

55777

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ SÖLESTİN ve BARİT KONSANTRELERİNDEN
SrCO₃ ve BaCO₃ ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. İsmail DEMİRKAYA**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23 Mayıs 1996
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 1996**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ercan AÇMA *15.6.1996*
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Okan ADDEMİR *25.6.1996*
Yrd. Doç. Dr. Onuralp YÜCEL *25.6.1996*
27.6.1996

HAZİRAN 1996

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen ve bu çalışma süresince değerli yardımlarını esirgemeyen, her türlü destek ve imkanı sağlayarak çalışmamın tamamlanmasını sağlayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ercan AÇMA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Eleştiri ve yorumlarıyla beni yönlendiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e ve Sayın Dr. Yük. Müh. Hakan SESİGÜR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi hazırlama aşamasındaki yardımlarından dolayı değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Büyük bir özveri ile deneylerde bana yardımcı olan Sayın Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Cem OKTAYBAŞ'a, Sayın Araş. Gör. Met. Yük. Müh. Gökhan ORHAN'a, Met. Yük. Müh. Menderes ÇIRAKOĞLU'na ve kimyasal analizlerde bana yardımcı olan Sayın Kim Müh. Mahpare DEMİRKESEN'e ve Sayın Kim. Müh. İnci KOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimim yazım aşamasında bana yardımcı olan Özgür Bilinç YILMAZ'a, Kim. Müh. Mustafa GÜNAY'a, Met. Müh. Mehmet Emin ARI'ya ve Mim. Dilek TÜREDİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen abim Engin DEMİRKAYA'ya ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İstanbul
Mayıs 1996

Met. Müh. İsmail DEMİRKAYA

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	Sayfa iv
TABLO LİSTESİ	v
ÖZET	vii
ZUSAMMUNGFASSUNG	viii
BÖLÜM 1. Giriş ve Amaç	1
BÖLÜM 2. Sölestinden Stronsiyum Karbonat Üretimi	
2.1. Stronsiyumun Kısa Tarihçesi	4
2.2. Stronsiyumun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	4
2.3. Stronsiyum Mineralleri	5
2.4. Sölestin Cevherinin Yeryüzünde Dağılımı ve Üretim Oranları	6
2.5. Sölestin Cevherinin Türkiye'deki Durumu	7
2.6. Stronsiyum ve Stronsiyum Bileşiklerinin Kullanım Alanları	9
2.7. Stronsiyum Karbonat	10
2.8. Stronsiyum Karbonatın Kullanım Alanları	10
2.9. Sölestin Cevherinden Stronsiyum Karbonat Üretimi	12
2.9.1. İndirgeme Yöntemi İle Stronsiyum Karbonat Üretimi	13
2.9.2. Soda Yöntemi İle Stronsiyum Karbonat Üretimi	13
BÖLÜM 3. Baritten Baryum Karbonat Üretimi	
3.1. Baryumun Kısa Tarihçesi	17
3.2. Baryumun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	17
3.3. Baryum Mineralleri	18
3.4. Barit Cevherinin Yeryüzünde Dağılımı ve Üretim Oranları	19
3.5. Barit Cevherinin Türkiye'deki Durumu	19
3.6. Baryum ve Baryum Bileşiklerinin Kullanım Alanları	23
3.7. Baryum Karbonat	24
3.8. Baryum Karbonatın Kullanım Alanları	26
3.9. Barit Cevherinden Baryum Karbonat Üretimi	27
3.9.1. İndirgeme Yöntemi İle Baryum Karbonat Üretimi	27
3.9.1.1. Döner Fırında İndirgeme	27
3.9.1.2. Liç	28
3.9.1.3. Çöktürme	29
3.9.1.4. Süzme	31
3.9.1.5. Kurutma	31
3.9.1.6. Öğütme ve Eleme	31
3.9.2. Soda - Otoklav Yöntemi İle Baryum Karbonat Üretimi	33

BÖLÜM 4. Reaksiyonların Kinetiği	
4.1.Reaksiyon Kinetiği	35
4.2.Çözünme Modeli ve Liç Kinetiği	36
BÖLÜM 5. Deneysel Çalışmalar	
5.1.Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	38
5.2.Deneylerde Kullanılan Hammaddenin Tanımı	39
5.3.Deneylerin Yapılışı	42
5.4.Kimyasal Analiz Metodları	42
5.4.1.Ca, Mg ve Fe Analizleri	42
5.4.2.Sr ve Ba Analizleri	43
BÖLÜM 6. Deney Sonuçları	
6.1. Stronsiyum Karbonat (SrCO_3) Üretimi	44
6.1.1.Tane Boyutunun Etkisi	44
6.1.2. Na_2CO_3 'ın Etkisi	45
6.1.3.Karıştırma Hızının Etkisi	47
6.1.4.Sıcaklığın Etkisi	48
6.2. Baryum Karbonat (BaCO_3) Üretimi	50
6.2.1.Otoklavda Basınç Sıcaklık İlişkisi	50
6.2.2.Tane Boyutunun Etkisi	51
6.2.3. Na_2CO_3 'ın Etkisi	53
6.2.4.Karıştırma Hızının Etkisi	54
6.2.5.Sıcaklığın Etkisi	56
BÖLÜM 7. Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	
7.1. Numune Yapısının İrdelenmesi	63
7.2. Tane Boyutu Etkisinin İrdelenmesi	63
7.3. Na_2CO_3 'ın Etkisinin İrdelenmesi	64
7.4. Karıştırma Hızının Etkisinin İrdelenmesi	64
7.5. Sıcaklığın Etkisinin İrdelenmesi	65
7.6. Çözünme Modelinin İrdelenmesi	65
7.7. Üretilen SrCO_3 ve BaCO_3 'ın Özellikleri	66
SONUÇLAR	74
ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	79

Şekil Listesi

Şekil 2.1	Stronsiyum Bileşikleri ve Kullanım Alanları	11
Şekil 2.2	İndirgeme Yöntemi ile SrCO_3 Üretimi	14
Şekil 2.3	SrSO_4 ve SrCO_3 Çözünürlüğün 298 K'de Na_2CO_3 ile pH Cin. İfa	15
Şekil 2.4	Soda Yöntemi ile SrCO_3 Üretimi	16
Şekil 3.1	Baryum Bileşiklerinin Oluşumu	25
Şekil 3.2	İndirgeme Yöntemi ile BaCO_3 Üretimi	32
Şekil 3.3	Soda-Otoklav Yöntemi ile BaCO_3 Üretimi	34
Şekil 4.1	Liç Proseslerindeki Aşamalar	35
Şekil 4.2	Büzülen Çekirdek Modeli	36
Şekil 5.1	Deneylerde Kullanılan Sölestin Konsantresinin X-Işınları Diyagramı	40
Şekil 5.2	Deneylerde Kullanılan Barit Konsantresinin X-Işınları Diyagramı	41
Şekil 6.1	Tane Boyutunun SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	45
Şekil 6.2	Na_2CO_3 Miktarının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	46
Şekil 6.3	Karıştırma Hızının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	48
Şekil 6.4	Sıcaklığın SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	49
Şekil 6.5	Deneylerde Kullanılan Otoklavda Konsantre Kullanmadan Sıcaklık Basınç Değişimi	50
Şekil 6.6	100 °C Üzerindeki Suyun Sıcaklık Basınç Değişimi	51
Şekil 6.7	Tane Boyutunun BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	52
Şekil 6.8	Na_2CO_3 Miktarının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	54
Şekil 6.9	Karıştırma Hızının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	55
Şekil 6.10	Sıcaklığın BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	57
Şekil 6.11	Sıcaklığa Bağlı Olarak Reaksiyon Hız Sabitinde Meydana Gelen Değ.	60
Şekil 6.12	Aktivasyon Enerjisi Diyagramı (SrCO_3)	60
Şekil 6.13	Sıcaklığa Bağlı Olarak Reaksiyon Hız Sabitinde Meydana Gelen Değ.	62
Şekil 6.14	Aktivasyon Enerjisi Diyagramı (BaCO_3)	62
Şekil 7.1	Üretilen SrCO_3 'ın X-Işınları Diyagramı	67
Şekil 7.2	Üretilen BaCO_3 'ın X-Işınları Diyagramı	67

Tablo Listesi

Tablo 2.1	Stronsiyumun Fiziksel Özellikleri	5
Tablo 2.2	Dünya Sölestin Rezervleri	6
Tablo 2.3	1988-1991 Yılları Arasında Ülkelerin Sölestin Üretimi	7
Tablo 2.4	1986-1990 Yılları Arasında Ülkemizdeki Sölestin Üretimi	8
Tablo 2.5	Türkiye'nin 1989-1992 Yılları Arasındaki Sölestin İthalat ve İhracatı	8
Tablo 2.6	SrCO_3 'ın Spesifikasyonu	10
Tablo 2.7	Stronsiyum Karbonatın Kullanım Alanları	12
Tablo 2.8	SrCO_3 Üretimi için Gerekli Olan Sölestinin Özellikleri	13
Tablo 3.1	Baryumun Özellikleri	18
Tablo 3.2	Dünya Barit Rezervleri	20
Tablo 3.3	Dünya Barit Üretimi	21
Tablo 3.4	Türkiye'de Bilinen Barit Yatakları	22
Tablo 3.5	Türkiye Barit Üretimi	23
Tablo 3.6	Baryum Sülfürün Sudaki Çözünürlüğü	23
Tablo 3.7	Baryum Klorürün Sudaki Çözünürlüğü	24
Tablo 3.8	BaCO_3 'ın Spesifikasyonu	24
Tablo 5.1	Sölestin Konsantresinin Kimyasal Analizi	39
Tablo 5.2	Sölestin Konsantresinin Tane Boyutu Dağılımı ve Ön Hazırlanmış Konsantrenin Tane Boyutuna Göre Stronsiyum Analizi	40
Tablo 5.3	Barit Konsantresinin Kimyasal Analizi	41
Tablo 5.4	Barit Konsantresinin Tane Boyutu Dağılımı ve Ön Hazırlanmış Konsantrenin Tane Boyutuna Göre Baryum Analizi	41
Tablo 6.1	Tane Boyutunun SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	44
Tablo 6.2	Na_2CO_3 Miktarının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	46
Tablo 6.3	Karıştırma Hızının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	47
Tablo 6.4	Sıcaklığın SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi	49
Tablo 6.5	Deneylerde Kullanılan Otoklavda Konsantre Kullanmadan Sıcaklık Basınç Değişimi	50
Tablo 6.6	100 °C Üzerindeki Suyun Sıcaklık Basınç Değişimi	51
Tablo 6.7	Tane Boyutunun BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	52
Tablo 6.8	Na_2CO_3 Miktarının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	53
Tablo 6.9	Karıştırma Hızının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	55
Tablo 6.10	Sıcaklığın BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi	56
Tablo 6.11	SrCO_3 için Crank-Ginstling Brounstein Bağlantısı Yardımıyla k Değerlerinin Hesaplanması	59
Tablo 6.12	Aktivasyon Enerjisini Hesaplamak için Gerekli Olan Veriler (SrCO_3)	59
Tablo 6.13	BaCO_3 için Crank-Ginstling Brounstein Bağlantısı Yardımıyla k Değerlerinin Hesaplanması	61
Tablo 6.14	Aktivasyon Enerjisini Hesaplamak için Gerekli Olan Veriler (BaCO_3)	62
Tablo 7.1	Üretilen SrCO_3 'ın Spesifikasyonu	66
Tablo 7.2	Üretilen BaCO_3 'ın Spesifikasyonu	67

ÖZET

Bu tez çalışmasında, BARİT Maden A.Ş. tarafından üretilen 350 bin ton rezervli Sivas Akkaya yöresi sölestin konsantrelerinden soda yöntemi ile stronsiyum karbonat üretimi ve 150 bin ton rezervli Kahramanmaraş Önsen barit konsantrelerinden soda otoklav yöntemi ile baryum karbonat üretiminin liç şartları araştırılmıştır.

Deneylerde liç verimlerine etki edebilecek sıcaklık, Na_2CO_3 miktarı, liç süresi, tane boyutu, karıştırma hızı gibi parametreler incelenmiştir.

Stronsiyum karbonat üretiminde, 800 dev / dak karıştırma hızında, -100 mesh tane boyutuna öğütülmüş numunenin, 70 °C sıcaklık, 150 dakikalık süre, stokiyometrik miktarın (577,3 g Na_2CO_3 / kg cevher) 5 katı ile optimum şartlarda liç edilebileceği saptanmıştır.

Baryum karbonat üretiminde ise, 800 dev / dak karıştırma hızında, -200 mesh tane boyutuna öğütülmüş numunenin, 7,8 atmosferlik basınç altında 170 °C sıcaklıkta, 75 dakikalık süre, stokiyometrik miktarın (454 g Na_2CO_3 / kg cevher) 5 katı ile optimum şartlarda liç edilebileceği saptanmıştır.

Ayrıca optimum şartlarda çözünme kinetiği ve çözünme modeli incelenmiş ve her iki grupta reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

STRONTIUMCARBONAT, BARIUMCARBONAT HERSTELLUNG VON CÖLESTIN UND SCHWERSPAT

ZUSAMMUNGFASSUNG

Cölestin und Strontiumcarbonat : 1790 stellte man fest , daß es sich bei einem nahe Strontian (Schottland) gefundenen Mineral nicht um den zunächst vermutenen Witherit (BaCO_3) , sondern um eine neue "alkalische Erde " Das Mineral erhielt später den Namen Strontianit.

Die ersten Versuche zur Darstellung des metallischen Strontiums wurden 1807 durch DAVY durchgeführt. Er erhielt jedoch kein reines Metall.

Strontium, Sr ; Ordnungszahl 38 ; Atommasse 87.62; Dichte 2.67 g/cm^3 ; Fp 770°C ; Kp 1367°C ähnelt in vieler Hinsicht seinen Homologen Calcium und Barium. Die folgenden natürlich vorkommenden Isotope sind bekannt : 84 Sr (0.55 %), 86 Sr (9.75 %) , 87 Sr (6.96 %) , 88 Sr (82.74 %).

Aus der Reihe der bisher registrierten instabilen Isotope ist das $^{90} \text{ Sr}$ zu erwähnen (β - Strahler Halbwertszeit ; 28.6 a).

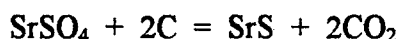
Strontium ist - wie Calcium und Barium - ein silberweißes, duktiles Metall, das ungeschützt schnell unter Bildung einer gelblichen Oxidschicht anläuft. Außer mit Sauerstoff reagiert es mit Wasserstoff und mit Stickstoff ab ca. 400°C unter Bildung Tristrontiumdinitrit (Sr_3N_2) . Auch mit Chlor bildet es Verbindungen erst bei höherer Temperatur, wobei die Reaktion dann allerdings unkontrollierbar schnell ablaufen kann.

Strontium ist zu etwa 0.04 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt und gehört damit zu den weniger häufigen Elementen. Wirtschaftliche Bedeutung haben nur zwei Minerale erlangt : Strontianit (SrCO_3) und Cölestin (SrSO_4) . Die derzeit bedeutenden Lagerstätten des Strontiums sind hydrothermalen Genese.

Das derzeit nahezu als einziges abgebaute Strontiummineral ist der Cölestin (SrSO_4) . Er kommt in sehr unterschiedlichen Formen vor, vom wohlausgebildeten Kristall bis zur erdigen Masse. Gegenwärtig sind Mexiko, Spanien und England die wichtigsten Förderländer. Auch von der Türkei ist zu erwarten, dass sie in diese Gruppe eintritt.

Grundsätzlich kann Cölestin auf zwei Wegen aufgeschloßen werden.

Reduktion : Cölestin wird, nach Mahlen auf Feinheiten von 0.1 bis 1 mm, entsprechend der formalen Summengleichung



reduziert . Die Reduktion wird heute bevorzugt im Drehofen mit Kohle bei 1100 -1200 ° C durchgeführt. Man heizt im Gegenstrom mit Heizöl Erdgas oder Kohlenstaub.

Das anfallende grausch warze rohe Strontiumsulfid wird im Gegenstrom mit 80 ° C heißem wasser extrahiert. Der technisch Aufwand ist hier wegen der geringeren Löslichkeit größer als bei Bariumsulfid. Die SrS - Lauge wird in erster Linie auf Strontiumcarbonat verarbeitet.

Umsetzung mit Soda : Cölestin geeigneter Mahlfeinheit wird in heiße (70-100°C) Soda Lösung eingetragen. Die Zahl vorgeschlagenen Verfahrenvarianten ist groß. Typisch ist Verwendung von z. B. 30 % iger Na₂CO₃ lösung in 10 % igem Überschuß, bezogen auf Strontiumsulfat. Das so gewonnene Rohprodukt ist nur selten als solches verwendbar. Meist muß durch Auflösen (z. B. Salzsäure), nachfolgende Neutralisation (zur Fällung von Eisen und Aluminium) , Filtration und erneute Fällung mit Soda ein reines Produkt hergestellt werden. Die Verwendung der zwangsläufig anfallenden, verunreinigten Natriumsulfat - Lösung dürfte in zunehmendem Masse Probleme aufwerfen.

Die beiden Verfahren führen zu produkten mit unterschiedlichen Eigenschaften . Auch die Einstellung von Konzentrationen, Temperatur und Verweilzeit führt zu unterschiedlichen Werten , für Schüttgewicht, Korngrößenverteilung, Schwefel und Schwermetall - Gehalt .

Viele Verfahrensvorschläge befaßen sich mit dem Problem der Limitierung der Gehalte an Calcium und Barium . Die Angaben in Tab. 1 sind Richtwerte ; sie beziehen sich auf produkte unterschiedlicher Qalität aus beiden Fällungsverfahren.

Tab. 1. Spezifikation für Strontiumcarbonat

SrCO ₃ [%]	98,0 - 98,5
BaCO ₃ [%]	1,3 - 2,5
Schwefel [% SO ₃]	0,3 - 0,5
Fe ₂ O ₃ [ppm]	50 - 100
Schüttgewicht g/1000 cm ³	0,4 - 1,3
Korngrößenverteilung (%)	
< 45µm	99,0 -99,9
< 3µm	95,0 - 100

Strontiumcarbonat ist die derzeit mit Abstand technisch wichtigste Strontium - Verbindung . Seine Verwendung bei der herstellung strahlungssicherer Bildschirme für Farbfernsehröhren hat zum Wiederaufschwung der gesamten strontiumverarbeitenden Industrie geführt. Für einen Bildschirm werden - je nach Hersteller - 0.7 bis 1.4 kg SrCO₃ verbraucht. Daneben dient es zur Herstellung von Strontiumferriten . Ein weiteres Verwendungsgebiet ist die elektrolytische Zink - Raffination, bei der Strontiumcarbonat in Mengen von 1 kg SrCO₃ / t Zink zur Entfernung von Blei dient .

Ein erheblicher Teil des Strontiumcarbonat wird als Zwischenprodukt zur Herstellung anderer Strontium Verbindungen gebraucht.

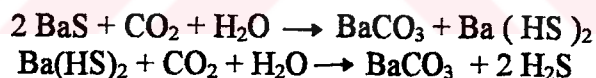
Barium und Schwerspat (Baryt) : Über den Bariumsverbindungen stammten ersten Kenntnisse im Jahre 1602 aus. V. CASCIOROLUS stellte fest, daß Schwerspat im Dunst beim Erhitzen in Gegenwart von organischleuchtete. 1774 entdeckte C. W. Scheele das Bariumoxid und beschrieb dessen Eigenschaften, besonders die Fällung aus der Lösung durch Schwefelsäure. Daß es sich dabei um das dem Schwerspat zugrunde liegende Oxid und damit um eine neue Verbindungsklasse handelte, wurde von J. G. GAHN erkannt.

Von den beiden wichtigsten Bariummineralien, dem Schwerspat (Bariumsulfat) und dem Witherit (Bariumcarbonat) wird heute praktisch nur noch der Schwerspat als Rohstoff für die Herstellung von Bariumverbindungen verwendet . Schwerspat ist hauptsächlich in hydrothermalen Gangvorkommen und gelegentlich auch in exhalativ- sedimentären Lagerstätten über die ganze Erde verbreitet.

Wie Abb. 1 zeigt, wird dazu der aufbereitete Schwerspat mit Kohle zu dem gut wasserlöslichen Bariumsulfid reduziert, das hauptsächlich als Zwischenprodukt für die Gewinnung aller übrigen Bariumverbindungen und zur Herstellung von Lithopone dient.

Bariumcarbonat , BaCO_3 , M 197,35 Fp 1360°C unter Zersetzung (CO_2 - Druck 1 bar). Bariumcarbonat wird fast ausschließlich durch Fällung aus Bariumsulfidlösungen hergestellt. Dafür gibt es zwei Verfahren :

1. Fällung mit Kohlendioxid, summarisch nach



Das Kohlendioxid wird aus Verbrennungsgasen gewonnen oder steht als natürlich vorkommende Kohlensäure zur Verfügung. Man fällt diskontinuierlich in gasdichten Behältern, von denen mehrere hintereinandergeschaltet werden können, um das mit dem Schwefelwasserstoff durchbrechende Kohlendioxid in frischer Lauge zu absorbieren und einen verwertbaren, kohlendioxidarmen Schwefelwasserstoff zu erhalten.

2. Umsetzung mit Soda - Autoklav : Schwerspat (BaSO_4) geeigneter Mahlfineinheit wird in heiße ($130 - 170^\circ\text{C}$) Autoklav eingetragen.

Reinheit, Schüttgewicht und Korngrößenverteilung variieren in weiten Bereichen und richten sich nach der jeweiligen Verwendung. Allgemein werden möglichst niedrige Schwefel - und Schwermetallgehalte verlangt. Die Hersteller von Elektrokeramik begrenzen den Strontiumgehalt . Die Angaben in Tab. 2 beziehen sich auf Produkte verschiedener Herkunft, unterschiedlicher Qualität und aus beiden Fällungsverfahren. Sie sind daher nur als Richtwerte zu betrachten.

