1-10.
96. Zhang, Y. F., Ma, J., Qin, Y. H., Zhou, J. F., Yang, Li., Wu, Z. K., Wang, T. L., Wang, W. G., Wang, C. W. Ultrasound-assisted leaching of potassium from phosphorus-potassium associated ore. *Hydrometallurgy*. 2016, 166, 237–242.
97. Zafar, Z. I., Ashraf, M. Reaction kinetic model for dissolution of low grade bauxite rock in sulfuric acid. *Journal of Chemical Society of Pakistan*. 2008, 30 (1), 49–54.
98. Sheik, A. R., Ghosh, M. K., Sanjay, K., Subbaiah, T., Mishra, B. K. Dissolution kinetics of nickel from spent catalyst in nitric acid medium. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2013, 44, 34–39.
99. Zhang, H., Xu, H. B., Zhang, X., Zhang, Y., Zhang, Y. Pressure oxidative leaching of indian chromite ore in concentrated NaOH solution. *Hydrometallurgy*. 2014, 142, 47–55.
100. Sadrnezhaad, S. K., Ahmadi, E., Mozammel, M. Kinetics of silver dissolution in nitric acid from Ag-Au_{0.04}-Cu_{0.10} and Ag-Cu_{0.23} Scraps. *Journal of Materials Science & Technology*. 2006, 22 (5), 696-700.
101. Abalı, Y., Bayca, S. U., Mıstıncık, E. Leaching kinetics of ulexite in oxalic acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2011, 47, 139-148.
102. Ramos-Cano, J., González-Zamarripa, G., Carrillo-Pedroza, F. R., Soria-Aguilar, M. D. J., Hurtado-Macias, A., Cano-Vielma, A. Kinetics and statistical analysis of nickel leaching from spent catalyst in nitric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*. 2016, 148, 41–47.
103. Ciliberto, E., Condorelli, G. G., La Delfa, S., Viscuso, E. Nanoparticles of Sr(OH)₂: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2008, 92, 137–141.
104. https://tr.wikipedia.org/wiki/Çözünürlük_tablosu
(Erişim Tarihi: 9 ağustos 2018)
105. Patnaik, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, New York, Amerika Birleşik Devletleri, 2001, 1125 s.
106. Wang, W., Xu, C., Zhen, L., Shao, W., Yang, L. Room temperature synthesis of BaCrO₄ nanoplates through a NaCl-assisted aqueous solution method. *Materials Letters*. 2007, 61, 3146–3149.

107. Zhang, J., Huang, M., Yanagisawa, K., Yao, S. NaCl–H₂O–assisted preparation of SrTiO₃ nanoparticles by solid state reaction at low temperature. *Ceramics International*. 2015, 41, 5439–5444.
108. Zhang, J., Qiu, Y., Huang, M., Zheng, H., Yanagisawa, K. Accelerated formation of strontium silicate by solid–state reaction in NaCl–H₂O_(v) system at lower temperature. *Applied Surface Science*. 2015, 347, 57–63.
109. Tai, G., Zhou, J., Guo, W. Inorganic salt-induced phase control and optical characterization of cadmium sulfide nanoparticles. *Nanotechnology*. 2010, 21, 1–7.
110. Voorhees, P. W. The Theory of Ostwald Ripening. *Journal of Statistical Physics*. 1985, 38 (1/2), 231–252.
111. De Chalendar, J. A., Garing, C., Benson, S. M. Pore–scale modelling of Ostwald ripening. *Journal of Fluid Mechanics*. 2018, 835, 363–392.
112. Xu, Z., Li, Y., Peng, S., Lu, G., Li, S. NaCl-assisted low temperature synthesis of layered Zn–In–S photocatalyst with high visible-light activity for hydrogen evolution. *The Royal Society of Chemistry Advances*. 2012, 2, 3458–3466.
113. Shobin, L. R., Manivannan, S. One Pot Rapid Synthesis of Silver Nanowires Using NaCl Assisted Glycerol Mediated Polyol Process. *Electronic Materials Letters*. 2014, 10 (6), 1027–1031.
114. Wang, W. S., Zhen, L., Shao, W. Z., Chen, Z. L. Sodium chloride induced formation of square-shaped cadmium molybdate nanoplates. *Materials Letters*. 2014, 131, 292–294.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Feray KOÇAN

Doğum Yeri ve Yılı : Manisa, 1980

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : feray.kocan@cbu.edu.tr

Eğitim Durumu

Lise : Manisa Süper Lisesi, 1994 – 1998.