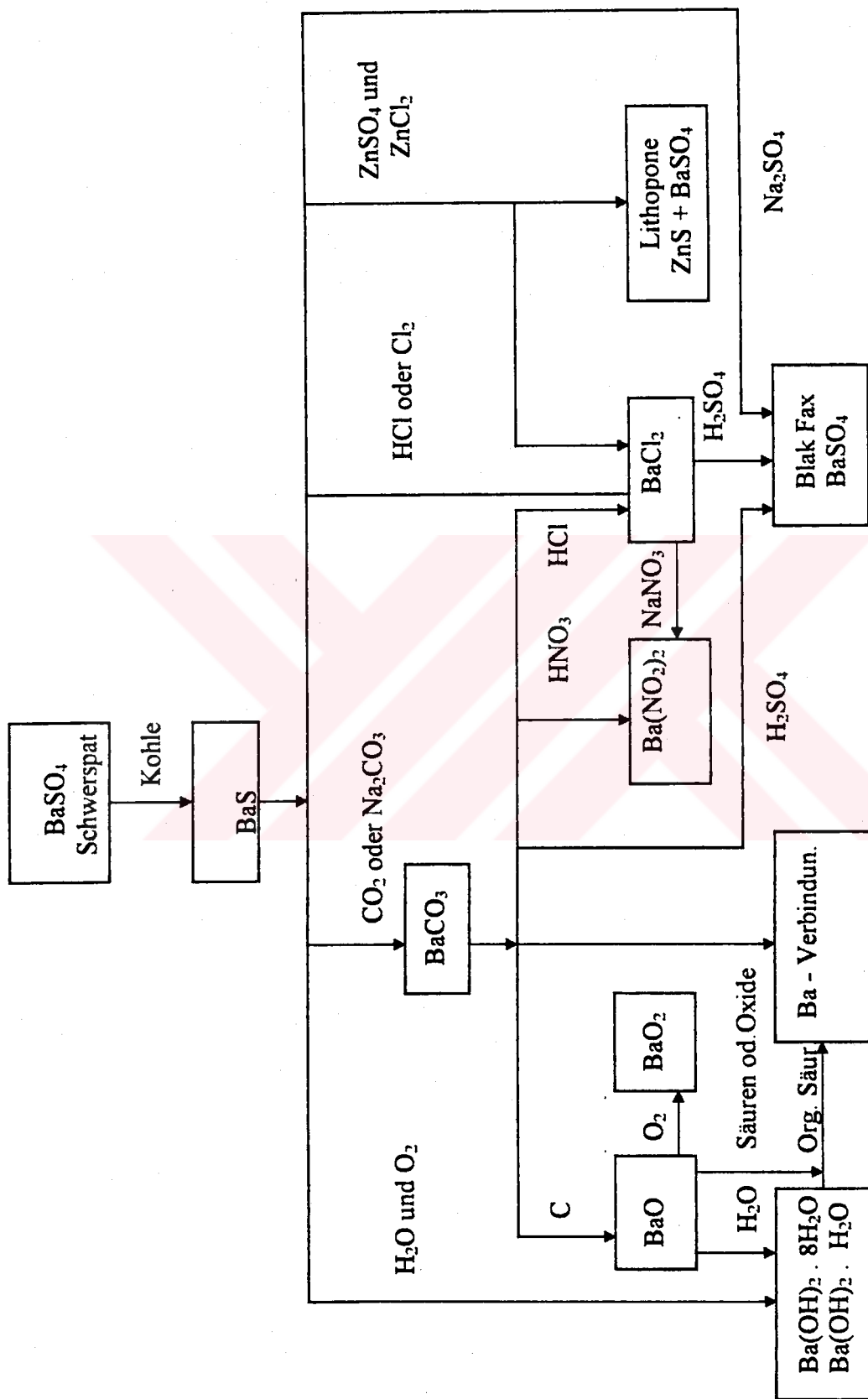


Abb. 1. Schema der Herstellung verschiedener Bariumverbindungen aus Schwerspat

Tab.2. Spezifikationen für Bariumcarbonat. Die Werte in Klammern beziehen sich auf Sonderqualitäten

Bariumcarbonat(%)	98,5 - 100
Schwefel(%)	0,08 (0,02)
Strontium (%)	0,5 - 1,4
Eisen (%)	7-20 10^{-4}
Schütgewicht (g/1000 cm ³)	450-700
Korngröße (%< 5 μ)	80 - 95

Große Mengen Bariumcarbonat werden zur Beseitigung schädlicher Calcium, Magnesium, und Sulfationen aus den Eingangslaugen der Alkalichloridelektrolyse sowie aus verschiedenen industriellen Wässern gedient. In Fernsehbildschirmen dient der Bariumanteil des Glases zur Absorption der Kathodenstrahlen.

Die Versuchen, die in diesem Diplom Arbeit durchgeführt werden , können in den zweien Gruppen sammeln.

- 1- Strontiumcarbonat Herstellung von Cölestin mit Soda Fällung
- 2- Bariumcarbonat Herstellung von Schwerspat mit Soda Fällung in Autoklav

Auf der ersten Gruppe Experimente ; Cölestin ist in heißen Natriumcarbonatlösung eingetragen worden . Die Parameter von Fällung mit Soda ist optimiziert worden. Zu diesem Zweck, sind die Wirkung von Na₂CO₃ Menge, Reaktiontemperatur, Reaktionszeit, Korngröße von Cölestin und Rührerdrehzahl über der Strontiumcarbonat Entwicklung aus Cölestin durchgesucht worden. Die Ergebnissen von diesen Versuchen geben Tab.3., Tab. 4., Tab.5. und Tab. 6.

Tab.3. Die Ergebnisse der Entwicklung der Korngröße (40 °C, 600 dr./min, Stox5)
Die Zeit (min) % der Gewinn von SrCO₃ und die Korngröße (mesh)

-	-48 + 65mesh	-65+100mesh	-100+150mesh	-150+200mesh	-200+270mesh
30	22.23	30.48	34.50	47.78	55.62
60	24.96	38.00	39.99	57.18	60.61
90	27.16	40.49	43.52	69.42	74.76
120	28.15	48.57	56.79	78.02	82.50
150	32.17	54.55	63.34	86.78	88.14
180	40.53	57.10	77.55	89.46	90.73
240	44.02	77.85	83.38	93.60	94.78
300	52.22	85.00	89.43	92.80	96.06
360	55.69	88.58	91.69	97.33	100

Tab.4. Die Ergebnisse der Entwicklung von Na_2CO_3 Menge (-100 + 150 mesh, 40 °C, 800 dr./min)

Die Zeit(min)	% der Gewinn von SrCO_3 und Sto.(577.3 gr Na_2CO_3 / kg Cölestin)						
-	1	2	3	4	5	6	7
60	53.81	54.50	57.29	60.14	64.48	68.90	65.58
120	63.94	64.20	67.73	73.27	76.95	78.42	77.14
180	70.21	75.40	72.97	82.49	83.24	88.88	87.33
240	74.31	78.48	82.59	84.15	86.67	97.02	96.43
300	79.80	83.54	87.59	88.42	90.46	100	97.44
360	83.22	86.08	91.10	91.79	92.78	100	97.56

Tab.5. Die Ergebnisse der Entwicklung von Rührenrdrehzahl (-100 +150 mesh, 40 °C , Sto. X 5)

Die Zeit(min)	% der Gewinn von SrCO_3 und die Rührerdrehzahl (dr /min.)				
-	200	400	600	800	1000
60	33.40	37.95	39.99	64.48	74.80
120	49.49	52.71	56.79	76.95	83.51
180	57.41	65.04	77.55	83.24	88.79
240	68.27	79.75	83.38	86.67	90.51
300	82.31	85.71	89.43	90.46	92.91
360	83.34	89.91	91.69	92.78	94.17

Tab.6. Die Ergebnisse der Entwicklung von Reaktiontemperatur (-100 + 150 mesh, 800 dr./min, StoX 5)

Die Zeit(min)	% der Gewinn von SrCO_3 und die Reaktiontemperatur (° C)					
-	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
30	23.20	62.87	75.82	77.00	82.00	86.65
60	25.72	64.48	77.34	89.12	92.41	95.41
90	26.52	71.52	81.42	94.54	97.62	99.08
120	28.52	76.95	84.42	95.78	98.45	100
150	34.32	78.39	88.57	96.02	100	100
180	37.93	83.24	90.23	98.21	100	100
240	42.93	86.67	91.42	100	100	100
300	45.21	90.46	95.62	100	100	100
360	55.65	92.78	97.89	100	100	100

Auf der zweiten Gruppe Experimente ; Schwerspat ist in heißen Natriumcarbonatlösung Autoklav eingetragen worden . Die Parameter von Fällung mit Soda - Autoklav ist optimiziert worden. Zu diesem Zweck, sind die Wirkung von Na_2CO_3 Menge, Reaktiontemperatur, Reaktionszeit, Korngröße von Schwerspat und Rührerdrehzahl über der Bariumcarbonat Entwicklung aus Schwerspat durchgesucht worden. Die Ergebnissen von diesen Versuchen geben Tab.7., Tab. 8., Tab.9. und Tab. 10.

Tab.7. Die Ergebnisse der Entwicklung der Korngröße (80 °C,800 dr./min,StoX5)

Die Zeit (min)	% der Gewinn von BaCO ₃ und die Korngröße (mesh)				
-	-48 +65	-65 +100	-100+150	-150+200	-200 +270
60	13.83	15.55	17.11	19.20	20.12
120	16.43	17.81	22.57	27.05	29.13
180	21.31	24.47	28.65	31.88	33.41
240	25.55	28.83	32.44	34.24	37.89
300	28.86	31.56	39.73	38.27	41.83
360	32.25	34.41	39.88	41.15	42.55
420	36.74	38.92	40.70	42.68	44.66

Tab.8. Die Ergebnisse der Entwicklung von Na₂CO₃ Menge
(-200 + 270 mesh, 170 °C, 800 dr./min)

Sto .(454gr/ kg Schwerspat)	
X	% Gewinn
1	43.06
2	59.01
3	83.28
4	97.52
5	99.53
6	100

Tab.9. Die Ergebnisse der Entwicklung von Rührenrdrehzahl
(-200 +270 mesh, 170 °C , Sto. X 5)

Rührerdrehzahl (dr./min)	% Gewinn
200	91.20
400	94.10
600	96.08
800	99.53
1000	100
1200	100

Tab.10. Die Ergebnisse der Entwicklung von Reaktiontemperatur (-200 + 270 mesh, 800 dr./min, StoX 5)

Die Zeit(min)	% der Gewinn von BaCO ₃ und die Reaktiontemperatur (° C)				
-	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C
15	-	-	-	-	94.05
30	74.61	85.78	87.40	93.24	97.77
45	-	-	-	-	98.47
60	77.54	88.55	93.23	97.83	99.53
75	-	-	-	-	100
90	78.96	90.39	96.66	99.29	100
120	84.59	91.67	98.03	100	100
150	86.42	93.54	98.68	100	100
180	88.21	97.09	100	100	100

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Stronsiyum ve baryum, periyodik cetvelin II A grubu elementlerindendir. Stronsiyumun ergime sıcaklığı 770 °C, kaynama sıcaklığı 1367 °C, oda sıcaklığında yoğunluğu 2.67 g/cm³ iken, baryumun ergime sıcaklığı 725 °C, kaynama sıcaklığı 1637 °C ve oda sıcaklığında yoğunluğu 3.5 g/cm³ dir[1]. Her iki metalin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine çok benzemektedir.

Stronsiyum doğada sölestin (SrSO₄) ve stronsiyonit (SrCO₃) cevherleri olarak bulunurken, baryum barit (BaSO₄) ve viterit (BaCO₃) cevherleri olarak bulunur. Stronsiyum ve bileşikleri sölestin cevherinden yola çıkılarak üretilirken, baryum ve bileşikleri barit cevherinden yola çıkılarak üretilir [1].

Dünya barit baz rezervleri (ekonomik rezerv + gelecekte ekonomik olabilecek rezerv) 500 milyon ton civarındadır. Türkiyede ki barit baz rezervleri ise 20 milyon ton civarındadır. Dünya sölestin baz rezervleri 13 milyon ton, Türkiye sölestin baz rezervleri 2.5 milyon ton civarındadır [2].

Stronsiyum ve baryum bileşiklerinin elde edilmesindeki en önemli aşama sülfat (SO₄) formundaki bu cevherlerin karbonat (CO₃) formuna dönüşümlerinin sağlanmasıdır.

Stronsiyum karbonat (SrCO₃) ve baryum karbonat (BaCO₃) kullanım alanları oldukça yaygın olan bileşiklerdir. Stronsiyum ve baryumun atom çaplarının geniş olmasından dolayı televizyon tüplerinde X - ışınlarını nötralize etmek amacıyla, SrCO₃ ve BaCO₃ halinde kullanılırlar. SrCO₃ elektroseramik sanayinde, çinko rafinasyonunda kurşunu çöktürmek amacıyla, piroteknikte, seramik ve cam sanayinde, sert ferritlerin üretiminde başlangıç hammaddesi olarak ve havai fişek yapımında kullanılır. BaCO₃ ise sulu çözeltilerdeki sülfat iyonlarının uzaklaştırılmasında, sert

ferrit üretiminde başlangıç hammaddesi olarak, seramik endüstrisinde, optik camların üretiminde ve havai fişeklerde kullanılır [2,3].

Stronsiyumun en çok kullanılan bileşiği stronsiyum karbonat olup aşağıdaki iki yöntemle üretilmektedir.

1. Soda (Doğrudan Çevrim) : İnce öğütülmüş sölestin, sodyum karbonat çözeltisinde optimum şartlarda yerdeğiştirme reaksiyonu gereği stronsiyum karbonat üretilir.

2. İndirgeme Yöntemi : İnce öğütülmüş kömür, sölestinle birlikte kavrularak stronsiyum sülfür elde edilir. Daha sonra karbondioksit veya arzu edilen tuzun asidi ile reaksiyona sokularak karbonat veya diğer tuzlar elde edilir [1,3].

Stronsiyum metali, stronsiyum oksidin metalik alüminyum ile metalotermik redüksiyonu sonucu üretilir. Stronsiyum klorürün , amonyum veya potasyum klorürün elektrolizi yöntemiyle de stronsiyum metali üretilebilir [1].

Baryumun en çok kullanılan bileşiği baryum karbonat, stronsiyum karbonatın üretimine benzer yöntemler üretilir [4].

1. Soda - Otoklav Yöntemi : Otoklavda belirli basınç altında , optimum şartlarda baryum sülfatın baryum karbonata dönüşümü sağlanır.

2. İndirgeme Yöntemi : İnce öğütülmüş kömür, baryum sülfatla (Barit) birlikte kavrularak baryum sülfür elde edilir. Baryum sülfür karbondioksit veya sodyum karbonat çözeltisi ile tepkimeye sokularak baryum karbonat üretilir [4].

Baryum metali , stronsiyumda olduğu gibi baryum oksidin alüminyum ile metalotermik reaksiyonuyla üretilir [4].

Bu çalışmada yerli sölestin ve barit cevherlerinden yola çıkarak , soda yöntemiyle stronsiyum sülfatın stronsiyum karbonata dönüştürülmesi , soda - otoklav yöntemiyle de baryum sülfatın baryum karbonata dönüştürerek değerlendirme şartları incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda soda ve soda - otoklav prosesi için optimum şartlar, liç kinetiği ve saf SrCO_3 , BaCO_3 üretimi amaçlanmıştır.



BÖLÜM 2. SÖLESTİNDEN STRONSIYUM KARBONAT ÜRETİMİ

2.1 Stronsiyumun Kısa Tarihçesi

Uzun süre boyunca Ba minerali olarak düşünülen stronsiyonitin (SrCO_3) yeni bir elementin bileşiği olduğu Adair CRAWFORD tarafından 1790 yılında bulunmuştur. 1807 yılında stronsiyumun saf üretilmesi için DAVY tarafından çalışmalar yapılmasına rağmen 1855 yılında BUNSEN ve arkadaşları $\text{SrCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ergiyiğinden yola çıkarak stronsiyum metalini üretebilmişlerdir [1].

Stronsiyumun minerallerinden olan Sölestinin (SrSO_4) ticari üretimine 1875 yılında İngilterede başlanmış ve 1. Dünya savaşına kadar Almanya'ya sevk edilmiştir. Almanya'da sölestin havai fişeklerde kullanılmak üzere stronsiyum nitrata dönüştürülmüştür. 1950'lerde ve 1960 başlarında stronsiyum bileşiklerinin kullanımı sadece havai fişeklerle sınırlı kaldığından tüketimi düşmüştür. 1969 başlarında ise stronsiyum bileşiklerin renkli televizyon, seramik endüstrisi ve devamlı mıknatıs yapımında kullanılmaya başlanmıştır [2].

2.2 Stronsiyumun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Stronsiyum kalsiyum ve baryum gibi IIA grubu elementlerindendir. Atom numarası 38, atom ağırlığı 87,63, yoğunluğu $2,67 \text{ g/cm}^3$ 'tür [1].

Gümüş beyazlığında olan stronsiyum, kurşun kadar yumuşak ve dövülebilir bir metaldir. Hava ile temasta oksitlenir ve ısıtıldığında parlak bir ışıkla yanar, su ile birleştiğinde stronsiyum hidroksite dönüşür ve hidrojen açığa çıkar [1].

Stronsiyumun ^{84}Sr , ^{86}Sr ve ^{88}Sr olarak dört kalıcı izotopu ve ^{82}Sr , ^{83}Sr , ^{85}Sr , $^{89-92}\text{Sr}$ olarak yedi tane radyoaktif izotopu vardır. ^{90}Sr 'un 26 yıllık bir ömrü olmasına

karşılık diğer radyoaktif stronsiyum izotoplarının saatler ve günler ile ölçülebilen sınırlı ömürleri vardır.

Stronsiyum kolay oksitlenir. Stronsiyum oksidin elektrik ark ocağında karbon ile indirgenmesi sonucu stronsiyum karbür (SrC_2) elde edilir. Hidrojenle reaksiyona giren stronsiyum, stronsiyum hidride (SrH_2), 400°C azotla reaksiyonu sonucu ise tristronsiyumdinitride (Sr_3N_2) dönüşür. Stronsiyum tuzu ergiyiği ile potasyum kromat işlemi sonucu sarı bir çökelti olan stronsiyum kromat (SrCrO_4) elde edilir. Stronsiyumun fiziksel özellikleri Tablo 2.1. de verilmiştir [1].

Tablo2.1 Stronsiyumun Fiziksel Özellikleri [1]

Ergime Sıcaklığı $^\circ\text{C}$	770 - 791
Kaynama Sıc. $^\circ\text{C}$	1350 - 1387
Yoğunluk g / cm^3	2,67
Kristal Sistem	yüzey merkez kübik
Kafes Sabiti nm	6,05
Ergime Isısı kcal /g atom	2
Buharlaşma Isısı kcal / g atom	42,3
Elektrik Direnci $\mu\Omega / \text{cm}$	22,76

2.3 Stronsiyum Mineralleri

Stronsiyum yerkabuğunda diğer alkali toprak metalleri olan kalsiyum ve baryumdan daha seyrek bulunur [3].

Stronsiyumun iki önemli minerali vardır. % 56.4 SrO içeren sölestin (SrSO_4) ve % 70.1 SrO içeren stronsiyonit (SrCO_3). Bunlardan önemli olanı bolluğu ve geniş dağılım göstermesi nedeniyle sölestindir. Stronsiyonit ise daha yüksek stronsiyum içermesine rağmen ticari önemini kaybetmekte ve her zaman Ca içermesi sebebiyle yüksek saflıkta Sr bileşiklerinin elde edilmesinde sölestinin yerini alamamaktadır.

Mağmatik kayaların ortalama Sr içerikleri % 0,034 olup kurşun, nikel, bakır, çinko ve lityumdan yüksektir. Göreceli bolluğa rağmen stronsiyum sadece mağmatik kayalarda bağımsız mineral olarak bulunur. Bununla beraber bağımsız Sr mineralleri genellikle kayalarda jips, anhidrit, kireçtaşı ve dolomitler içindeki damarlarda ve kalkerlerde saçılmış olarak yer alır. Bundan başka kurşun - çinko yataklarında gang mineralleri arasındadır [3].

Sölestin iri kiristalli, lifli, yassı, çok ince veya toprağımsı yapıda olabilir. Rengi çok değişkendir. Mavimsi veya grimsi beyaz rengindedir. Sölestin asitlerle çözünmez ortorombik sistemde kristalleşir ve özgül ağırlığı $3.95 - 3.97 \text{ g/cm}^3$ arasındadır [3].

Bileşiminde Sr bulunan ve doğada nadiren rastlanan mineraller şunlardır [2].

Stronsiyojinorit	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2 \text{Ba}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Stronsiyohiljardit	$(\text{Sr}, \text{Ca})_2 \text{Ba}_5\text{O}_8 (\text{ON})_2 \text{Cl}$
Stronsiyum Apatit	$(\text{Sr}, \text{Ca})_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH}, \text{F})$

2.4 Sölestin Cevherlerinin Yeryüzünde Dağılımı ve Üretim Oranları

Dünyadaki en büyük sölestin rezervleri İspanya, Meksika, İngiltere, Türkiye ve İran'da bulunmaktadır. Dünyadaki sölestin rezervlerinin bazı ülkelere göre dağılımı Tablo 2.2. de verilmiştir [5].

Tablo 2.2. Dünya Sölestin Rezervleri [5]

Ülkeler	Rezerv (1000 ton)	Tenör
ABD (Görünür)	3.200	85
MEKSİKA	500	-
İNGİLTERE	1.000	95 (Satılık Cevher Tenörü)
İSPANYA	2.000	92 (Sa. Ce. Te)
İRAN (Görünür)	6.000	92 (Sa. Ce. Te)
(Muhtemel)	1.000	
TÜRKİYE	2.000	94

Bu rezervlere karşılık Industrial Minerals dergisinin Ekim 1992 sayısında ülkelerin 1988-1991 yılları arasında ürettikleri sölestin miktarları Tablo 2.3. tedir [3].

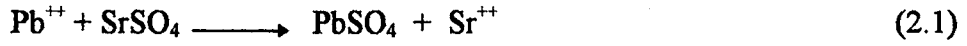
Tablo 2. 3. 1988 - 1991 Yılları Arasında Ülkelerin Sölestin Üretimi [3]

Ülke	1988(t)	1989(t)	1990(t)	1991(t)
İSPANYA	45.631	39.134	80.352	80.000
TÜRKİYE	55.800	86.375	73.790	70.000
İNGİLTERE	25.553	20.885	24.734	2.000
CEZAYİR	5.400	5.400	5.400	5.400
İRAN	13.000	25.000	30.000	25.000
MEKSİKA	38.794	37.841	40.130	100.000
ARJANTİN	2.241	1.193	1.200	1.200
PAKİSTAN	941	956	1.799	1.000

2.5 Sölestin Cevherinin Türkiye'deki Durumu

Türkiye'de tam olarak bilinmemekle beraber 2-2.5 milyon ton sölestin cevheri olduğu kabul edilmektedir. 1972 yılında Barit Maden Türk A.Ş. Sivasın 29 km güneyinde Sivas - Kangal karayolunda miyosen yaşlı cipsler içerisinde önemli bir sölestin yatağını işletmeye başlamıştır. Sivas Tersiyer Havzasında çok sayıda sölestin yatağı bulunmasına rağmen bir kısım rezerv tenörce ekonomik bulunamamıştır. Kabalı (Hafık), Battalhöyüğü Tepe (Ulaş)'de sölestin cevherleşmesi vardır. Konya Ereğli ve Malatya'da sölestin yatakları bulunmuş ancak ekonomik olabilecek nitelikte olmadıkları saptanmıştır [3].

Türkiye'de sölestin üretimi açık işletmeyle yapılmakta kırıcılar elekler ve sallantılı masa yardımıyla % 95 SrSO_4 oranında zenginleştirilmektedir. Barit Maden Türk A.Ş. tarafından işletilen cevherde tipik sölestin cevheri % 96.37 SrSO_4 , %0.49 BaSO_4 ve % 2.07 CaSO_4 0.2 mm tane boyutu özelliklerindedir. Türkiye'de sölestin ÇİNKUR tesislerinde soda yöntemiyle SrCO_3 'a dönüştürülmekte çinko elektrolizinde kurşunu çöktürmek amacıyla kullanılmaktadır [3].



Yıllara göre sölestin üretimi ise Tablo2.4. de verilmiştir.

Tablo 2.4. 1986 -1990 Yılları Arasında Ülkemizdeki Sölestin Üretimi [3]

Yıllar	1986	1987	1988	1989	1990
Üretim (1000 t)	50.7	80.5	79	105	94

Barit Maden Türk A.Ş. 1993 fiyatlarına göre FOB İskenderun % 95 SrSO_4 olmak üzere tonu 75 - 85 dolardır. Türkiye'nin 1989-1992 yılları arasındaki sölestin ithalatı ve ihracatı Tablo 2.5. de verilmiştir [3].

Tablo 2.5. Türkiye'nin 1989 - 1992 Yılları Arasındaki Sölestin İthalat ve İhracatı [3]

Yıl	Ülke	İhracat		İthalat	
		ton	değer (\$)	ton	değer (\$)
1989	Almanya	61.825	4.946.000		
	Fransa	4.000	460.000		
	İsviçre	400	126.500		
	Japonya	6.000	624.000	17.5	31.506
1990	Almanya	40.929	3.187.000		
	Fransa	2.625	301.875		
	Güney Afr.	15.050	1.204.000		
	Güney Kore	16.275	1.302.000		
1991	Almanya	32.100	2.473.250		
	Güney Kore	36.500	2.793.000		
	İsviçre	1.400	161.000		
	Tayvan	4.805	1.585.862		
1992	Almanya	19.400	1.359.800		
	Hindistan	40	4.600		
	Kuzey Kore	18.900	1.258.000		

2.6 Stronsiyum ve Stronsiyum Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Stronsiyum, stronsiyum oksidin metalik alüminyum ile metalotermik redüksiyonu sonucu üretilir [6].



reaksiyonu elektrik ark fırınlarında vakum altında gerçekleştirilir. Bu işlemde Sr % 0.6 ya kadar oksitlenir ve vakum altında sublimasyon sayesinde safsızlıklar uzaklaştırılır (% 99.9). Bu safiyetteki Sr metali Ca ile aynı özellikleri gösterir. Sr ayrıca stronsiyum klorid ve KCl ergiyiğinden elektroliz yoluyla kazanılabilir. Sr metali ve Sr alaşımların kullanım sahası sınırlıdır. Ergimiş bakırda deoksidan madde olarak % 10 Sr - % 20 - 40 Zn alaşımı kullanılmaktadır. Al - Si alaşımlarında ise aşılama madde olarak kullanılan Sr, silisyum kristallerinin şekil ve boyutlarını değiştirip çok ince dağılımı sağlamaktadır. Stronsiyumun atomik çapı büyük olduğundan X ışınlarının nötralize edilmesinde kullanılır [1,2,4,6].

Sölestin cevherinin karbonla redüksiyonu sonucu oluşan stronsiyum sülfid (SrS) havai fişek ve fosforesan madde olarak boyalarda kullanılır.



Sr(NO)₃ stronsiyum karbonatın % 60 'lık nitrik asitte çözünmesi sonucu oluşur. İlaç sanayinde ve aleve verdiği koyu kırmızı renk dolayısıyla havai fişeklerde kullanılır. SrO, SrCO₃'nın 1400 - 1500 ° C civarında vakum altında kömürle reaksiyonu sonucu oluşur [7]. İlaç sanayinde, havai fişeklerde ve Sr-Ferit üretiminde ara ürün olarak kullanılır. Niobyumoksit ve kromseskioksitle reaksiyonu sonucu oluşan Sr-Ni-Kromseskioksit elektrik sanayinde kullanılır. SrCl₂ 'ün soda liçiyile kristalleşen Sr(OH)₂ şeker fabrikalarında melasten şekeri kurtarmak için kullanılmıştır. Elektromotor gücün en ucuz kaynağı olan sabit mıknatıslarda en çok aranan malzeme stronsiyum hekzaferrittir (SrO.6Fe₂O₃). Stronsiyum silikat ise yüksek kaliteli demir üretiminde British Cast Iron Research Association tarafından geliştirilen bir yöntemle kullanılmaktadır. Stronsiyum kromat kromaj kaplamacılığında düzenleyici olarak

kullanılır. Sr ve Sr bileşiklerinin tümünü ve kullanım alanlarını Şekil 2.1. 'de gösterilmiştir [1,2,5,].

2.7. Stronsiyum Karbonat

SrCO_3 , 147.63 mol ağırlığında, 1497 °C (69 bar) ergime sıcaklığında, 924 °C'ye kadar rombik (Aragonit tip), bu sıcaklığın üstünde hekzagonal (kalkit tip) yapıya sahip olan 25 °C de çözünürlüğü $1.0 \cdot 10^{-3}$ % M olan bir stronsiyum bileşiğidir. SrCO_3 sölestinin soda liçiyile veya indirgenme yoluyla üretilir [1,3,6].

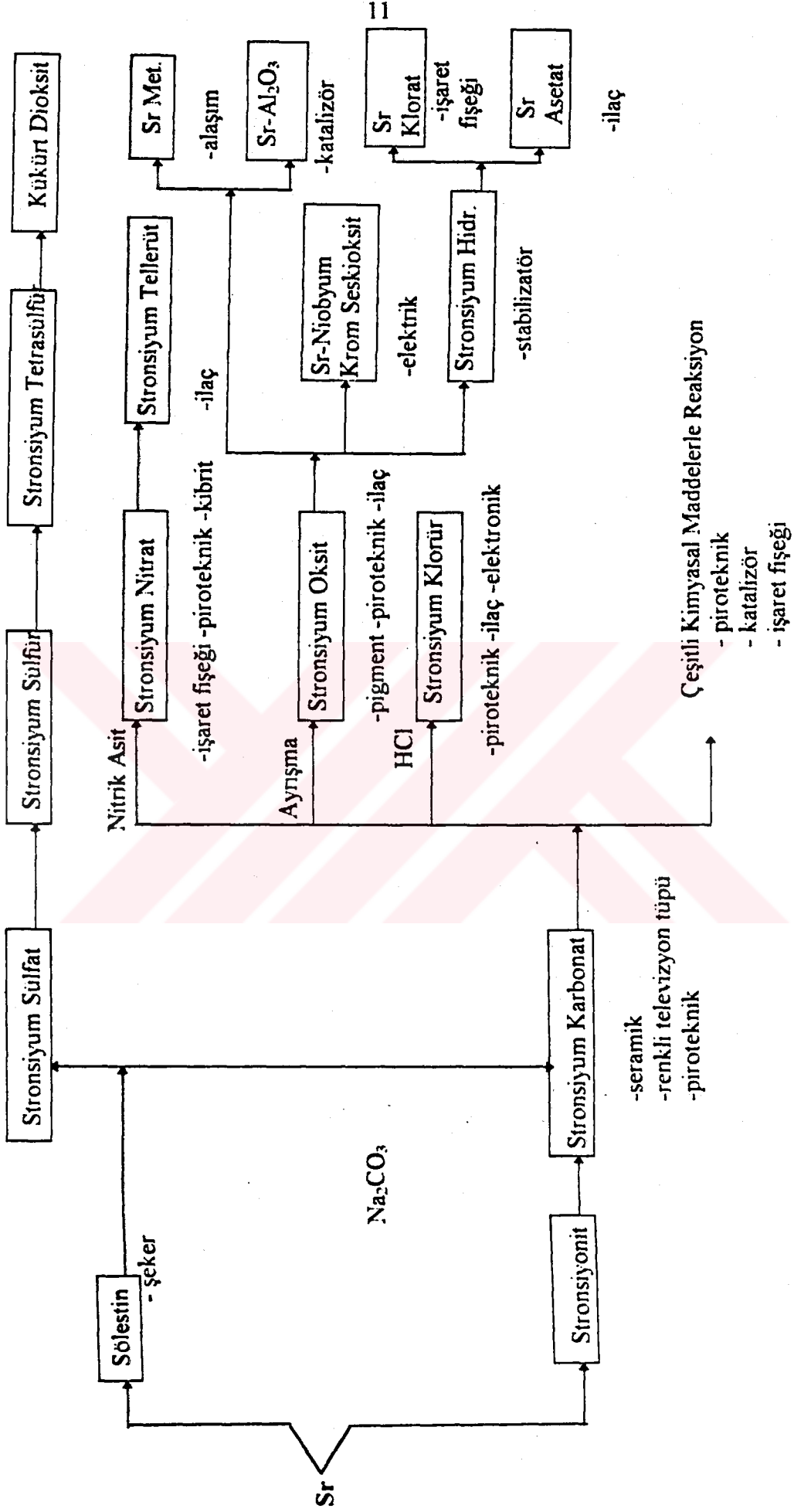
Stronsiyum karbonatın özelliklerini, sölestin cevherinin taneboyutu, proses sıcaklığı, karıştırma hızı, sodyum karbonat konsantrasyonu ve cevherdeki ağır metal miktarı etkiler. Stronsiyum karbonat üretiminde kalsiyum ve baryum problem çıkarır. Üretilen stronsiyum karbonatın genel özellikleri Tablo 2.6.de gösterilmiştir.

Tablo2.6. SrCO_3 'ın Spesifikasyonu [1]

SrCO_3 [%]	98,0 - 98,5
BaCO_3 [%]	1,3 - 2,5
Kükürt [% SO_3]	0,3 - 0,5
Fe_2O_3 [ppm]	50 - 100
Yığın Yoğunluğu $\text{kg}/1000 \text{ cm}^3$	0,4 - 1,3
Tane Dağılımı	
< 45 μm	99,0 - 99,9
< 3 μm	95,0 - 100

2.8. Stronsiyum Karbonatın Kullanım Alanları

Baryum karbonat düşük derecelerde erimiş camın akışkanlığı ile camın kırılma endeksini artırarak ekranın parlaklığını geliştirdiğinden ve röntgen ışınlarına karşı bir engel oluşturduğundan uzun zamandır siyah - beyaz TV tüplerinde kullanılmaktadır. 1960'ların sonunda renkli TV yapımı yüksek miktarlara ulaşmış ve kullanılan yüksek voltaj daha yüksek seviyede X-ışını yayılımına sebep olduğundan bunun nötralize



Şekil 2.1. Stronsiyum Bileşikleri ve Kullanım Alanları [8]

edilmesi gerekmiştir. Ba ve Sr elementlerinin atom çapları geniş olduğundan yüksek oranda X ışını emicidirler. Belirli bir frekansta yayılan X -ışınları için stronsiyumun daha koruyucu olduğu düşünülmektedir. ABD ve Japonya'da üretilen renkli TV tüplerinde daha yüksek voltajlar kullanıldığından bu ülkelerde Sr kullanılmaktadır. Avrupa'da daha düşük voltajlı renkli TV 'ler üretilmekte ve genelde Ba kullanılmaktadır [3].

Diğer bir kullanım alanı ise ferritlerdir. Ferritler seramik olarak otomotiv sanayinde, demir cevheri seperatörlerinde, fotokopi makinalarında ve özel alaşımlarda kullanılmaktadır. Ayrıca aleve verdiği kırmızı renk dolayısıyla havai fişekler ve sinyal maddeleri üretiminde, cam, boya, ilaç sanayinde, çinko elektrolizinde, kuru fırın ve uçak motoru gibi makinelerde kullanılan mil yataklarını yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Stronsiyum karbonatın son kullanım alanlarına göre tüketimi Tablo 2.7. dedir [2,3].

Tablo 2.7. Stronsiyum Karbonatın Kullanım Alanları [2]

<u>Kullanım Alanı</u>	<u>%</u>	<u>(X 1000 t)</u>
Renkli TV Tüpü	69,1	75.9
Elektroseramik	15,2	16.7
Çinko rafinasyonu	2,9	3.2
Piroteknik	4,8	5.3
Seramik ve cam	0,8	0.8
Havai fişek v.s.	2.7	3.0
Diğer	4.5	5.0
Toplam	100	109.9

2.9 Sölestin Cevherinden Stronsiyum Karbonat üretimi

Sölestin cevherinden stronsiyum karbonat üretimi iki yolla gerçekleştirilir: indirgeme yöntemi ve soda yöntemi. Stronsiyum karbonat üretimi için gerekli olan sölestinin özellikleri Tablo 2.8. da verilmiştir.

Tablo2.8. SrCO_3 Üretimi İçin Gerekli Olan Sölestinin Özellikleri [1]

<u>İçerik</u>	<u>Özellikler</u>
SrSO_4 %	90 (en az)
BaSO_4 %	2 (en çok)
Fe %	0.1 (en çok)
Boyut	15 cm (en çok)

2.9.1 İndirgeme Yöntemi ile SrCO_3 Üretimi

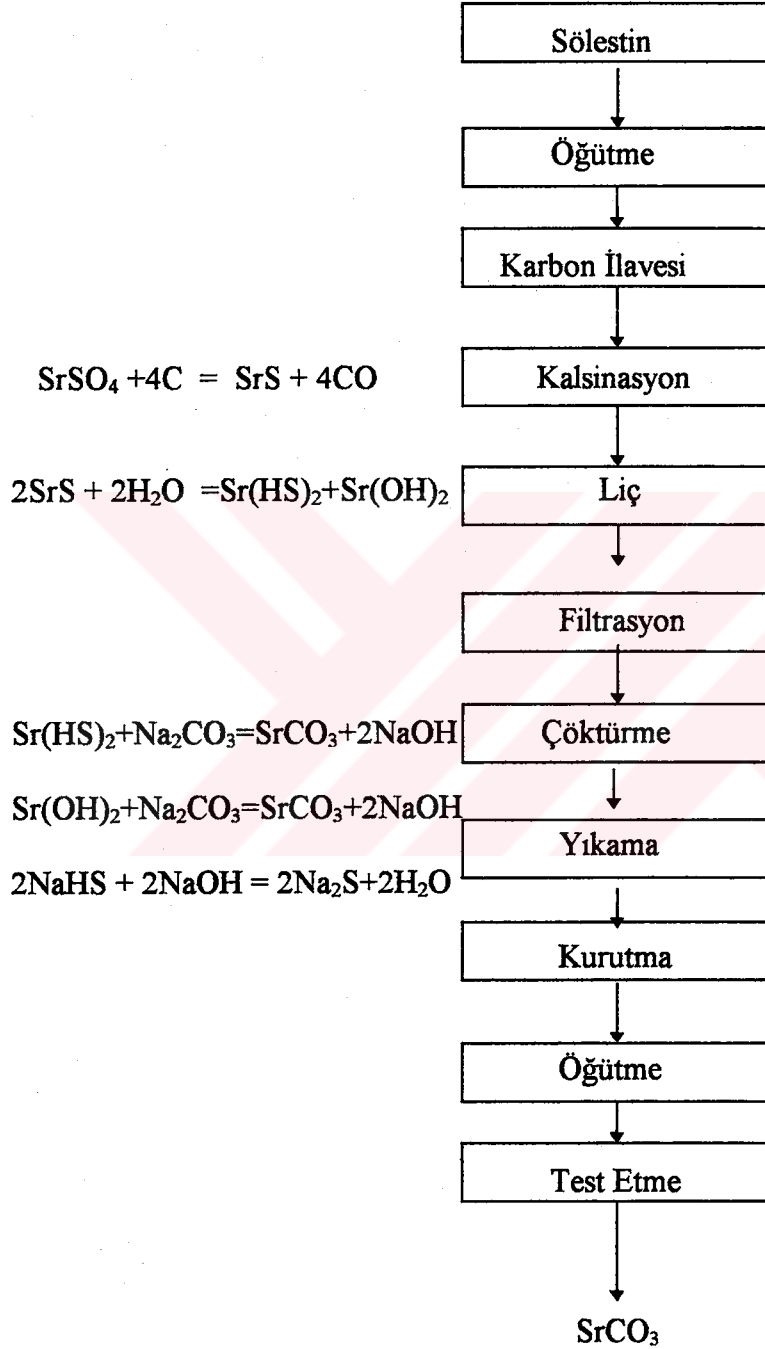
Sölestin kömürle fırında (Reverberatory tip) suda çözünebilen sülfide indirgenir. Suyu alınan sülfid CO_2 veya alkali karbonatlarla çöktürülür. Burada indirgeme % 60-80 ve indirgenen sülfidin karbonata dönüşümü ise % 90 civarındadır. Yapılan işlemler şöyle sıralandırabilir [4].

- Sölestin cevherinin tenörünü yükseltip öğütürerek öğütülmüş kısım NaCl , kömür ve nişasta ile karıştırılarak pasta yapılır [4].
- 1100 - 1200 derecedeki fırında pişirerek indirgeme işlemi tamamlanır [6].
- İndirgenmiş cevher öğütülür.
- 100 °C deki sıcak su ile liç edilir..
- Çözelti süzülerek suda çözünmeyen kısım alınır.
- Berrak çözelti Na_2CO_3 veya CO_2 karbonatlanarak çöktürülür.

Şekil 2.2. de indirgeme yöntemi ile SrCO_3 'ın üretiminin akım şeması görülmektedir. Bu yöntemle üretimin fazla yatırıma ve daha çeşitli işlemlere gereksinimi olduğu görülmüş ve cevher indirgenmeden Na_2CO_3 çözeltisi ile muamele edilerek üretim yapılmaya başlanmıştır [4].

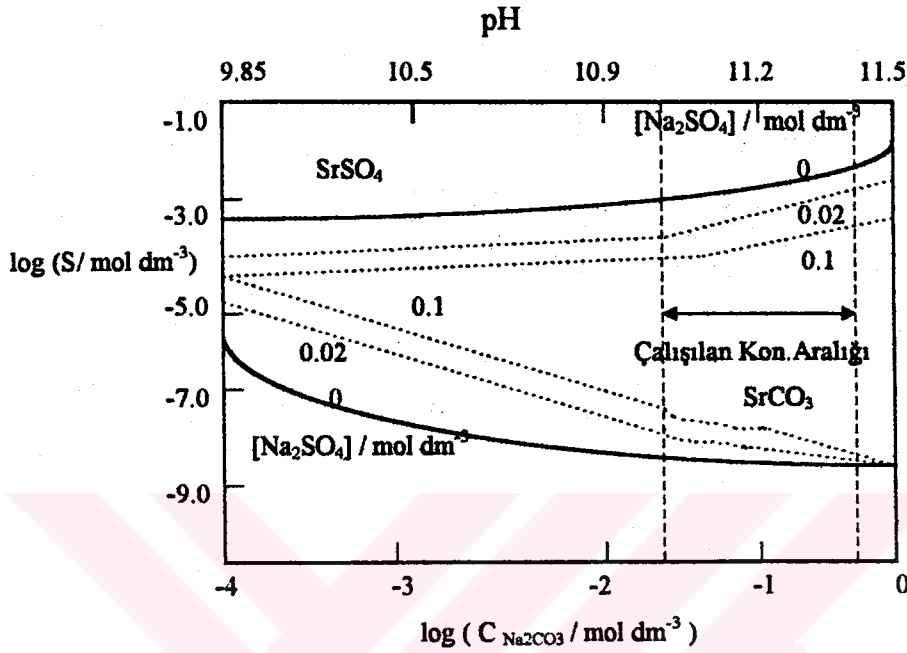
2.9.2 Soda (Doğrudan karbonatlama) Yöntemi ile SrCO_3 'ın Üretimi

Sodyum karbonatla liç edilen stronsiyum sülfatın dönüşüm fizibiletisinde, karbonat iyonları içeren çözeltideki katı bir fazın (SrCO_3) oluşması için gerekli koşulların anlaşılması için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. M. IWAİ ve J.M. TOGORİ



Şekil 2.2. İndirgeme Yöntemi İle SrCO_3 Üretimi [4]

1987 - 1988 yıllarında yaptıkları araştırmalarda termodinamik verilerden yola çıkarak Şekil 2. 3. deki grafiği çıkarmışlardır. Bu grafikte SrSO_4 ve SrCO_3 çözünürlüğünün Na_2CO_3 ve PH cinsinden ifadesi yer almaktadır [9].