Lisans : Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2000 – 2005.

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2007 – 2010.
Fizikokimya AnaBilim Dalı.

Yüksek lisans tez adı: ^{99m}Tc ile işaretli bleomycin ve bleomycin-glukuronid'in radyofarmasötik potansiyelinin incelenmesi.

Doktora: Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2010 –
Fizikokimya AnaBilim Dalı.

Doktora tez adı: Sivas bölgesi selestit cevherinin asit ve baz çözeltileri ile çözünme kinetiği ve SrCrO_4 üretimi.

Mesleki Deneyim

Manisa Celal Bayar Üniversitesi; Yüksek kimyager, Arş. Gör.

2009 -

Projeler

1. Avcıbaşı, U., Koçan, F., Gümüşer, G., Demiroğlu, H. Tc-99m ile işaretli bleomycinglukuronid'in radyofarmasötik potansiyelinin incelenmesi, M. C. B. Ü. Araştırma Fonu (FBE 2008-017), 2010.
2. Hiçsönmez, Ü., Koçan, F., Kaynar, Ü. H., Kaynar, S. Ç., Selestit cevherinin ultrasonik yöntemle zenginleştirilebilme potansiyelinin araştırılması, M. C. B. Ü. BAP (2013 – 101), 2016.
3. Hiçsönmez, Ü., Koçan, F., Tüvenan Selestit Cevherinin Sodyum Hidroksit Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği ve Stronsiyum Hidroksit Eldesi, M. C. B. Ü. BAP (2015 – 060), 2016.

Yayınlar

1. Koçan, F., Avcıbaşı, U., Ünak, P., Müftüler, F. Z. B., İçhedef, Ç. A., Demiroğlu H., Gümüşer, F. G. Metabolic comparison of radiolabeled bleomycin (BLM) and bleomycinglucuronide (BLMG) labeled with ^{99m}Tc. Cancer Biotherapy & Radiopharmaceuticals. 2011, 26 (5), 573-584.
2. Bayca, S.U., Kocan, F., Abali, Y. Investigation of leaching kinetics of ulexite process waste in oxalic acid solutions. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. 2014, 28, 273 – 280.
3. Bayca, S.U., Kocan, F., Abali, Y. Dissolution of Colemanite Process Waste in Oxalic Acid Solutions. Environmental Progress & Sustainable Energy. 2014, 33 (4), 1111-1116.
4. Kocan, F., Hicsonmez, U. Leaching of Celestite in Sodium Hydroxide Solutions and Kinetic Modelling. Journal of Dispersion Science and Technology. 2018, DOI: 10.1080/01932691.2018.1464466.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Yayınlanmış Bildirileri

1. Avcıbaşı, U., Demiroğlu, H., Müftüler, F. Z., Ünak, P., Koçan, F., İçhedef, Ç., Gümüşer, F. G. Radyoişaretli Bleomycin ve Bleomycin-Glukuronid'in Radyokromatografik Yöntemle İncelenmesi, Kromatografi 2009 Kongresi, 26-29 Eylül 2009, Trabzon.
2. Avcıbaşı, U., Koçan, F., Ünak, P Müftüler, F. Z., İçhedef, Ç., Demiroğlu, H., Gümüşer, F.G. 99mTc İle İşaretli Bleomycin-Glukuronid'in (99mTc-BLMG) İn Vivo Doku Dağılımı, I. Ege AR-GE ve Teknoloji Günleri, 1-3 Aralık 2010, İzmir.
3. Avcıbaşı, U., Koçan, F., Ünak, P Müftüler, F. Z., İçhedef, Ç., Demiroğlu, H., Gümüşer, F. G. 99mTc İle İşaretli Bleomycin-Glukuronid'in (99mTc-BLMG) İn Vivo Doku Dağılımı, 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Zonguldak.
4. Koçan, F., Hiçsönmez, Ü., Türkiye Sivas Bölgesi Selestit Cevherinin Nitrik Asit Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği, 6. Fiziksel Kimya Kongresi, 15-18 Mayıs 2017, Zonguldak.