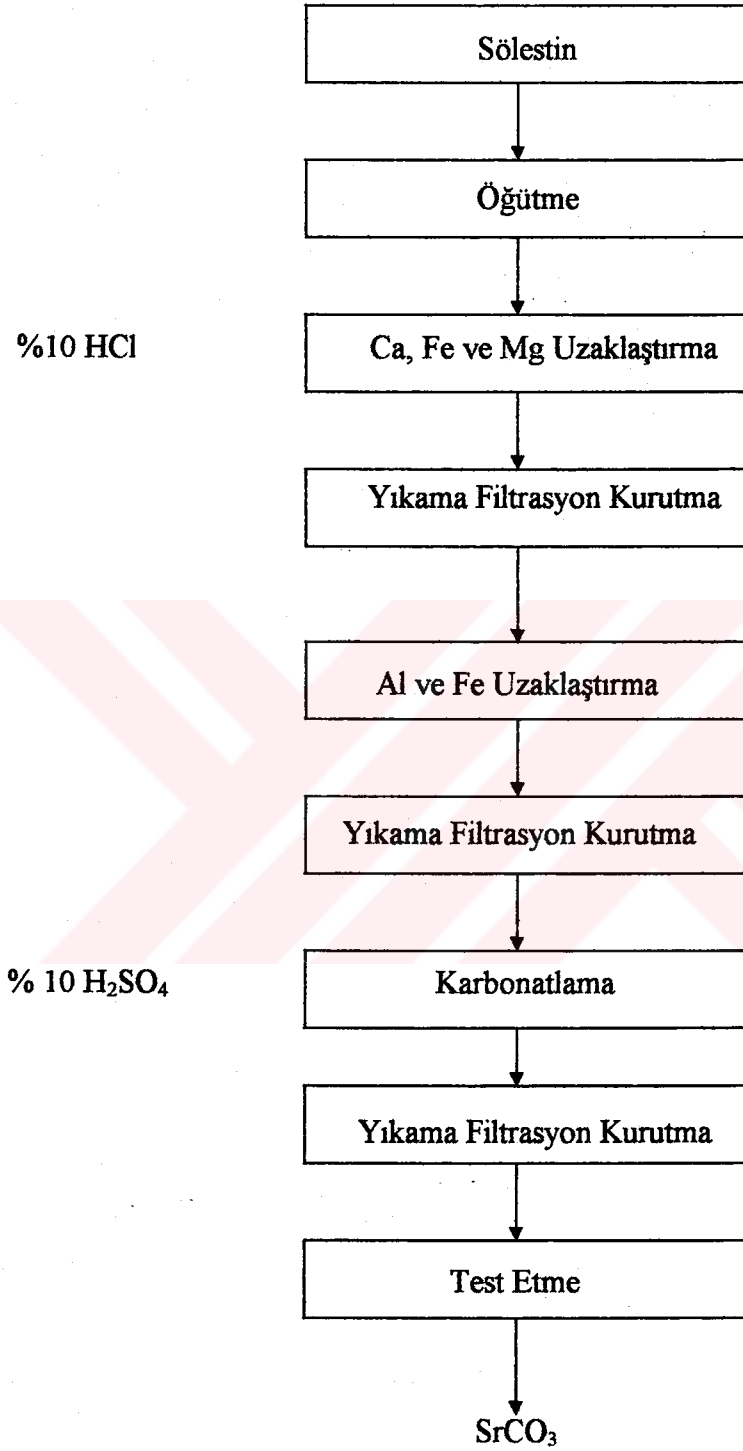


Şekil 2.3. SrSO_4 ve SrCO_3 Çöz. 298 K'de Na_2CO_3 ile pH Cinsinden İfadesi [9]

Termodinamik değerlendirmelerin sonucu stronsiyum sülfatın sodyum karbonat çözeltisi kullanarak stronsiyum karbonata direk hidrometalurjik çevrimi mümkündür. Bu çevrim 8-15.9 pH aralığında olmalıdır. Sodyum karbonatın Ph'sı 11-12 arasındadır [9]. Sölestinin sodyum karbonat ile sulu ortamda tepkimeye girerek stronsiyum karbonata dönüşmesi, cevherin tane iriliğine, karıştırma hızına, sodyum karbonat miktarına ve tepkime sıcaklığına bağlıdır.

Bu yöntemin üretim akım şeması Şekil 2.4. te görülmektedir. Cevherin ön hazırlık aşamasında Ca, Mg, Al ve Fe bileşiklerini ortamdan tamamen uzaklaştırılmasını sağlamak için HCl ve H_2SO_4 kullanılmaktadır. Karbonatlama işlemi sonucu oluşan stronsiyum karbonatla birlikte bulunan bir miktar sodyum karbonat, sıcak su ile yıkanarak uzaklaştırılır.





Şekil 2.4. Soda Yöntemi İle SrCO_3 Üretimi

BÖLÜM 3 BARİTTEN BARYUM KARBONAT ÜRETİMİ

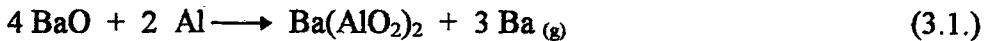
3.1. Baryumun Kısa Tarihçesi

Baryum bileşiklerinin ilk kullanımı, 1602 yılında V. CASCİOROLO tarafından Bologno'da gerçekleştirilmiştir. Baritin ısıtılınca parlaması ve karanlıkta ışık vermesi ilk kullanım alanıdır. 1774 yılında C.W. SCHEELE 'nin baryum oksidi bulması ve sülfirik asitte çözmesiyle birlikte yeni bileşiklerin üretilmesini sağladı. Baryum karbonat yapısına sahip witherit ise W.WITHERİNG tarafından 1783 yılında Cumberland'da bulundu. 1808 yılında DAVY tarafından amalgam formunda baryum üretildi. Baryum amalgamını saflaştırma işlemi ise GUNTZ tarafından destilasyon yoluyla sağlandı [10].

3.2. Baryumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

II A grubu metallerinden baryum, 137.36 atom ağırlığında 20 °C'de 3.5 g/cm³ yoğunluğunda gümüş beyazı rengindedir. Metal formundaki yapı kırılgandır ve pek kullanışlı değildir. Baryumun reaksiyona girme eğilimi oldukça yüksektir [10].

Baryum doğada iki formda bulunur; baryum sülfat (Barit) ve baryum karbonat (Witherit). Baryum, baryum oksidin yüksek vakum altında alüminyum ile redüksiyonu sonucu oluşur [11].



Baryum buharı anında soğutulur ve kondanase edilir. Baryum metalinin reaksiyona girme eğilimi çok yüksek olduğundan saf halde üretimi çok güçtür. Baryumun özellikleri Tablo 3.1. de verilmektedir.

Tablo 3.1. Baryum Metalinin Özellikleri [10]

Atom sayısı	56
Atom ağırlığı	137,6
Değerlik	+ 2
Stabil İzotopları	130, 132, 134, 135, 136, 137, 138
Elektronkonfigarasyonu	2-8-18-18-8-2
Yoğunluk(20 °C)	3,5 g/cm ³
Ergime Noktası	725 °C
Kaynama Noktası	1637 °C
Spesifik Isı	0,285 j/gK
Ergime Isısı	55,7 g/K
Buharlaştırma Isısı	1273 g/K
Genleşme Katsayısı (0-100 °C)	18.10 ⁻⁶ K ⁻¹
Elektrik Direnci (20 °C)	33.10 ⁻⁶ Ωcm
Kristal Yapısı	Hacim Merkez Kübik
Kafes Sabiti	0,5025 nm

3.3. Baryum Mineralleri

Baryumun Barit (BaSO₄) ve viterit (BaCO₃) olmak üzere iki minerali vardır. Vitherit sadece Cumberland (İngiltere) ve Rusya'da mevcuttur. Vitherit cevherinin piyasadaki rolü çok azdır. Bundan dolayı tüm baryum bileşikleri baritten üretilir [10].

Barit yer kabuğunda oldukça bol miktarda bulunur. Saf olarak özgül ağırlığı 4.5 gr/cm³ tür. Teorik kimyasal kompozisyonu %65.7 BaO ve %34.3 SO₃ 'tır. Barit kristalleri ender olarak renksiz su gibi saydam olabilir. Fakat genellikle bünyesinde yabancı maddelerin bulunması barite beyaz ya da gri renk verir [10].

Barit genellikle yeraltı ve açık işletme yöntemi ile üretilir. Öğütülmüş barit, yoğunluk artırıcı madde olarak derin sondaj kuyularında kullanılmaktadır. Bunun dışında beyaz lastik ve cam sanayisinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [12].

3.4. Barit Cevherlerinin Yeryüzünde Dağılımı ve Üretim Miktarları

Dünya barit kaynaklarının yaklaşık 1 milyar 800 milyon ton olduğu tahmin edilmekte olup, bunun 350 milyon tonu bilinmektedir. Dünyada ekonomik olmayan 1 milyar 467 milyon ton barit rezervi tesbit edilmiştir. Ekonomik olmayan bu bölüm gelişen teknolojiyle birlikte değerlendirilebilir. Baritin toplam dünya madenciliğinde ki değer payı yüzde 0.007'dir [4].

Baryumun yeryüzündeki rezervleri Tablo 3.2. üretim oranları Tablo 3.3. te verilmiştir [12].

3.5 Barit Cevherinin Türkiye'deki Durumu

Türkiye dünya barit rezervleri açısından başlıca ülkeler arasındadır. Ayrıca Türkiye'deki rezervler renk, tenör ve yabancı maddeler yönünden yüksek kalitededir. Baritin dünya madenciliğinde ki yeri %0.007 iken Türkiye için %0.212 dir. Türkiye'nin görünür , muhtemel ve mümkün rezervi toplam 29 500 000 ton olarak bilinmektedir [4].

En önemli yatlardan Konya-Höyük Bucağı'nda 17 milyon ton (Müm.+ Muh.+ Gör.), Antalya-Gazipaşa ve Gündoğmuş ilçelerinde 3 milyon ton görünür rezerv, Muş-Bilir-Kasar köylerinde yine 3 milyon ton görünür rezerv bulunmaktadır. Yurdumuzda bilinen barit yatakları Tablo 3.4.de özetlenmiştir [13].

Tablo 3.2. Dünya Barit Rezervleri (milyon ton) [12]

Ülke	Rezerv	Ana Rezervler
Kuzey Amerika :		
ABD	30	60
Kanada	3	7
Meksika.	7	10
Toplam	40	77
Güney Amerika :		
Brezilya	1	2
Şili	2	4
Peru	2	4
Diğerleri	1	1
Toplam	6	11
Avrupa :		
Fransa	2	3
Almanya	1	2
Yunanistan	1	1
İrlanda	2	3
İtalya	2	4
Rusya	10	75
Türkiye	4	20
Diğerleri	10	39
Toplam	32	147
Afrika :		
Cezayir	2	8
Fas	10	11
Diğerleri	1	7
Toplam	13	26
Asya :		
Çin	40	150
Hindistan	34	35
Diğerleri	17	65
Toplam	91	250

Tablo 3.3. Dünya Barit Üretimi (1000 ton) [12]

Ülke	Üretim			Kapasite
	1983	1983	1984	1990
Kuzey Amerika :				
ABD	754	1.500	1.500	2.000
Kanada	31	100	100	200
Meksika	394	400	400	650
Toplam	1.179	2.000	2.000	2.850
Güney Amerika				
Brezilya	100	150	150	200
Şili	128	400	400	400
Peru	180	475	400	500
Toplam	408	1.025	950	1.100
Avrupa :				
Fransa	165	250	250	250
Almanya	276	300	300	300
Romanya	86	100	100	100
İrlanda	220	300	300	300
İtalya	305	300	300	300
Rusya	570	600	600	600
Türkiye	84	200	200	200
İspanya	55	100	100	100
Toplam	1.621	2.150	2.150	2.150
Afrika				
	450	500	500	500
Asya :				
Çin	1.100	1.200	1.200	1.200
Hindistan	331	400	400	400
İran	94	150	150	150
Tayland	207	300	300	300
Toplam	1.732	2.050	2.050	2.050
Diğerleri	477	550	560	700
DÜNYA TOPLAM	5.867	8.275	8.210	9.350

Tablo3.4 . Türkiye 'de Bilinen Barit Yatakları [13]

<u>Yeri</u>	<u>Rezerv(Ton)</u>	<u>Kalite/ Tenör (%)</u>
1- Antalya-Alanya-Demirbaş, Ali Ef. Zuhuru	6. 615	97,74
2- Antalya -Alanya-Demirbaş Yulan Köyü	105. 600	71,79
3- Antalya- Alanya- Demirtaş Aydoğ 2. Zuhuru	396. 000	99,96
4- Antalya- Alanya- Demirtaş Aydoğ 5. Zuhuru	176. 000	58,8-98
5-Antalya- Alanya-Demirtaş	814. 650	92,7-99,4
Kıllı Köyü Eğri Kaya Mevkii		
6-Antalya- Alanya- Kızılcaşehir Köyü	100.000	91,90
7-Antalya-Alanya -Havuçaçan Mevkii	95. 040	97,06
8-Antalya -Alanya- Avşallar Köyü	144. 000	-
9-Antalya-Gazipaşa-Karalar Köyü	3 .305. 000	78,20-98,96
10-Antalya-Gazipaşa-Örencik	36. 000	96,00
11-Antalya-Gazipaşa-Küçükdere	56 .000	86,16
12-Çanakkale-Lapseki- Korudere	60 .000	90,00
13-Çanakkale-Lapseki- Çan- Biga	6. 000	90,00
14-Eskişehir -Sivrihisar	595. 000	96,00
15-Giresun -Dereli	2 .000 .000	-
16-Giresun-Tirebolu-Harşit-Köprübaşı	2 .250 .000	-
17-Gümüşhane-Torul-Havyana-Köyü	17. 000	91,36
18-İçel-Anamur-Kuren Köyü	2 .250	94,15
19-İçel - Silifke- Torul-Çilbayır	70 .000	77-96,00
20-Kahramanmaraş-Önsen-Bozağalık	74. 720	97,00
21-Kahramanmaraş-Türkoğlu-Şekeroba Köyü	93. 500	98,55
22-Konya-Beyşehir-Höyük	12. 000 000	95,50
23-Konya-Beyşehir-İlmen Köyü	5 .000 000	94,4-96,8
23-Konya- Doğanhisar-Pelittepe Mevkii	80. 000	96,00
24-Muş- Bilir Köyü	2 .100 000	94,00
25-Muş- Kasar Köyü	298. 000	94,00
26-Muş-Kızılkilise	837 .000	94,00
27-Nevşehir-Gülşehir-Arafa Köyü	2. 250	92,75

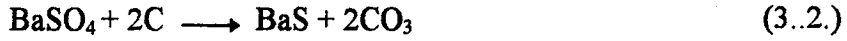
Türkiye'nin Barit üretimi ve ithalatında Barit Maden Türk A.Ş. önemli bir yere sahiptir. Bunun yanında irili ufaklı şirketler vardır. Türkiye'nin yıllara göre barit üretimi Tablo 3.5. te verilmiştir.

Tablo 3.5. Türkiye Barit Üretimi (1000 ton) [12,13]

Yıllar	Üretim
1979	101. 686
1980	93. 500
1981	201. 354
1982	186. 777
1983	84. 000
1984	200. 000
1990	250. 000

3.6. Baryum ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Baryum saf olarak teknolojiye çok az olarak kullanılır [10]. Vakum tesislerinde deoksidan madde olarak uygulaması vardır. Baryum sülfatın kömürle reaksiyonu sonucu üretilen baryum sülfür 4.3 gr/cm^3 yoğunluğundadır.



Baryum sülfürün sudaki çözünürlüğü Tablo 3.6. de verilmiştir.

Tablo 3.6. Baryum Sülfürün Sudaki Çözünürlüğü [10]

C°	0	20	40	60	80	90	100
M % BaS	2,8	7,3	13,0	21,7	33,3	40,2	37,6

Baryum sülfür birçok baryum tuzlarının ve sentetik baritin ana maddesidir. Suda hidrolize baryum sülfür, baryum hidroksiti $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ve baryum hidrojen sülfürü $\text{Ba}(\text{HS})_2$ oluşturur. Çözeltinin soğutulması durumunda $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ba}(\text{HS})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tuzu oluşur. Baryum hidroksit bazik tip elektrik pillerinde elektrolitik olarak, gres yağı üretiminde, dizel yakıtlarında dumanı azaltmak için kullanılan katkı maddelerinde, ve

PVC ürünlerinde ısı ve ışığa karşı dayanıklılığı artırmada kullanılır. BaS'ün hidroklorikasit ile reaksiyonu sonucu oluşan $BaCl_2$, çeliklerin ısıtılma işlem banyosunda kullanılır. Ayrıca deri ve tekstil sanayiinde renklerin kalıcı olması için kullanılır[13]. Baryum klorürün sudaki çözünürlüğü Tablo3.7. de verilmiştir.

Tablo3.7 Baryum Klorürün Sudaki Çözünürlüğü [10]

C^0	0	20	40	60	80	100
M % BaCl	23,6	26,3	29,0	31,6	35,0	36,6

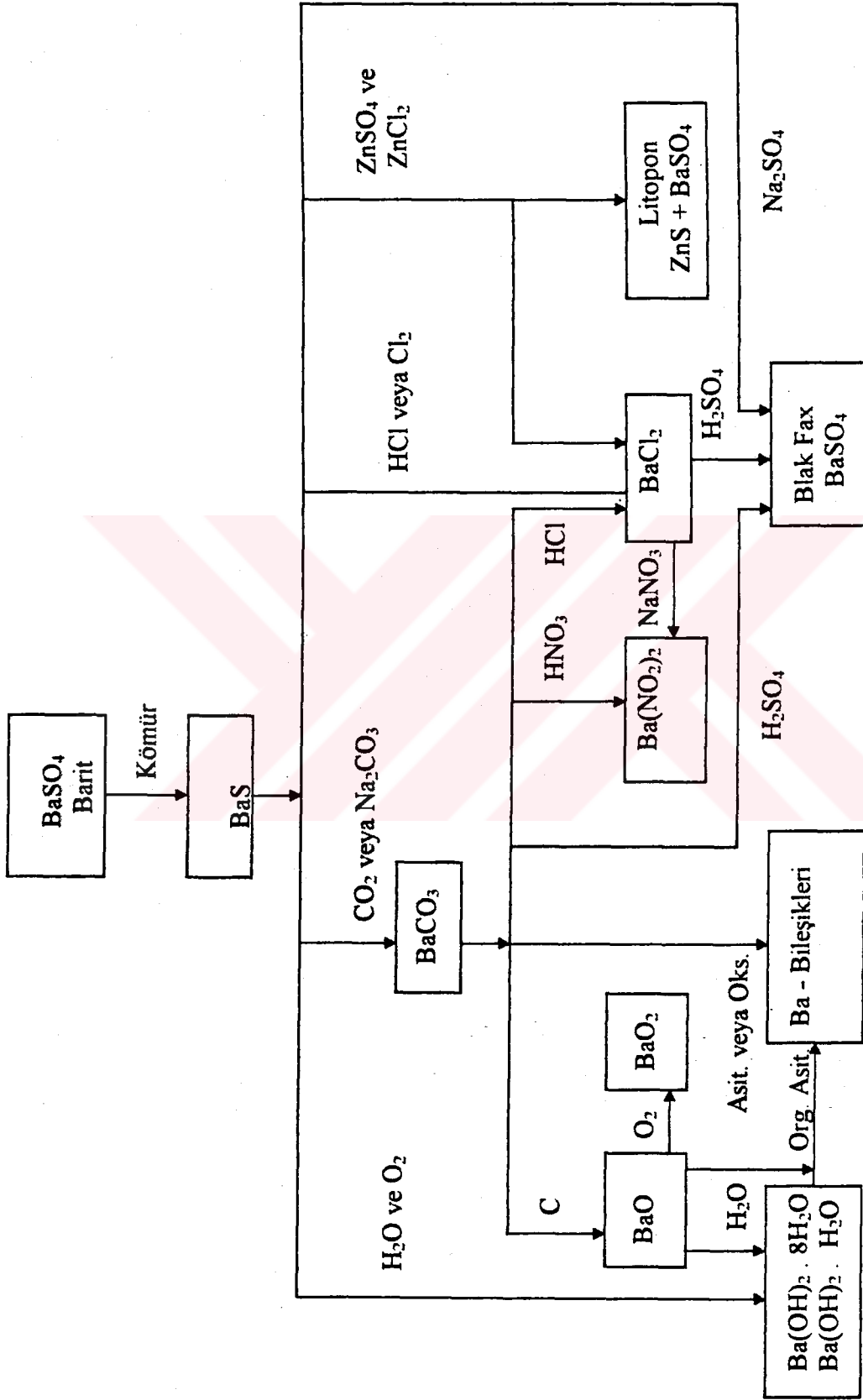
BaS'ün $ZnSO_4$ ve $ZnCl_2$ ile oluşan karışımı litopon adı ile beyaz boya maddesi olarak tanınır. Baryum klorür çözeltisine konsantre olarak sodyum klorat ilave edilip soğutulunca baryum klorat kristalize olur. Baryum klorat havai fişeklere yeşil rengi vermek için kullanılır. Baryum bileşiklerinin oluşumunu gösteren şema, Şekil 3.1. de verilmiştir [10,13].

3.7. Baryum Karbonat

Baryum karbonat diğer baryum bileşiklerinin elde edilişinde kullanıldığından baryum kimyasının en önemli bileşiğidir. Doğada viterit olarak bulunan $BaCO_3$ 'ün saflaştırılması oldukça güç olduğundan teknolojiye önemli bir rol oynamaz. Baryum karbonat indirgeme ve soda yöntemi olmak üzere iki yöntemle üretilir. Baryum karbonatın yoğunluğu 4.25 g/cm^3 olan ince beyaz bir tozudur. Baryum karbonatın genel spesifikasyonu Tablo3.8. te verilmiştir [10].

Tablo 3.8. $BaCO_3$ 'ün Spesifikasyonu [10]

Baryumkarbonat(%)	98,5-100
Kükürt(%)	0,08 (0,02)
Stronsiyum (%)	0,5-1,4
Demir (%)	$7-20 \cdot 10^{-4}$
Hacim Ağırlığı ($\text{g}/1000 \text{ cm}^3$)	450-700
Tane büyüklüğü ($\% < 5\mu\text{m}$)	80-95



Şekil 3.1. Barit Cevherinden Baryum Bileşiklerinin Üretimi [10]

3.8 Baryum Karbonatın Kullanım Alanları

- Diğer baryum bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak
- Sulu çözeltilerdeki sülfat iyonunun çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılmasında
- Seramik endüstrisinde
- Renkli TV sanayinde
- Optik camların imalinde
- Metal yüzeylerin temizlenmesinde karbon taşıyıcı olarak kullanılır [4].

Tuğla üretiminde, CaSO_4 veya MgSO_4 içeren killeri kullanıldığında, tuğla yüzeyinde pamuklaşma tabir edilen beyazlıklar oluşur. Bu olay çözünen tuzların yüzeye doğru yayılımı ve kuruma sırasında yüzeyde kristalleşmesi sonucudur. Eğer baryum karbonat ilave edilirse bu tuzlarla çözünmeyen baryum sülfat yapar ve böylece beyazlıklar önlenmiş olur [4].

Sondaj kuyularında barit kullanıldığında CaSO_4 gibi çözünen tuzlar olduğu zaman süspansiyonun dengesini bozar, BaCO_3 'ın ilavesi ile CaSO_4 çözünmez hale dönüştürülerek pıhtılaşma önenebilir[4].

Baryum karbonat , sırlarda akıcılık sağlamak için , eğer soda varsa $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda olgunlaşan silikat cam fazını oluşturmada kullanılır [4].

Cam sanayiinde, katod tüplerinin imalinde kullanılarak camın refraktif indeksinin artmasını sağlar.

Baryumun atom çapı geniş olduğundan X ışınlarını emebilme özelliğine sahiptir. Bu amaçla televizyon tüplerinde kullanılır [3].

Fotoğrafik kağıtların imalinde de reflektiviteyi sağlamak amacıyla kullanılır. Piezoelektrik seramik malzemelerden baryum titanat ve sert ferritlerden baryum ferrit üretiminde kullanılır. Baryum ferrit, Alnico Magnet'lerinden daha ucuz olduğu için

buzdolabı ve diğer çeşit kapıların kapanmasında, operlörlerde ve küçük motorların yapımında manyetik malzeme olarak kullanılır [4].

3.9. Barit Cevherinden Baryum karbonatın Üretimi

Baryum karbonat indirgeme ve soda yöntemi olmak üzere iki yöntemle üretilir.

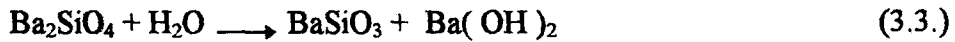
3.9.1 İndirgeme Yöntemi İle Üretim

Baryum bileşiklerinin üretiminde kullanılan ticari süreç " black-ash " süreci olarak tanınır. Barit karbon ile 1200 °C de döner fırında 3.1.deki reaksiyon sonucu indirgenir [10].

Elde edilen ürün baryum sülfür (BaS) dür. BaS'ün suda çözünürlüğü çok fazladır (Tablo 3.6) [10]. Berrak çözelti CO₂ veya Na₂CO₃'la tepkimesi sonucu H₂S veya Na₂S oluştururlar. Bu ürünler ayrıca değerlendirilir.

3.9.1.1 Döner Fırında İndirgeme [4]

Cevher, kırıcıdan ve öğütücülerden geçirilerek istenilen tane iriliğine getirilerek hazırlanır. Düşük tenörlü cevherler flatasyon ile zenginleştirilir. % 85 - 95 BaSO₄ indirgeme işlemi için uygundur. Hemen hemen tüm barit cevherleri çeşitli miktarlarda silika, demir oksit, alümina silikat, kalsit, kalsiyum sülfat ve dolomit içerir. Ca ve Mg iyonlarının indirgeme sırasında zararlı bir etkisi yoktur. Fakat silika, demir ve alüminyum, baryum ile tepkimeye girerek suda çözünmeyen bileşikler yapar. Silika baryum ile BaSiO₃ veya Ba₂SiO₄ meydana getirir. BaSiO₄ suda hidrolize olur.



Silikanın etkisi, fırın koşullarına ve cevherin zenginliğine bağlı olarak değişir.

İndirgeme tepkimesi şöyledir:



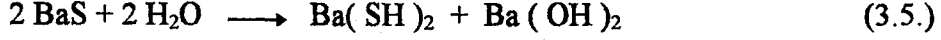
Karbon monoksit atmosferi sağlamak için karbon ilave edilir. Genellikle kok kullanılır, fakat kömür, petrol, gaz ve diğer yakacalarda önerilebilir. Tepkime hızı yayınıma bağlı olduğundan hızlı bir tepkime için cevher 20 mesh altına öğütülmelidir. Fırındaki toz kaçakları peletlenmeden veya peletlenerek gönderilir. Cevherin olduğu kadar kokunda tane iriliği ve reaktivitesi önemlidir. Kokun tane iriliği yeterince büyük olup, ürünün oksitlenmemesi için tepkime bölgesi boyunca yanmalıdır. Karbondioksit gazda ortamda kalmamalı aksi halde baryum sülfür ile yavaş yavaş tepkimeye girerek baryum karbonatı oluşturur. Cevherin kömüre oranı 2 veya 4 arasında olmalıdır.

Tepkime sıcaklığı 1100 - 1200 °C arasındadır. Yüksek sıcaklık, baryum silikatın oluşumunu kolaylaştırır ve baryum sülfat, silika ile doğrudan doğruya birleşir. Düşük sıcaklıkta ise tepkime hızı yavaşlar ve süresi uzar. Artan zaman süresinde de baryum silikatın oluşumu artar. Bu nedenle tepkime süresinin kısa olması ve istenilen sıcaklığa çabuk çıkılması gerekmektedir. Tüm bunlar gözönünde bulundurularak döner fırını boyunun uzun olmaması ve dönme hızının yüksek olması sağlanmalıdır. Baryum silikat oluşumu sırasında çıkan SO₂ ve koktan gelen SO₂ gazları toplam baca gazında % 1 civarındadır. Daha sonraki oksitlenmelerle bu SO₃ 'e ve H₂SO₄ buharına dönüşebilir. Bu nedenle, hava kirliliğini önlemek için baca gazlarının SO₂ tutucusundan geçirilmesine gerek vardır.

3.9.1.2. Liç [4]

Döner fırından çıkan BaS 'ün tane iriliği 10 - 200 mesh arasındadır, liçten önce öğütülmesinde yarar vardır. Öğütme yaş veya kuru değirmende yapılır. Fırından çıkan malzeme 800-1000 °C sıcaklıktadır, yaş öğütmede bu ısı verimli bir şekilde kullanılabilir, ayrıca BaS 'ün oksitlenmesi de önlenmiş olur. Ne kadar ince öğütülürse liç verimi o kadar artar.

Liç bir veya daha fazla tanklarda yüksek karıştırma hızı ile yapılır. Çözünmeyen parçalar çöker.



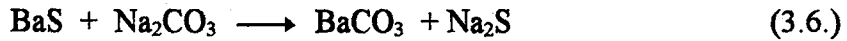
Liç için, 90 °C oldukça uygun bir çalışma ortamıdır. % 100 liç verimi tepkime süresine, derişimine ve karıştırma hızına bağlıdır. En kısa süre 1-2 saattir. Çözünmeyen kısım ise kok, BaSO₄, silika, baryum silikat, demir, kalsiyum, magnezyum ve alüminyum bileşikleridir.

Genellikle liçten sonra % 50 kadar baryum çözeltide, baryum silikat, ferrit, aluminat, thiosülfat, sülfat ve sülfat şeklinde çözünmeyen artıklardır. Bunlardan asitte çözünebilenlerinden baryumu kazanmak için HCl ile muamele edildikten sonra, NaOH ilavesi ile Fe ve Al çöktürülür. Diğer bir yöntemde çökelti CaCl₂ ve katı yakacaklarla ve 700 °C 'in üzerinde tekrar kavrulur.

BaCl₂ e dönüşen baryum su ile alınır. Cevherin değerliliğine göre baryumu kazanma olanağı vardır. Fakat fırını kontrol etmek ve istenmeyen ürünlerin oluşumunu önlemek veya azaltmak en ekonomik yoldur.

3.9.1.3. Çöktürme [4]

Liç sonucu çözünmeyen kısımdan ayrılan ve berraklaştırılan BaS çözeltisi Na₂CO₃ veya CO₂ gazı ile çöktürülür. Çöktürme tepkimeleri şöyledir :



Karbondioksit veya sodyum karbonat kullanarak çöktürme, istenen yan ürüne bağlı olabilir. Kesikli veya sürekli çöktürme işlemi yapılabilir. sürekli çalışmada tane iriliğini kontrol etmek daha kolaydır.

Sodyum karbonat ile çöktürülen baryum karbonatın pigment olarak kullanılması, özellikleri açısından pek uygun değildir. Çünkü sodyum karbonatın safsızlıkları, çözünmeyen sülfürleri oluşturarak, ürünün rengini bozabilirler. Bu nedenle sodyum karbonat sodyum sülfür içinde çözülür, meydana gelen çökeltiler süzülerek uzaklaştırılır ve temizlenen $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ çözeltisi BaCO_3 'ın çöktürülmesin de kullanılır.

BaS 'ün CO_2 ile sulu ortamda BaCO_3 'a dönüşmesindeki sakınca ise BaCO_3 'da sülfürün kalmasıdır. Bunu önlemek için üretim sırasında CO_2 ve BaS 'ün tepkime kabına ilaveleri sürekli ters akım kuralına uygun olarak yapılır.

CO_2 ile çöktürmede % 0.3 - 0.4 sülfür bileşiği kalabileceğinden bunu önlemenin diğer bir yolu da CO_2 önce suda çözülüp üzerine BaS çözeltisi, pH 7' yi geçmeyecek şekilde CO_2 li suya ilave edilerek daha saf BaCO_3 elde etme olanağı vardır.

CO_2 ile çöktürme işleminde nüveleme yöntemi kullanılarak daha reaktif, ince taneli, serbest akabilen ve yüzey alanı fazla olan tuğla üretiminde uygun BaCO_3 çöktürülebilir.

BaS (% 4 - 20 ağırlıkça) çözeltisinden 40°C altında bir sıcaklıkta CO_2 gazı geçirilerek çözünen baryumun % 50 kadarı BaCO_3 'a dönüştürülerek kristal nüveleri elde edilir.

$\text{Ba}(\text{HS})_2$ ve BaCO_3 miktarları yaklaşık olarak aynıdır. Çöktürmede CO_2 yerine Na_2CO_3 kullanıldığında, elde edilen ürün daha iri taneli, daha az reaktif ve daha az akışkandır.

CO_2 'in BaS çözeltisinde absorblanması çözeltinin pH değerine bağlıdır. BaS 'ün pH' ı 12 civarındadır. CO_2 ilave edilince hemen absorblanır ve % 50 dönüşüm olur. Bu durumda pH 7 civarına inerek tepkimenin hızı azalır. $\text{Ba}(\text{HS})_2$ ve BaCO_3 nüveli seyreltik sulu çözelti, ağırlıkça % 15 - 24 BaS bulunduran diğer bir çözeltiye

çözeltiye ilave edilir ve 70 - 80 ° C da CO₂ gazı geçirilerek çöktürme işi tamamlanır. Sıcaklık düşük olunca daha ince taneli ürün elde etmek mümkündür. Bu ikinci çöktürme işlemi Na₂CO₃ ile de yapılabilir ve bu durumda BaCO₃'ın özelliği bozulmaz.

3.9.1.4. Süzme [4]

BaCO₃ 'ın Na₂S ve NaHS' den ayrılması döner tamburlu vakum filtrede veya santrifüjde yapılır. Çözünen sülfid ve hidro sülfidleri ayırmak için iki kademeli süzme ve yıkama gerekir. Eğer % 18 - 22 BaS çöktürülmüş ise süzme hızı 95-195 kg / h- m² olabilir. Ana süzöntü buharlaştırılarak Na₂S veya NaHS elde edilir.

3.9.1.5 Kurutma [4]

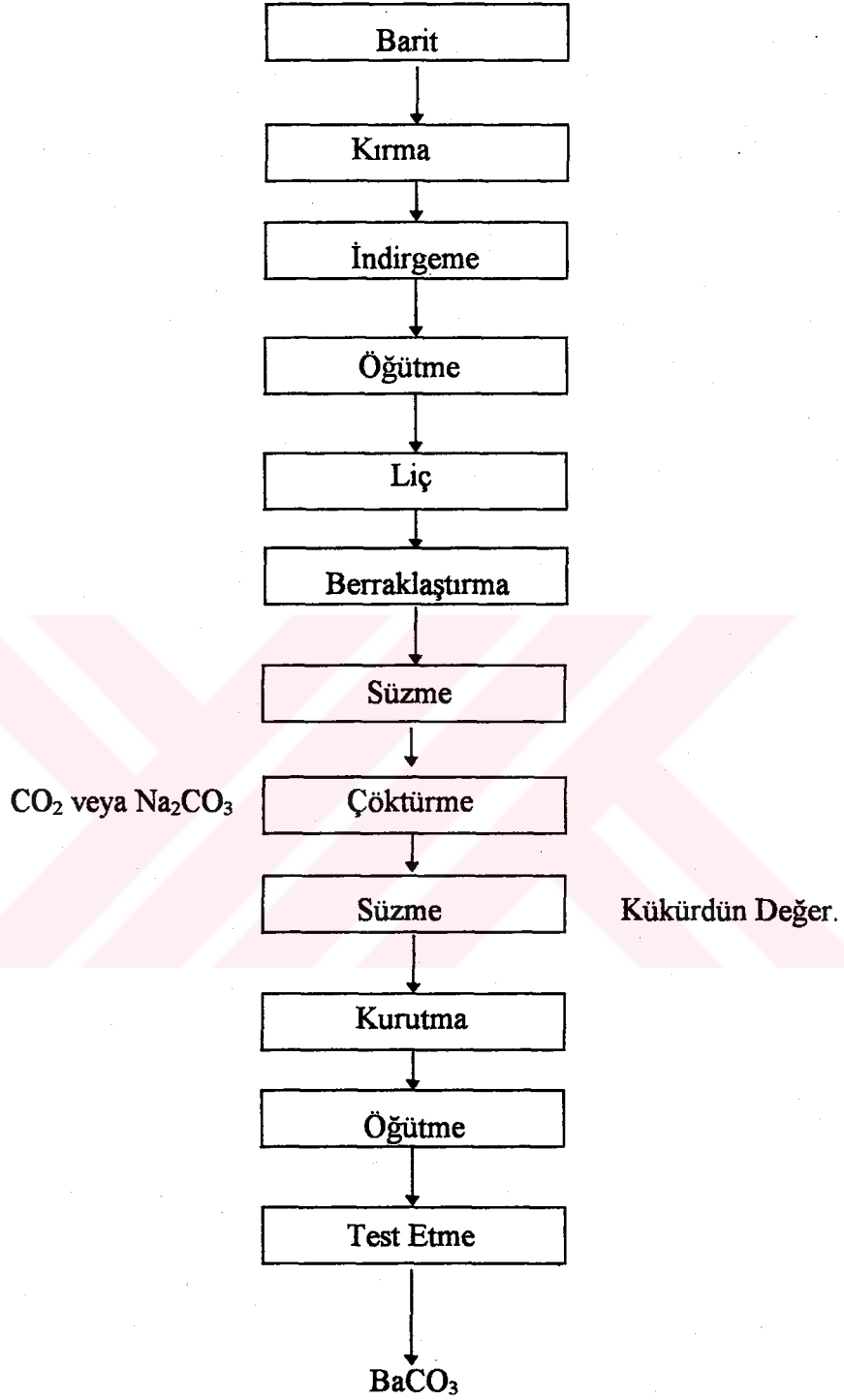
BaCO₃ 'ın kullanılacağı yere göre kurutma sıcaklığı kontrol edelir. Kurutma işlemi için döner kurutucu, püskürtmeli kurutucu veya yıldırım (flash) kurutucu kullanılır. Cam endüstrisinde kullanılacak ürün 600 - 800 ° C de kurutularak sert sinterlenmiş ürün elde edilir. Küçük taneli ürün elde etmek için 400 ° C in altında kurutma işlemini gerçekleştirmek uygundur.

3.9.1.6. Öğütme ve Eleme [4]

Cam endüstrisinde kullanılan baryum karbonatın tane iriliği 10 - 15 mesh arasında olacak şekilde öğütülüp elenmelidir. Düşük sıcaklıkta kurutulduğunda akışkanlığı kötü olduğundan ambalajlama ve öğütme işlemlerinde dikkate alınmalıdır.

Ticari baryum karbonatın içinde bulunan çözünmeyen sodyum bileşiklerini (% 0.25) uzaklaştırmak için baryum karbonat 500 - 800 ° C da ısıtılarak sodyum bileşikleri suda çözünebilir duruma dönüştürüldükten sonra su ile yıkanarak ortamdan uzaklaştırılırlar.

İndirgeme yöntemi ile baryum karbonat üretiminin akın şeması Şekil 3.2. de dir.



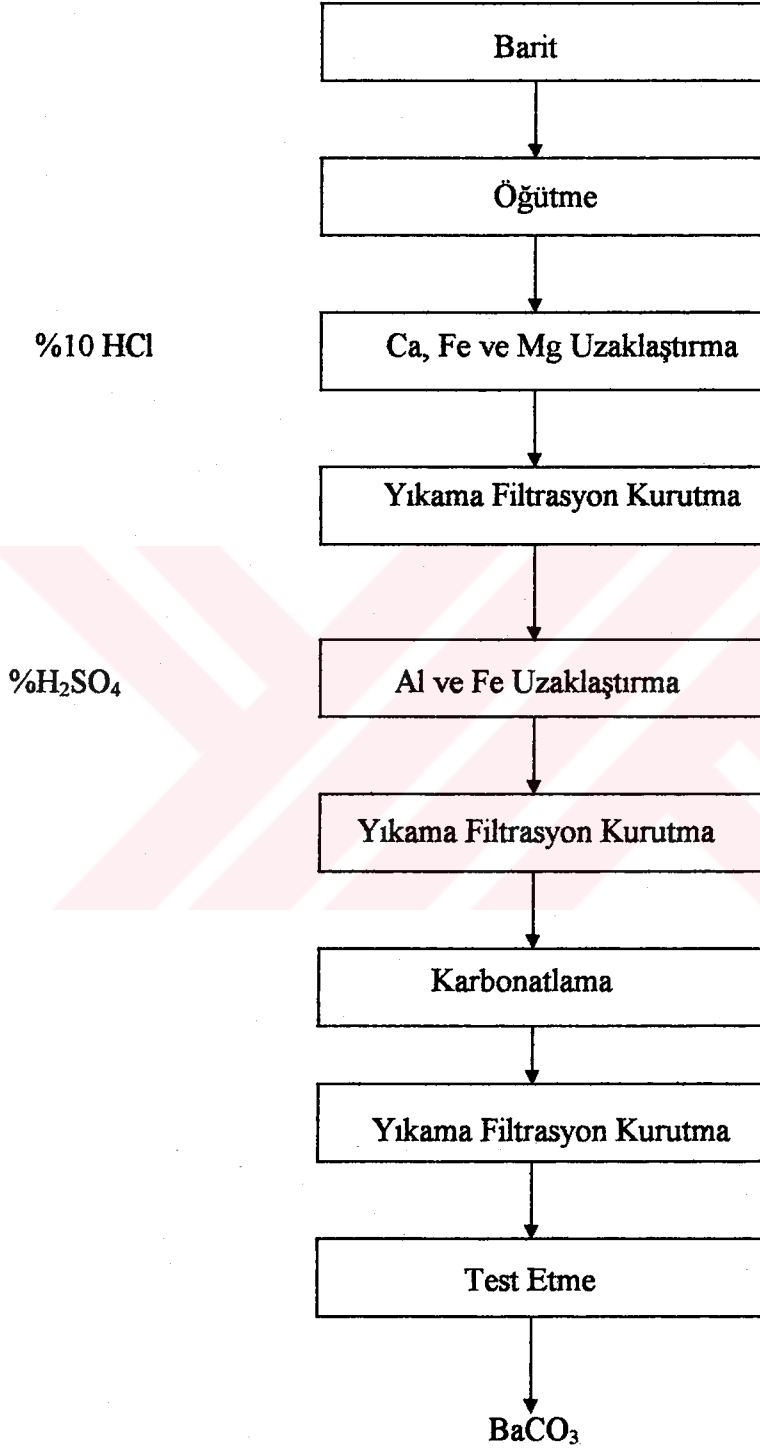
Şekil 3.2. İndirgeme Yöntemi İle BaCO_3 Üretimi [4]

3.9.2. Soda -Otoklav Yöntemi İle Baryum Karbonat Üretimi

Baryum sülfatın sulu ortamda normal atmosferik koşullar altında ile sodyum karbonat ilavesiyle baryum karbonata dönüşmesi güçtür. Bu nedenle karbonatlama işlemi otoklavda yapılır [4]. Tepkime sıcaklığı, karıştırma hızı, sodyum karbonat miktarı ve cevherin tane boyutu baryum karbonat dönüşümüne etki eden parametrelerdir.

Cevherdeki kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve demiri uzaklaştırmak için önce % 10 ' luk seyreltik HCl ile sonra % 15 'lik H₂SO₄ ile 70 ° C de işleme sokulur. Baryum sülfat süzülüp yıkandıktan sonra kurutulur ve otoklavda karbonatlama işlemi gerçekleşir. Baryum karbonatın soda- otoklav yöntemi ile üretimi Şekil 3.3. de görülmektedir.



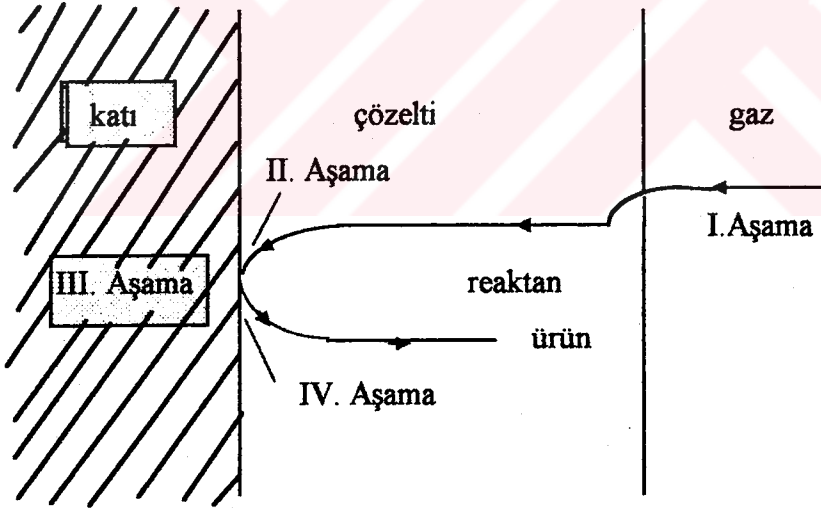


Şekil 3.3. Soda - Otoklav Yöntemi İle BaCO_3 Üretimi

BÖLÜM 4. REAKSİYONLARIN KİNETİĞİ

4.1. Reaksiyon Kinetiği

Termodinamik veriler sadece reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini gösterip, bu veriler reaksiyon hızı ve reaksiyon mekanizması hakkında fikir vermezler [14]. Reaksiyonlar özellikle heterojen karakterdeki liç reaksiyonları birkaç aşamadan meydana gelir. Liç reaksiyonları temelde katı ve liç solüsyonu arasında gerçekleşmesine rağmen, genelde oksijen gibi üçüncü bir gaz reaktan vardır. Bu durum şekil 4.1 de verilmiştir. Şekilde heterojen reaksiyonların dört aşamadan meydana geldiği görülmektedir [15].



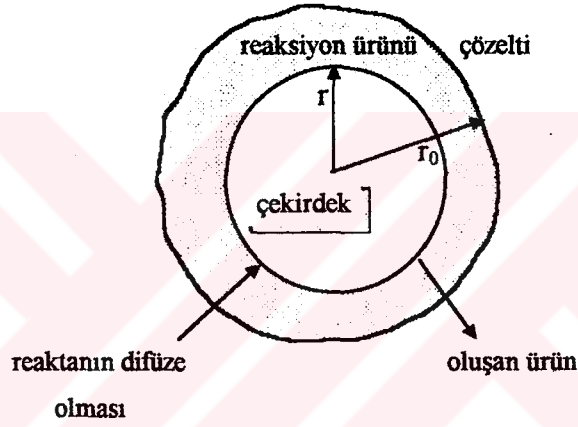
Şekil 4.1. Liç Proseslerindeki Aşamalar

- I - aşama : Gaz reaktanın, gaz fazdan solüsyona transfer olması
- II - aşama : Taşınan reaktanın solüsyondan katı - sıvı arayüzeye difüze olması
- III- aşama : Bu arayüzeyde bir ürün oluşması
- IV- aşama : Oluşan ürünün bu arayüzeyden sıvı içerisine geçmesi sonucu oluşur [15].

Bu aşamalardan herhangi biri en yavaş hıza sahiptir ve tüm prosesi kontrol eder. Genellikle ikinci ve bazen dördüncü aşamalarda difüzyon sonucu oluşur. Bu tip prosesler genellikle difüzyon kontrollü reaksiyonlar olarak adlandırılır [15].

4.2. Çözünme Modeli ve Liç Kinetiği

Mineraller basınçlı liçe tabi tutulduklarında oluşan çözünme modeli Şekil 4.2. de gösterilen “ Shrinking Core “ (Büzülen Çekirdek) modeli ile izah edilmektedir [16].



Şekil 4.2. Büzülen Çekirdek Modeli

Bu modelde çözünme veriminin zamanla değişimi şöyle gösterilmektedir [16].

$$1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3} = \frac{2 V D C t}{r_0^2}$$

R : Kazanma Verimi

V : Çözelti Hacmi

D : Difüzyon Katsayısı

C : Başlangıçtaki Çözücü Madde Konsantrasyonu

r_0 : Tane Yarıçapı

Eğer liç deneylerinde formülde verilen büyüklükler optimize edilirse R ile t oranındaki ilişki şöyledir [16].

$$k \cdot t = [1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3}]$$

Buradaki k çözünme hız sabitidir.

Şakil 4.2. de görüldüğü gibi büzülen çekirdek modelinde çözünme kinetiği üç adımdan meydana gelmektedir. Bu adımlardan 1. ve 3. aşama difüzyon kontrollü 2. aşama kimyasal kontrollüdür. Bu adımlardan hangisinin çözünme modelini belirlediği ise,

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

formülüyle verilen Arrheniüs eşitliğinde belirlenmektedir. Burada;

A : Sabit

R : Gaz Sabiti

E_A : Aktivasyon Enerjisi

T : Mutlak Sıcaklıktır.

Brounstein formülünden yararlanılarak farklı sıcaklıklar için ölçülen çözünme hızlarının $\ln k - 10^3 / T$ eksenlerine taşınmasıyla E_A değeri tesbit edilebilmektedir. Aktivasyon enerjisi 5 kcal / mol den küçük ise difüzyon kontrollü, 5 - 15 kcal / mol arasında karışık ve 15 - 25 kcal / mol arasında kimyasal reaksiyon kontrollü bir çözünme olduğu anlaşılmaktadır [16].

BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada gerçekleştirilen deneyler iki grupta toplanabilir.

Birinci grupta sölestin cevherinden atmosferik koşullar altında soda yöntemi ile stronsiyum karbonat üretimi, ikinci grupta ise barit cevherinden soda otoklav yöntemiyle baryum karbonat üretimi , laboratuvar ölçekli çalışmalarla optimize edilmiştir.

Deneysel şartların belirlenmesine yönelik çalışmalarda, her iki grupta da sodyum karbonat miktarı, sıcaklık , süre , konsantrenin tane boyutu ve karıştırma hızı parametre olarak seçilmiştir.

5.1 Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Stronsiyum karbonat üretimi için yapılan deneylerde Sivas - Akkaya yöresi konsantresi kullanılmıştır. Bunun dışındaki sarf malzemeleri yerine göre teknik veya saf (Merc) olarak kullanılmıştır. Tüm deney aşamalarında destile su kullanılmıştır. Kullanılan konsantre ön hazırlık amacıyla Humbold Wedag marka çubuklu değirmende 30 dakika öğütülmüş ve konsantrenin tane boyutu analizi Retsch marka cihazda standart elekler kullanılarak yapılmıştır. Sölestin konsantresinin liç deneylerinde Ikamag RCT marka ısıtıcı ve Ika - Werk marka 100 - 2000 dev/dak karıştırma hızı sağlayabilen karıştırıcı kullanılmıştır.

Baryum karbonat üretimi için yapılan deneylerde ise Kahramanmaraş Önsen yöresi barit konsantresi kullanılmıştır. Bunun dışındaki sarf malzemeleri ise yerine göre teknik veya saf (Merc) olarak kullanılmıştır. Yine tüm deney aşamalarında destile su kullanılmıştır. Kullanılan konsantre ön hazırlık amacıyla Humbold Wedag marka çubuklu değirmende 30 dakika öğütülmüş ve konsantrenin tane boyutu analizi Retsch marka cihazda standart elekler kullanılarak yapılmıştır. Konsantre Metalurji

Mühendisliği Bölümü Hidrometalurji laboratuvarlarında 1 litre kapasiteli , RAS marka bir otoklavda işlenmiştir. Otoklav gövdesi V2A çeliğinden yapılmıştır. Otoklav dıştan rezistans sistemi ile 300 ° C kadar ısıtılabilir. Çalışma sırasında sıcaklık pt 100 termo elemanı ile $\pm 2^{\circ}$ C hassasiyetle kontrol edilmektedir. Maksimum 40 bar basınca kadar çalışan otoklavda karıştırma hızı fotoselli bir sistemle ayarlanabilmektedir. Otoklavdaki ekzotermik reaksiyonlar sonucu oluşan sıcaklık yükselmesi soğutma spirali ile kontrol edilmektedir.

Tüm deneylerdeki tartımlar Sartorius marka hassas terazi ile yapılmıştır.

5.2. Deneylerde Kullanılan Hammaddenin Tanımı

Sivas - Akkaya yöresi getirilen sölestin konsantresinin kimyasal analizi Tablo 5.1. da elek analizi ve ön hazırlanmış konsantrenin ağırlıkça değerleri Tablo 5.2. de verilmiştir.

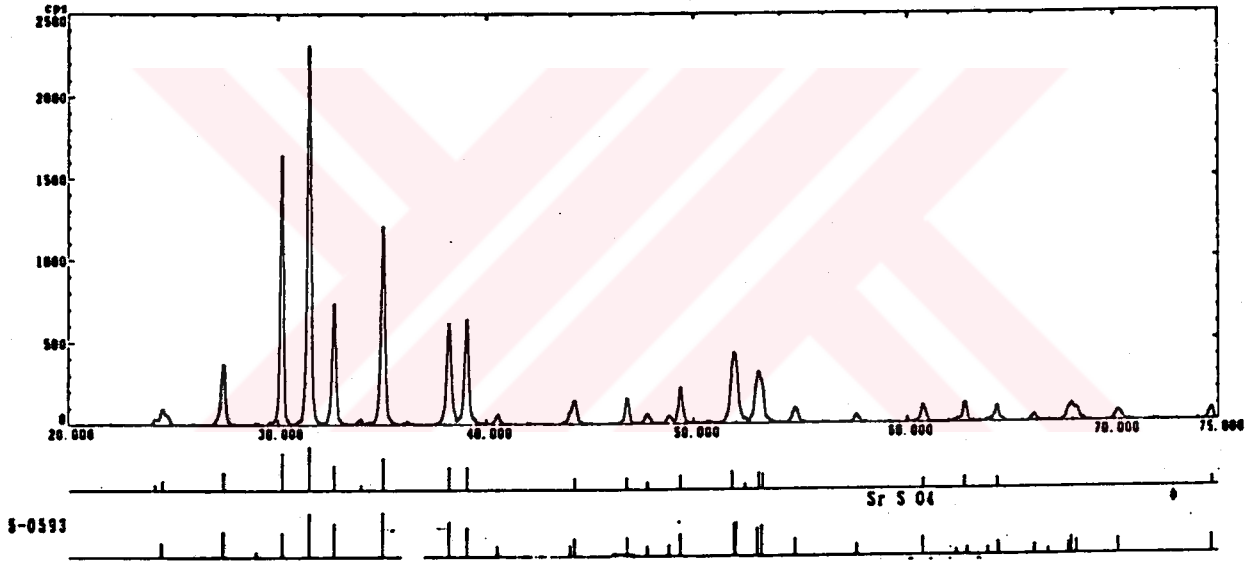
Kullanılan sölestin konsantresinin X - ışınları diyagramı Şekil 5.1. de verilmiştir.

Tablo 5.1 Sölestin Konsantresinin Kimyasal Analizi

Element veya Bileşik	Ağırlıkça %
Sr	45, 83
SiO ₂	0, 268
Fe	0, 304
Mg	0, 06
Ca	0, 664
Ba	0, 788

Tablo 5.2. Sölestin Konsantresinin Tane Boyut Dağılımı ve Ön Hazırlanmış Konsantrenin Tane Boyutuna Göre Stronsiyum Analizi

Tane Boyutu Dağılımı (mesh)	% SrSO_4	Ön Haz. Söl. Kon. % Sr
- 48 + 65	11, 46	45 , 55
- 65 + 100	17, 40	46, 84
- 100 + 150	22, 73	46, 86
- 150 + 200	40, 24	47, 43
- 200 + 270	8, 17	46, 11



Şekil 5.1. Deneylerde Kullanılan Sölestin Konsantresinin X - Işınları Diyagramı

Kahramanmaraş Önsen yöresinden getirilen barit konsantresinin kimyasal analizi Tablo 5.3. da elek analizi ve önhazırlanmış konsantrenin ağırlıkça değerleri Tablo 5.4. de verilmiştir.

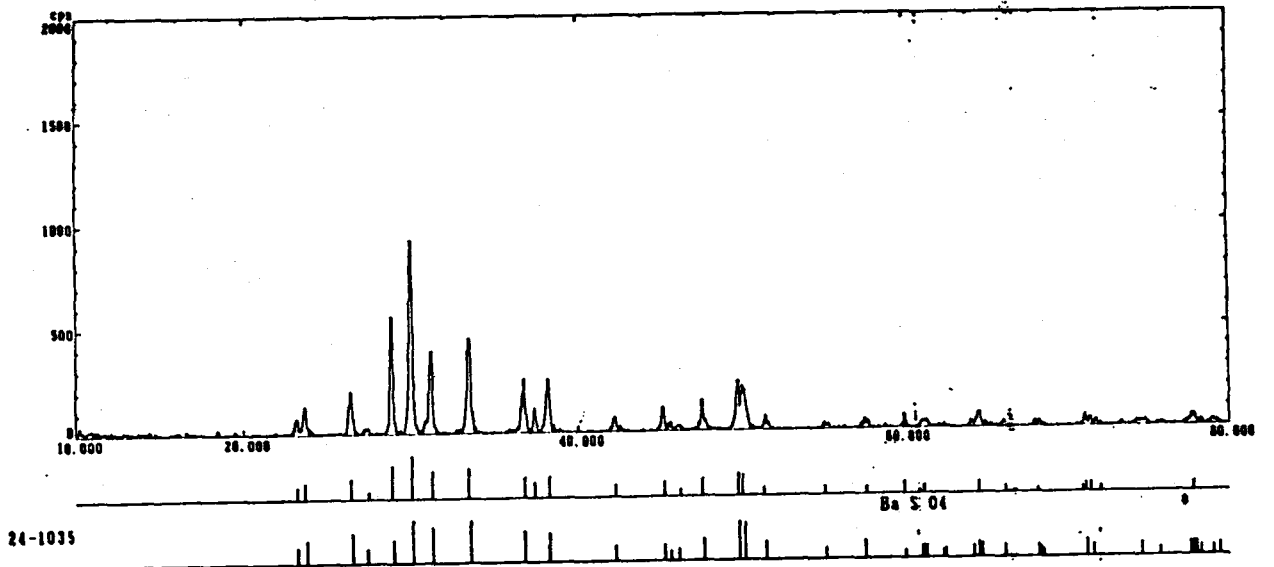
Kullanılan barit konsantresinin X - ışınları diyagramı Şekil 5.2. de verilmiştir.

Tablo 5.3. Barit Konsantresinin Kimyasal Analizi

Element Veya Bileşik	Ağırlıkça %
Ba	55,76
SiO ₂	2,22
Fe	0,357
Mg	0,067
Ca	0,405
Al	0,104
Sr	0,547

Tablo 5.4. Barit Konsantresinin Tane Boyut Dağılımı ve Ön Hazırlanmış Konsantrenin Tane Boyutuna Göre Baryum Analizi

Tane Boyutu Dağılımı (mesh)	% BaSO ₄	Ön Haz. Ba. Kon. % Ba
- 48 + 65	6, 73	56, 55
- 65 + 100	14, 65	57, 06
- 100 + 150	18, 65	58, 01
- 150 + 200	23, 66	57, 02
- 200 + 270	36, 31	57,51

**Şekil 5.2. Deneylerde Kullanılan Barit Konsantresinin X - Işınları Diyagramı**

5.3 Deneylerin Yapılışı

Her iki grup deneyde de Fe ve Al uzaklaştırmak için 1 / 5 katı - sıvı oranında hacimce % 10'luk H_2SO_4 seyreltik asit çözeltisi ile 70 °C'de, 800 dev/dak'lık karıştırma hızında 30 dakikalık liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Ca ve Mg uzaklaştırmak için aynı oranlarda ve aynı şartlarda HCl kullanılmıştır.

Stronsiyum karbonat üretimi için 3/20 katı - sıvı oranında deneyler yapılmıştır. Önceden belirlenen konsantrasyonlarda Na_2CO_3 çözeltileri hazırlanmış ve çalışma sıcaklığında sölestin konsantresi çözeltiye ilave edilip belirli sürelerde numuneler alınmıştır. Bu aşamada stronsiyum karbonat dönüşümüne tane boyutunun, karıştırma hızının, sıcaklığın, sürenin ve sodyum karbonat konsantrasyonunun etkisi denenmiştir. Alınan numunelerdeki sodyumu uzaklaştırmak için sıcak su ile üç kez yıkama gerçekleştirilmiş ve daha sonra süzme, kurutma işlemleri yapılmıştır.

Baryum karbonat üretimi için yapılan otoklav liç deneyleri 3/20 katı - sıvı oranında yapılmıştır. Deneylerde hassas olarak tartılan 60 gr barit konsantresi ve 400 ml sodyum karbonat çözeltisi otklava sarj edilmiştir. Tamamen kapatılan otoklav çalışma sıcaklığına ısıtılmış ve 800 dev / dakika'lık bir karıştırma hızıyla deneye başlanmıştır. Çalışma sıcaklığında sıcaklığı sabit tutmak amacıyla kademeli ısıtma yoluna gidilmiştir. Katı - sıvı ayrımı yapmak amacıyla süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi Nuçe ve Nuçe Erlenin de gerçekleştirilmiştir. Filtre kağıdı olarak beyaz band kağıt kullanılmıştır. Katı 3 defa yıkandıktan sonra analize gönderilmiştir.

5.4. Kimyasal Analiz Metodları

5.4.1. Ca, Mg, Al ve Fe Analizleri

Seyreltik HCl ve H_2SO_4 çözeltileri ile yapılan uzaklaştırma işlemleri sonrası katı - sıvı ayrımı yapılır ve çözeltiden belirli seyreltme sonrası atomik absorpsiyonda (Perkin Elmer 1100 B) Ca, Mg, Al , Fe analizleri edilir.

5.4.2. Sr ve Ba Analizleri

Deneyler sonunda stoklanan SrCO_3 ve BaCO_3 hassas terazide belirli miktarlarda tartıldıktan sonra HCl çözeltisiyle tepkimeye sokulup stronsiyum ve baryumun çözeltiye geçmesi sağlanır. 100 kez seyreltmeden sonra DrLange Marka M8D - Acetylen marka flammfotometre de analizleri yapılır. Ayrıca bu sonuçlar yapılan ağırlık kaybı analizleriyle karşılaştırılır.

BÖLÜM 6. DENEY SONUÇLARI

6.1. Stronsiyum Karbonat (SrCO_3) Üretimi

6.1.1.Tane Boyutunun Etkisi

Zamana bağlı olarak tane boyutunda meydana gelen değişimin SrCO_3 dönüşümünün etkisi incelenmiştir. Bu amaçla konsantre - 48 + 65, - 65 + 100, - 100 + 150 , - 150 + 200 ve - 200 + 270 meş tane boyutu aralığına ayrılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.1 ve Şekil 6.1 de verilmiştir. - 200 + 270 meş aralığında 40°C ' de 6 saat sonunda % 100 lük dönüşüm sağlanmıştır.

Tablo 6.1. Tane Boyutunun SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi

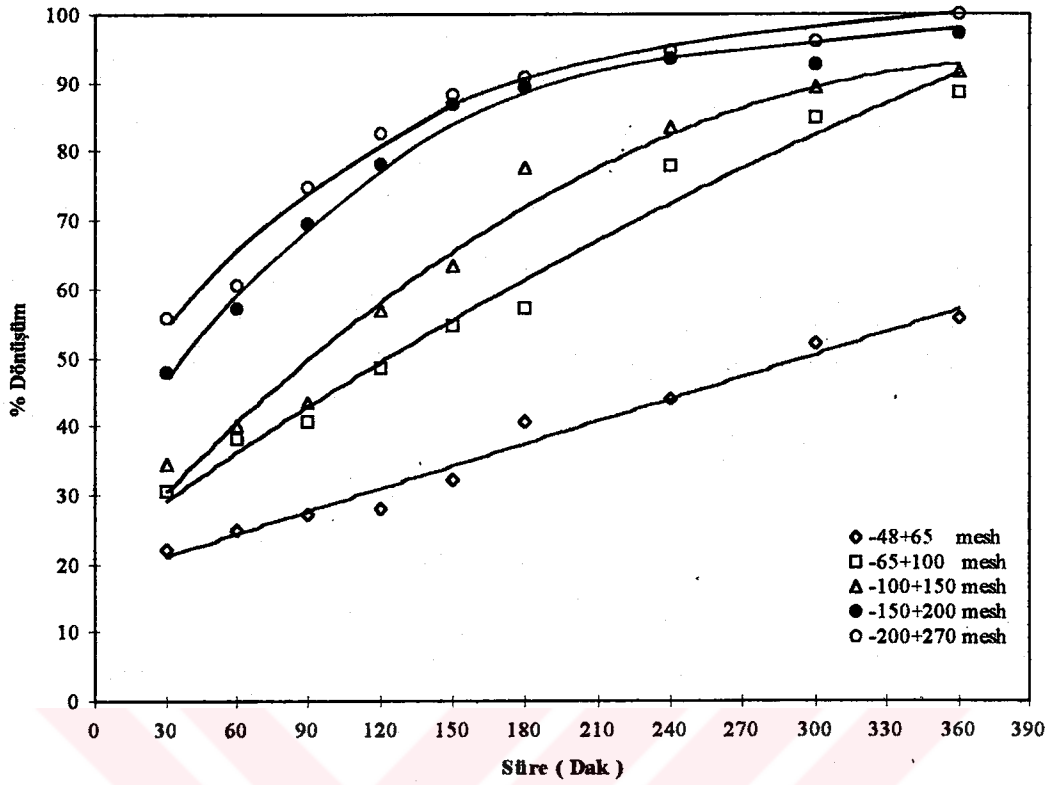
K/S : 3/20

Sodyum Karbonat Miktarı : Stokiyometrik Oran (577,3 gr Na_2CO_3 /kg Sölestin) X 5

Sıcaklık : 40°C

Karıştırma Hızı : 600 dev /dak

Süre (dak)	% SrCO_3 Dönüşümü ve Tane Boyutu (mesh)				
-	-48 + 65mesh	-65+100mesh	-100+150mesh	-150+200mesh	-200+270mesh
30	22,23	30,48	34,50	47,78	55,62
60	24,96	38,00	39,99	57,18	60,61
90	27,16	40,49	43,52	69,42	74,76
120	28,15	48,57	56,79	78,02	82,50
150	32,17	54,55	63,34	86,78	88,14
180	40,53	57,10	77,55	89,46	90,73
240	44,02	77,85	83,38	93,60	94,78
300	52,22	85,00	89,43	92,80	96,06
360	55,69	88,58	91,69	97,33	100



Şekil 6.1. Tane Boyutunun SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi

[600 dev/dak, 40 °C, Sto. (577,3 gr Na_2CO_3 /kg Sölestin) X 5]

6.1.2. Na_2CO_3 Miktarının Etkisi

Deneylerde kullanılan 30 gr sölestin konsantresi için gerekli stokiyometrik karbonat miktarı (2.4) numaralı reaksiyona göre 17,32 gr dır. Bu deneylerde sabit sıcaklıkta zamana bağlı olarak konsantrasyonda meydana gelen değişimin SrCO_3 dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Kullanılan karbonat miktarı stokiyometrik miktarın bir, iki, üç, dört, beş ve altı katı ile çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.2 ve Şekil 6 2. da verilmiştir. 40 °C' de 5 saat sonunda stokiyometrik karbonat miktarının altı katıyla yapılan deneylerde % 100 dönüşüme ulaşılmıştır.

Tablo 6.2. Sodyum Karbonat Miktarının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi

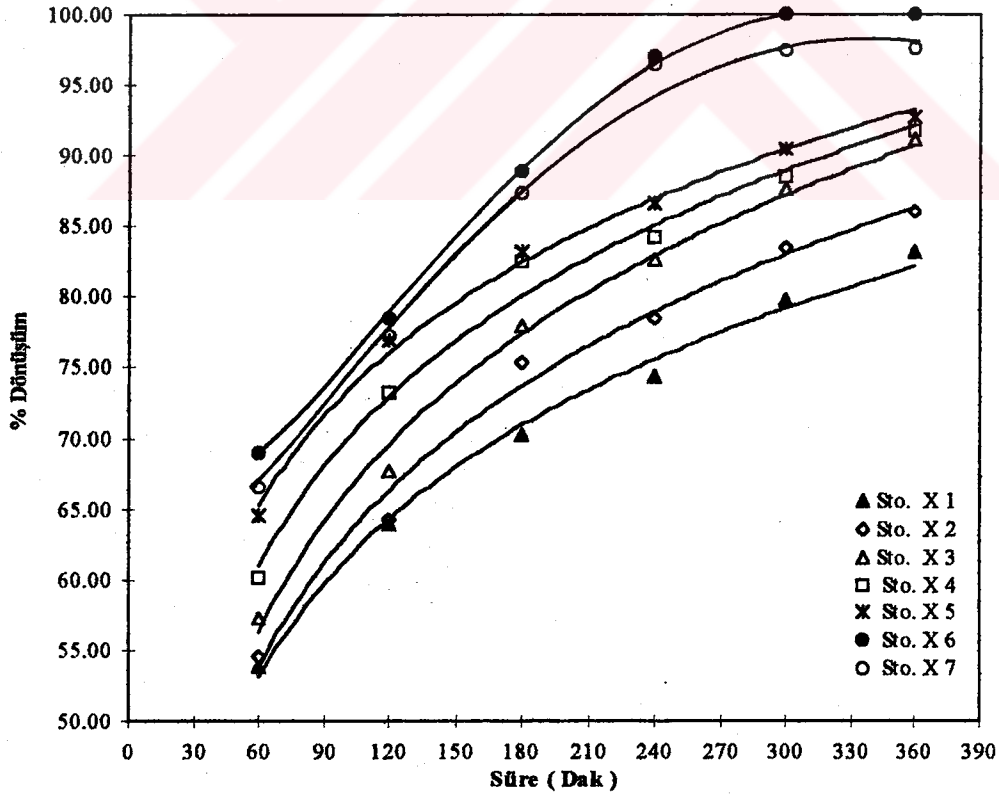
K/S : 3/20

Tane Boyutu : - 100 + 150 meş

Sıcaklık : 40 °C

Karıştırma Hızı : 800 dev /dak

Süre (dak)	% Dönüşüm ve Stokiyometrik Oran(577,3 gr Na_2CO_3 /kg Sölestin) X						
-	1	2	3	4	5	6	7
60	53,81	54,50	57,29	60,14	64,48	68,90	65,58
120	63,94	64,20	67,73	73,27	76,95	78,42	77,14
180	70,21	75,40	72,97	82,49	83,24	88,88	87,33
240	74,31	78,48	82,59	84,15	86,67	97,02	96,43
300	79,80	83,54	87,59	88,42	90,46	100	97,44
360	83,22	86,08	91,10	91,79	92,78	100	97,56

**Şekil 6.2.** Sodyum karbonat miktarının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi

(40 °C, 800dev/dak, -100 + 150 mesh)

6.1.3.Karıştırma Hızının Etkisi

Sabit sıcaklık ve sabit Na_2CO_3 ilavesinde zamana bağlı olarak karıştırma hızındaki artışın SrCO_3 dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bunun için 200, 400, 600, 800 ve 1000 dev / dak karıştırma hızları denenmiştir. 600 dev / dak ve 4 saat sonunda süre ve karıştırma hızındaki artışların dönüşüme etkisi çok yakındır. 1000 dev / dak 6 saat sonunda % 94,17 lik dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Bu değerler Tablo 6.3. ve Şekil 6.3. de verilmiştir.

Tablo 6.3. Karıştırma Hızının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi

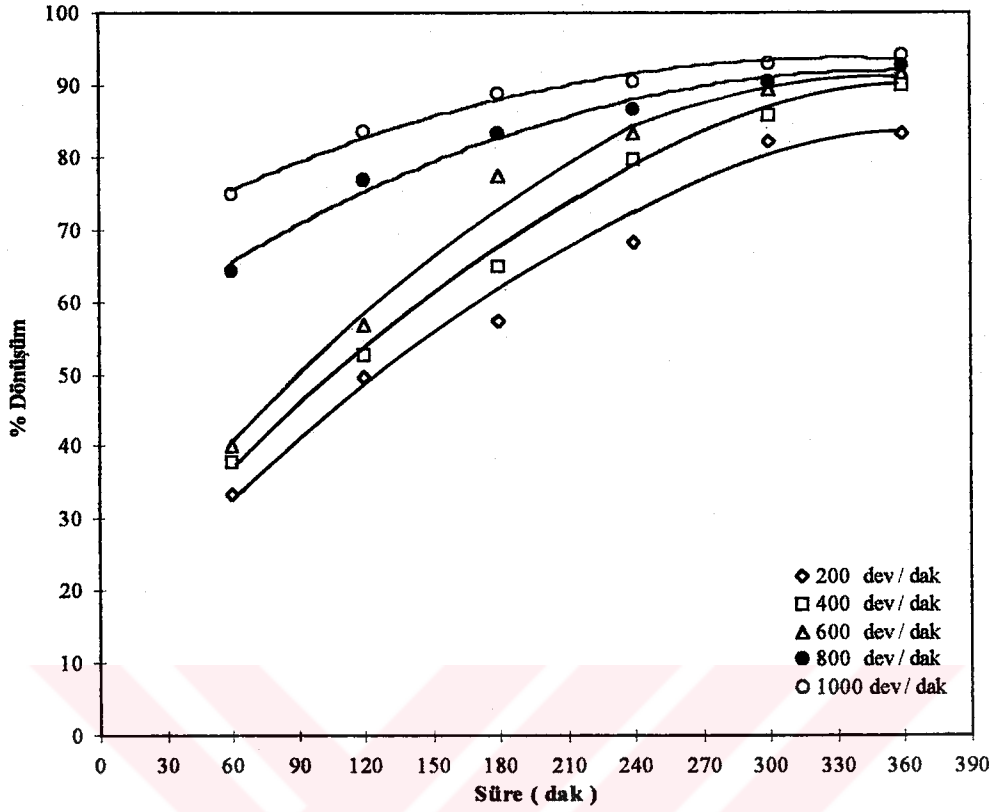
K/S : 3/20

Tane Boyutu : - 100 + 150 meş

Sıcaklık : 40 °C

Sodyum Karbonat Miktarı : Stokiyometrik Oran(577,3 gr Na_2CO_3 /kg Sölestin) X 5

Süre (dak)	% Dönüşüm ve Karıştırma Hızı (dev /dak)				
-	200	400	600	800	1000
60	33,40	37,95	39,99	64,48	74,80
120	49,49	52,71	56,79	76,95	83,51
180	57,41	65,04	77,55	83,24	88,79
240	68,27	79,75	83,38	86,67	90,51
300	82,31	85,71	89,43	90,46	92,91
360	83,34	89,91	91,69	92,78	94,17



Şekil 6.3. Karıştırma Hızının SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi

[-100+150 mesh, 40 °C, Sto. (577,3 gr Na_2CO_3 /kg Sölestin) X 5]

6.1.4. Sıcaklığın Etkisi

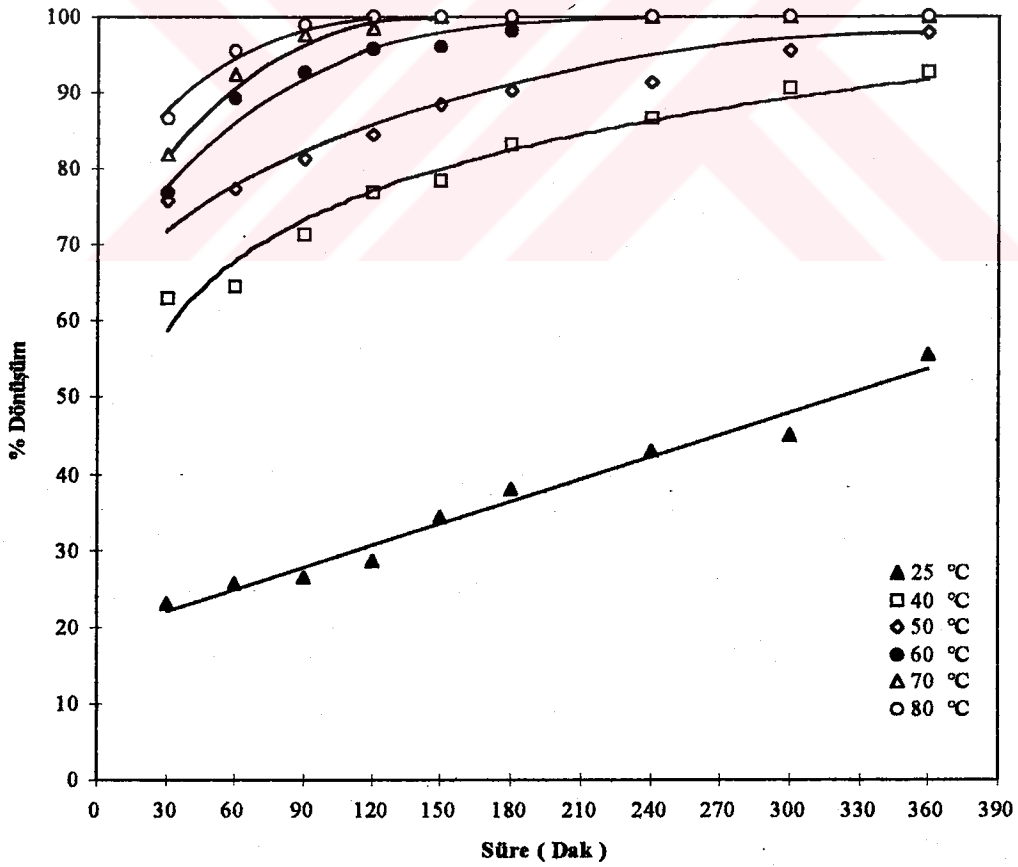
Bu deneylerde sabit Na_2CO_3 ilavesinde, sabit karıştırma hızında ve sabit konsantrasyonda , zamana bağlı olarak sıcaklıktaki artışın SrCO_3 oluşumuna etkisi incelenmiştir. Ölçümlerde 25 °C, 40°C, 50 °C ,60 °C , 70 °C ve 80 °C sıcaklıkları denenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.4. ve Şekil 6.4..de verilmiştir. Grafikten görüleceği gibi 70 °C sto. 5 kat karbonat miktarı ve 2,5 saat sonunda maksimum dönüşüm sağlanırken 80 °C de 1,5 saat sonunda dönüşüm % 99 u geçmektedir. Ancak 80 °C de fazla buharlaşma Na_2CO_3 'ın kristalleşmesine sebep olabileceğinden dönüşüm veriminin düşme tehlikesi vardır.

Tablo 6.4. Sıcaklığın SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi

K/S : 3/20, Tane Boyutu : - 100 + 150 meş, Karıştırma Hızı : 800 dev /dak

Sodyum Karbonat Miktarı : Stokiyometrik Oran(577,3 gr Na_2CO_3 /kg Sölestin)X 5Süre (dak) % Dönüşüm ve Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)

-	25 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$
30	23,20	62,87	75,82	77,00	82,00	86,65
60	25,72	64,48	77,34	89,12	92,41	95,41
90	26,52	71,52	81,42	94,54	97,62	99,08
120	28,52	76,95	84,42	95,78	98,45	100
150	34,32	78,39	88,57	96,02	100	100
180	37,93	83,24	90,23	98,21	100	100
240	42,93	86,67	91,42	100	100	100
300	45,21	90,46	95,62	100	100	100
360	55,65	92,78	97,89	100	100	100

**Şekil 6.4.** Sıcaklığın SrCO_3 Dönüşümüne Etkisi[-100+150 mesh, 800 dev/dak, Sto. (577,3 gr Na_2CO_3 /kg Sölestin) X 5]

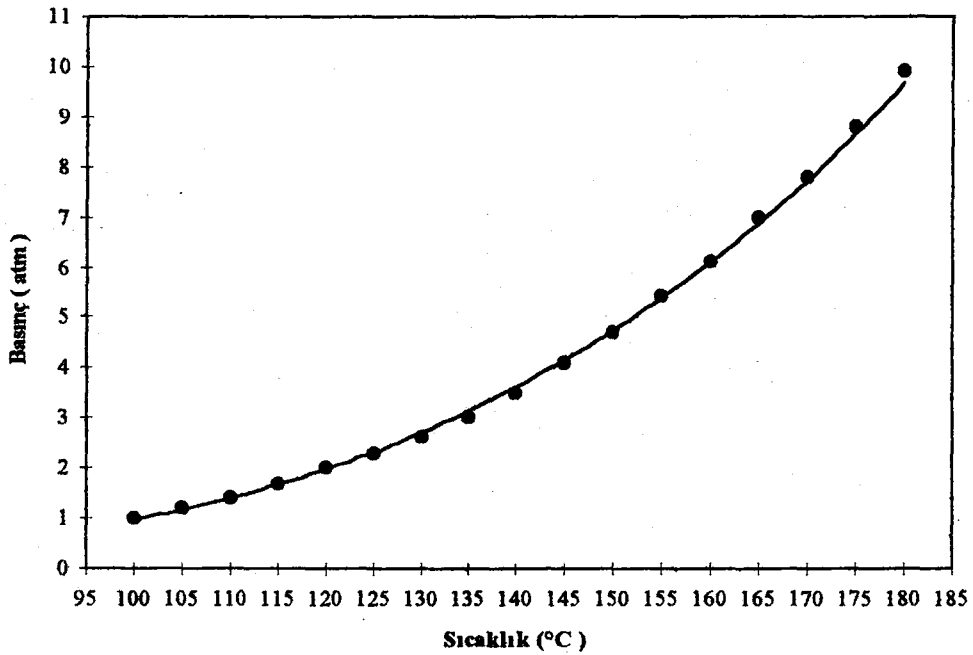
6.2. Baryum Karbonat (BaCO_3) Üretimi

6.2.1.Otoklavda Basınç Sıcaklık İlişkisi

Deneylerde kullanılan otoklavda boş (konsantre koymadan) Na_2CO_3 ile yapılan ısıtmalar için basıncının değişimi Tablo 6.5. ve Şekil 6.5. gösterilmiştir. Bu datalar, 100 °C üzerindeki suyun buhar basıncını gösteren Tablo 6.6. ve Şekil 6.6. daki datalarla benzerlik göstermesinden dolayı otoklavda kaçak olmadığı anlaşılmıştır.

Tablo 6.5. Deneylerde Kul. Otok. Konsantre Kullanmadan Sıc. Basınç Değişimi

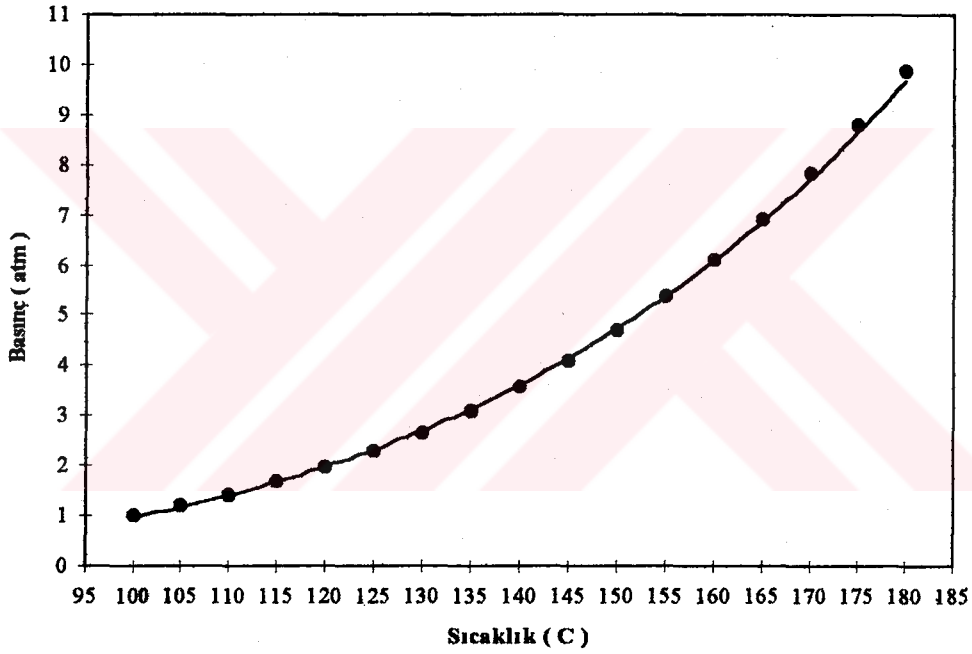
Sıcaklık (°C)	Basınç(atm)	Sıcaklık (°C)	Basınç (atm)
100	1,0	140	3,5
105	1,2	145	4,1
110	1,4	150	4,7
115	1,7	155	5,4
120	2,0	160	6,1
125	2,3	165	7,0
130	2,6	170	7,8
135	3,0	175	8,8



Şekil 6.5.Deneylerde Kul. Otok. Konsantre Kullanmadan Sıc. Basınç Değişimi

Tablo 6.6. 100 °C Üzerindeki Suyun Buhar Basıncı Değişimi [17]

Sıcaklık (°C)	Basınc(atm)	Sıcaklık (°C)	Basınc (atm)
100	1,000	140	3,567
105	1,192	145	4,101
110	1,413	150	4,698
115	1,668	155	5,363
120	1,959	160	6,100
125	2,290	165	6,915
130	2,666	170	7,817
135	3,088	175	8,808

**Şekil 6.6.** 100 °C Üzerindeki Suyun Buhar Basıncı Değişimi [17]

6.2.2. Tane Boyutunun Etkisi

Bu bölümde atmosferik koşullar altında zamana bağlı olarak tane boyutunda meydana gelen değişimin BaCO_3 dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bu amaçla konsantre - 48 + 65, - 65 + 100, - 100 + 150 , - 150 + 200 ve - 200 + 270 meş tane boyutu aralığına ayrılmıştır. Atmosferik koşullar altında yapılan deneylerde BaCO_3 Dönüşümünün % 40 larda kaldığı gözlenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.7. ve Şekil 6.7. de verilmiştir.

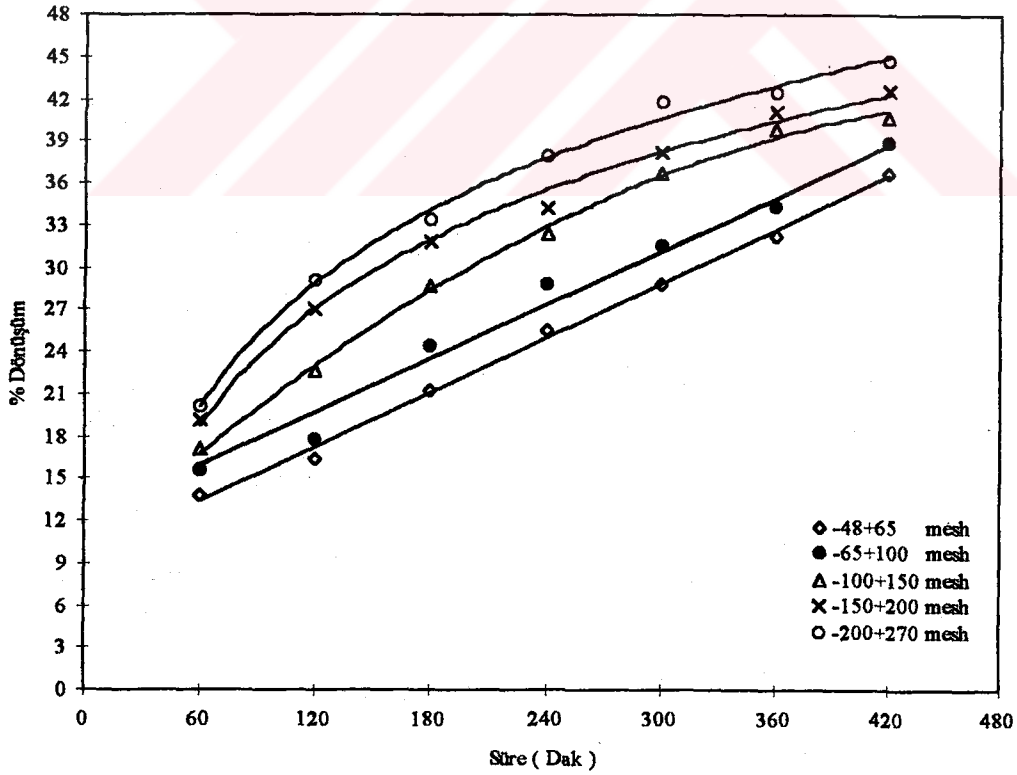
Tablo 6.7. Tane Boyutunun BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi

K/S : 3/20, Karıştırma Hızı : 800 dev /dak

Sodyum Karbonat Miktarı : Stokiyometrik Oran (454gr / kg Barit) X 5

Sıcaklık : 80 °C

Süre (Dak.)	% BaCO_3 Dönüşümü ve Tane Boyutu (mesh)				
-	-48 +65	-65 +100	-100+150	-150+200	-200 +270
60	13,83	15,55	17,11	19,20	20,12
120	16,43	17,81	22,57	27,05	29,13
180	21,31	24,47	28,65	31,88	33,41
240	25,55	28,83	32,44	34,24	37,89
300	28,86	31,56	39,73	38,27	41,83
360	32,25	34,41	39,88	41,15	42,55
420	36,74	38,92	40,70	42,68	44,66

**Şekil 6.7.** Tane Boyutunun BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi[800 dev /dak, 80 °C, Sto (454 gr Na_2CO_3 / kg Barit) X 5]

6.2.3. Na_2CO_3 Miktarının Etkisi

Deneylerde kullanılan 60 gr barit konsantresi için gerekli stokiyometrik karbonat miktarı (3.10) numaralı reaksiyona göre 27,24 gr dır. Bu deneylerde sabit sıcaklıkta zamana bağlı olarak konsantrasyonda meydana gelen değişimin BaCO_3 dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Kullanılan karbonat miktarı stokiyometrik miktarın (454 gr/kg barit) bir, iki, üç, dört, beş ve altı katı ile çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.8. ve Şekil 6.8. da verilmiştir. 170°C ' de 1 saat sonunda stokiyometrik karbonat miktarının altı katıyla yapılan deneylerde % 100 dönüşüme ulaşılmıştır.

Tablo 6.8. Sodyum Karbonat Miktarının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi

K/S : 3/20

Tane Boyutu : - 200 + 270 mesh

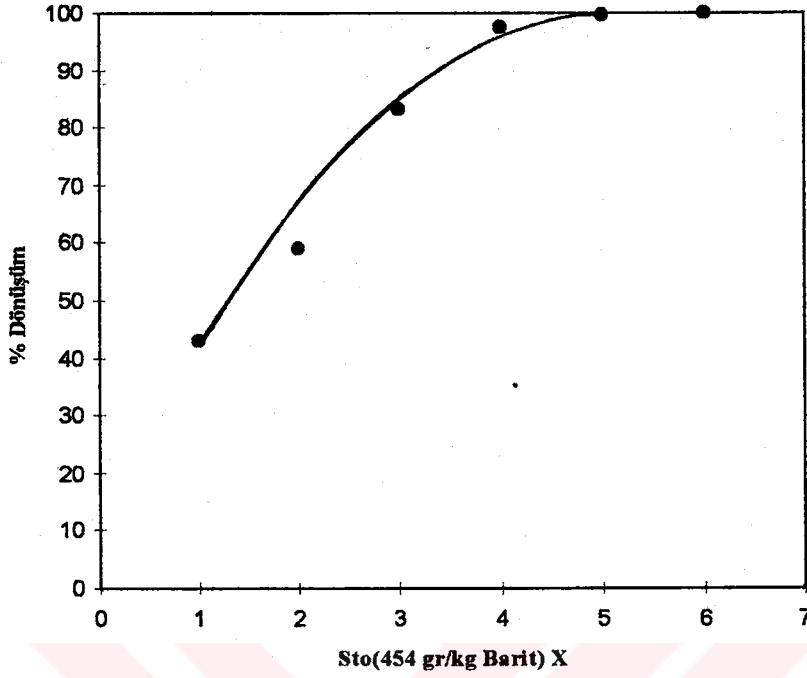
Karıştırma Hızı : 800 dev /dak

Süre : 60 dak

Sıcaklık : 170°C

Basınç: 7,8 atm

Sto. x Na_2CO_3	% Dönüşüm
1	43,06
2	59,01
3	83,28
4	97,52
5	99,53
6	100



Şekil6.8.Sodyum Karbonat Miktarının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi
 (-200+270 mesh, 170 °C, 7,8 atm, 800dev/dak,60 dak)

6.2.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Sabit sıcaklık ve sabit Na_2CO_3 'de zamana bağlı olarak karıştırma hızındaki artışın BaCO_3 dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Bunun için 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 dev / dak karıştırma hızları denenmiştir. 1000 dev / dak 1 saat sonunda % 100 dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Bu değerler Tablo 6.9 ve Şekil 6.9. da verilmiştir.

Tablo 6.9. Karıştırma Hızının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi

K/S : 3/20

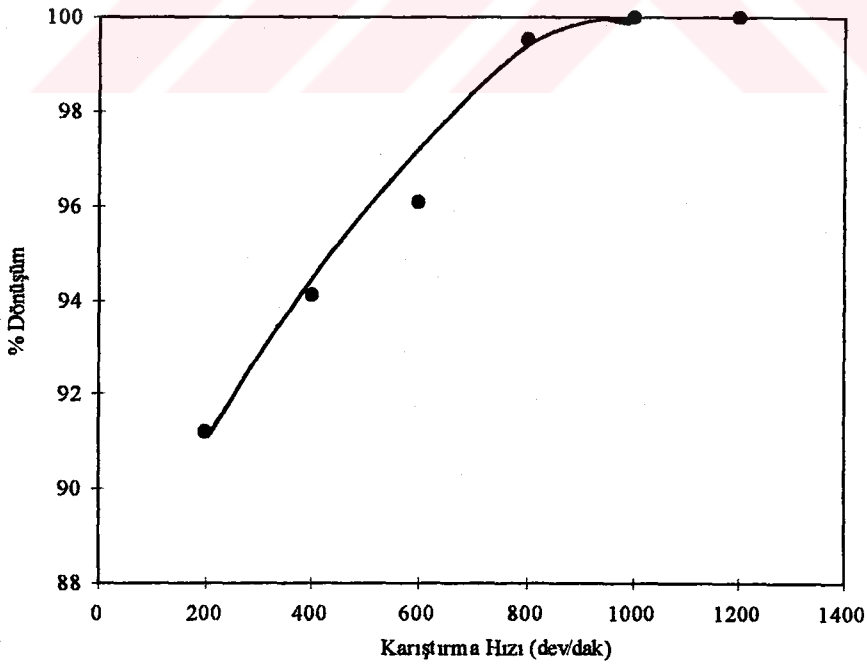
Tane Boyutu : - 200 + 270 meş

Sodyum Karbonat Miktarı : Stokiyometrik Oran (454 gr / 1 kg Barit) X 5

Süre : 60 dak

Sıcaklık : 170 °C, Basınç: 7,8 atm

Karıştırma Hızı (dev/dak)	% Dönüşüm
200	91,20
400	94,10
600	96,08
800	99,53
1000	100
1200	100

**Şekil 6.9.** Karıştırma Hızının BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi[-200+270 mesh, 170 °C, Sto(454gr Na_2CO_3 /kg Barit)X5,7,8atm, 60dak.]

6.2.5. Sıcaklığın Etkisi

Bu deneylerde sabit Na_2CO_3 , sabit karıştırma hızı ve sabit konsantrasyonda , zamana bağlı olarak sıcaklıktaki artışın BaCO_3 oluşumuna etkisi incelenmiştir. Deneylerde 130°C , 140°C , 150°C , 160°C ,ve 170°C sıcaklıkları denenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.10. ve Şekil 6.10. da verilmiştir. Grafikten görüleceği gibi 170°C stokiometrik miktarın 5 katı karbonat miktarı ve 75 dakika sonunda % 100 'lük dönüşüm sağlanmıştır.

Tablo 6.10. Sıcaklığın BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi

K/S : 3/20

Tane Boyutu : - 200 + 270 mesh

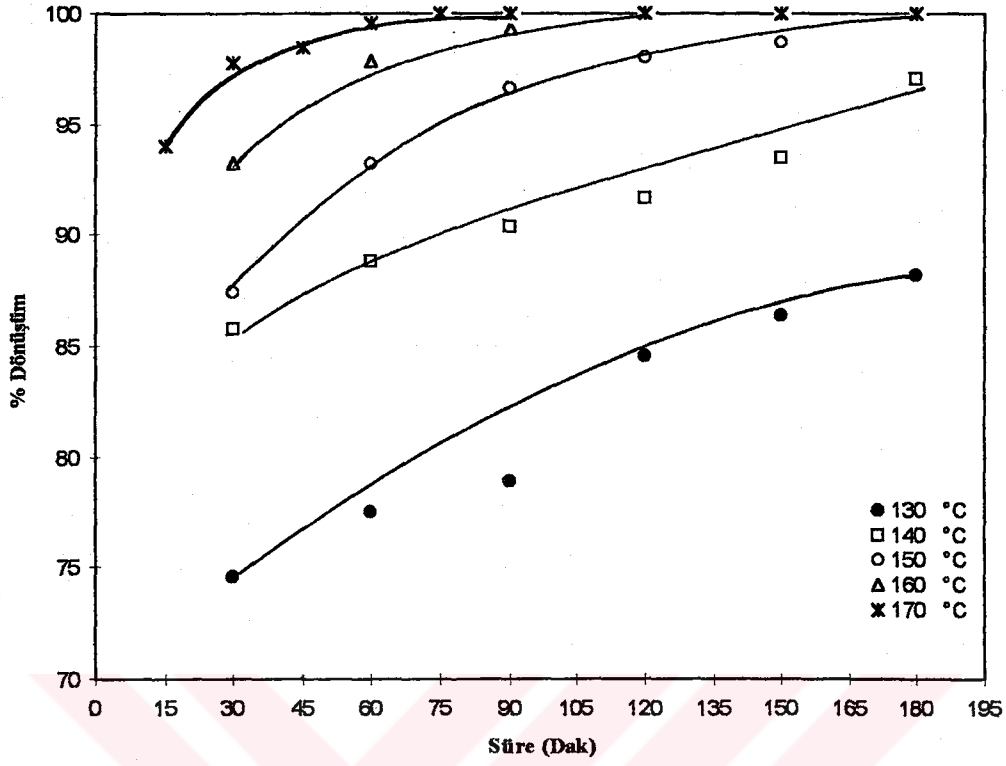
Sodyum Karbonat Miktarı : Stokiometrik Oran (454 gr /1 kg Barit) X 5

Süre : 60 dak

Karıştırma Hızı : 800 dev /dak

Basınç:7,8 atm

Süre (dak)	%BaCO ₃ Dönüşümü ve Sıcaklık (°C)				
-	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C
15	-	-	-	-	94,05
30	74,61	85,78	87,40	93,24	97,77
45	-	-	-	-	98,47
60	77,54	88,55	93,23	97,83	99,53
75	-	-	-	-	100
90	78,96	90,39	96,66	99,29	100
120	84,59	91,67	98,03	100	100
150	86,42	93,54	98,68	100	100
180	88,21	97,09	100	100	100



Şekil 6.10. Sıcaklığın BaCO_3 Dönüşümüne Etkisi

[-200+270 mesh, Sto(454gr Na_2CO_3 /kg Barit)X5, 7,8atm, 60dak]

6.3.Çözünme Modelleri

Sölestin ve Barit konsantrelerinin çözünme modelini incelemek amacıyla Grank- Ginstling ve Brounsheinst modelinden faydalanılmıştır.

$$1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3} = k \cdot t$$

R : Kazanma verimi

k : Reaksiyon hız sabiti (sn^{-1})

t : Zaman (sn)

Her iki grup içinde $[1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3} = k \cdot t]$ ile t arasında grafikler çizilmiş ve bu doğruların eğimlerinden yola çıkarak k değerleri hesaplanmıştır. Arrhenius bağıntısından (5.2) yararlanarak ;

$$k = A \cdot e^{-E_A / R T} \quad (5.2)$$

k = Reaksiyon hız sabiti

R = Gaz sabiti (8. 31 joul / mol, 1, 987 cal / mol)

T = Sıcaklık (K)

E_A = Aktivasyon enerjisi (joul, cal)

A = Sabit (frekans faktörü)

$10^3/T$ ile $\ln k$ arasında bir grafik çizilmiş ve çizilen eğrinin eğiminden faydalanarak SrCO_3 ve BaCO_3 dönüşümü için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

SrCO_3 dönüşümü için yapılan hesaplamalar Tablo 6.11. Tablo 6.12. Şekil 6.11. ve Şekil 6.12 de, BaCO_3 dönüşümü için yapılan hesaplamalar Tablo 6.13. , Tablo 6.14. , Şekil 6.13. ve Şekil 6. 14. de verilmiştir. SrCO_3 için bulunan E_A değeri 33,0 kJoul/mol (7,8 kcal/mol) dür. Bu değer dönüşümün difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. BaCO_3 için bulunan E_A değeri ise 53,6 kJoul/mol (12,7 kcal/mol) dür. Bu değerde BaCO_3 dönüşümün difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.11. SrCO_3 İçin Crank - Ginstling ve Brounstein Bağıtısı Yardımıyla k Değerlerinin Hesaplanması ($1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3} = k \cdot t$)

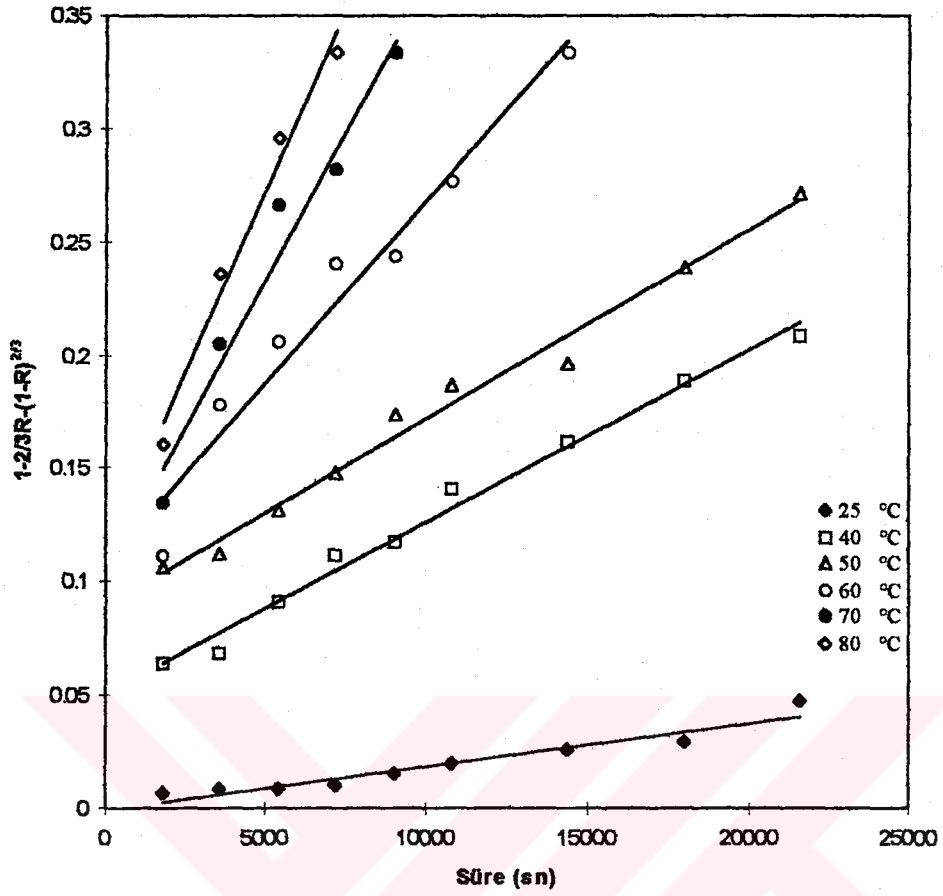
Süre (sn)	1 - 2/3 R - (1- R) ^{2/3} ve Sıcaklık (°C)					
-	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
1800	0,006696	0,064272	0,106409	0,111275	0,134536	0,161125
3600	0,008343	0,068582	0,112717	0,177962	0,204669	0,235737
5400	0,008908	0,090328	0,131591	0,205855	0,26646	0,295561
7200	0,01042	0,111064	0,147658	0,240256	0,281501	0,333333
9000	0,015606	0,117286	0,174012	0,243296	0,333333	0,333333
10800	0,019486	0,141084	0,18634	0,276839	0,333333	0,333333
14400	0,025773	0,161252	0,196001	0,333333	0,333333	0,333333
18000	0,029023	0,188149	0,238278	0,333333	0,333333	0,333333
21600	0,047439	0,208077	0,271042	0,333333	0,333333	0,333333

Eğimden Yola Çıkararak Hesaplanan k Değerlei

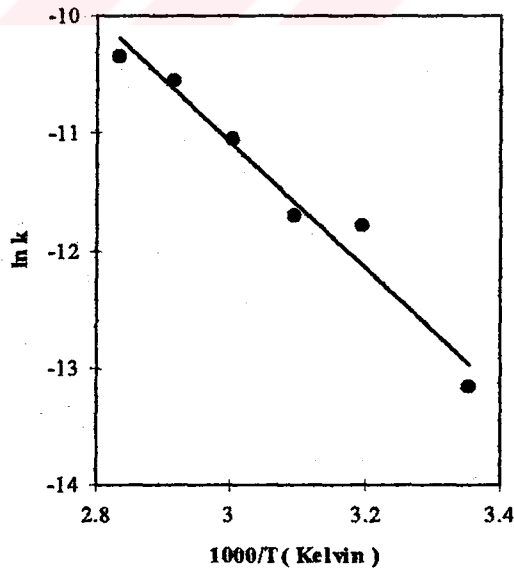
k (sn ⁻¹)	1.92 10 ⁻⁶	7.58 10 ⁻⁶	8.31 10 ⁻⁵	1.61 10 ⁻⁵	2.64 10 ⁻⁵	3.2 10 ⁻⁵
------------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	----------------------

Tablo 6.12 Aktivasyon Enerjisini Hesaplamak İçin Gerekli Olan Veriler

Sıcaklık (kelvin)	1000/ T	Eğim k (sn ⁻¹)	ln k
298	3,355705	1.92 10 ⁻⁶	- 13,165
313	3,194888	7.58 10 ⁻⁶	- 11,79
323	3,095975	8.31 10 ⁻⁵	- 11,6979
333	3,003003	1.61 10 ⁻⁵	- 11,0391
343	2,915452	2.64 10 ⁻⁵	- 10,5438
353	2,832861	3.2 10 ⁻⁵	- 10,349



Şekil 6.11. Sıcaklığa Bağlı Olarak Reaksiyon Hız Sabitinde Meydana Gelen Değişim



Şekil 6.12. Aktivasyon Enerji Diyagramı

Tablo 6.13. BaCO₃ İçin Crank - Ginstling ve Brounstein Bağıntısı Yardımıyla k Değerlerinin Hesaplanması ($1 - 2/3 R - (1 - R)^{2/3} = k \cdot t$)

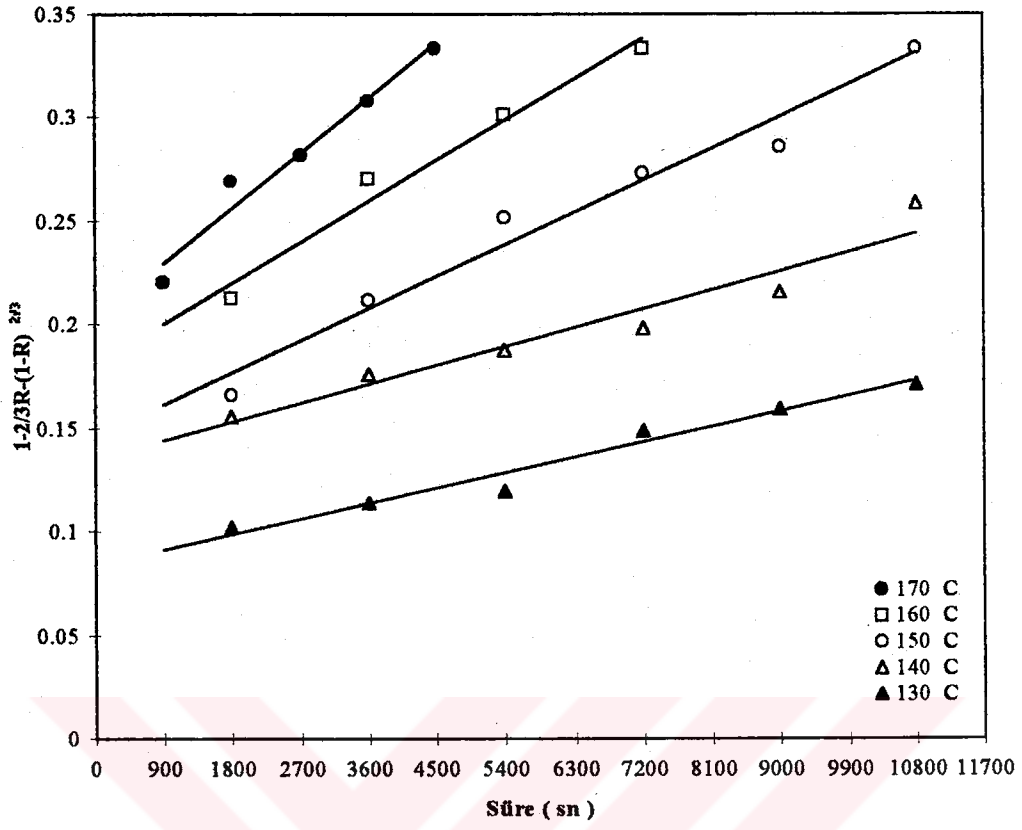
Süre (sn)	1 - 2/3 R - (1 - R) ^{2/3} ve Sıcaklık (°C)				
-	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C
900	-	-	-	-	0,220591
1800	0,101633	0,155696	0,166002	0,212455	0,268974
2700	-	-	-	-	0,281903
3600	0,113573	0,176007	0,212358	0,270001	0,308408
4500	-	-	-	-	0,333333
5400	0,119849	0,187595	0,251888	0,301126	0,333333
7200	0,148635	0,198132	0,273525	0,333333	0,333333
9000	0,159666	0,214402	0,28628	0,333333	0,333333
10800	0,171492	0,258125	0,333333	0,333333	0,333333

Eğimden Yola Çıkararak Hesaplanan k Değerlei

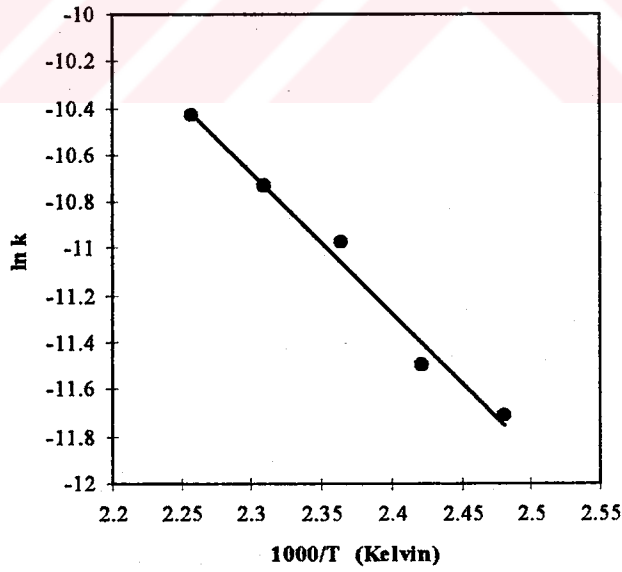
k (sn ⁻¹)	8.2 10 ⁻⁶	1.02 10 ⁻⁶	1.71 10 ⁻⁵	2.19 10 ⁻⁵	2.94 10 ⁻⁵
------------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Tablo 6.14. Aktivasyon Enerjisini Hesaplamak İçin Gerekli Olan Veriler

Sıcaklık (kelvin)	1000/ T	Eğim k (sn ⁻¹)	ln k
403	2,48139	8.2 10 ⁻⁶	- 11,7118
413	2,421308	1.02 10 ⁻⁶	- 11,4958
423	2,364066	1.71 10 ⁻⁵	- 10,9739
433	2,309469	2.19 10 ⁻⁵	- 10,7301
443	2,257336	2.94 10 ⁻⁵	- 10,4333



Şekil 6.13. Sıcaklığa Bağlı Olarak Reaksiyon Hız Sabitinde Meydana Gelen Değişim



Şekil 6.14. Aktivasyon Enerji Diyagramı

BÖLÜM 7 .DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

7.1.Numune Yapısının İrdelenmesi

Stronsiyum karbonat üretimi için kullanılan sölestin konsantresinin kimyasal analizi Tablo 5.1.de ve baryum karbonat üretimi için kullanılan barit konsantresi kimyasal analizi ise Tablo5.3. de verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi her iki konsantrede Ca, Mg ve Fe bileşikleri içermektedir. Bu elementlerin ürünün safiyetini ve özelliklerini olumsuz yönde etkileyeceği daha önce yapılan araştırmalarla ispatlanmıştır. Bu nedenle yapılan çalışmalarda konsantredeki bu elementlerin bileşiklerini uzaklaştırmak amacıyla HCl ve H₂SO₄ kullanılarak ön saflaştırma işlemleri uygulanmıştır. Bu çalışmalar sonucu bu elementler ppm seviyesine uzaklaştırılmıştır.

7.2. Tane Boyutunun Etkisinin İrdelenmesi

Her iki grup deney içinde tane boyutunun etkisi atmosferik şartlarda incelenmiştir. Sölestinin atmosferik koşullarda stronsiyum karbonata dönüşümü mümkün olduğundan - 200 + 270 mesh aralığında, stokiyometrik miktarın (577,3 gr Na₂ CO₃ /kg sölestin) 5 katı Na₂CO₃ ile 40 °C 'de, 360 dakika da % 100 'lük dönüşüm verimine ulaşılmıştır. 100 meshin altındaki tane aralığında 4 saatlik liç süresinden sonra dönüşüm verimleri birbirine yakındır.

Baryum karbonat üretimi için yapılan deneylerde atmosferik koşullarda dönüşüm sağlanamamış , fakat tane boyutunu etkisi anlaşılmıştır. Buna göre 100 meshin altındaki numunelerde tane boyutundaki değişimin baryum karbonat dönüşümüne etkisi birbirine yakındır. Atmosferik koşullardaki eniyi sonuç 80 ° C 'de stokiyometrik miktarın (454 gr Na₂ CO₃ /kg barit gr) 5 katı Na₂CO₃ kullanılması durumunda 420 dakika da, - 200 + 270 meş tane aralığında % 44,66 lık bir dönüşüm verimi elde edilmiştir.

Tane boyutunun küçülmesi ile liç veriminin yükselmesinin nedeni difüzyon tabakasının incelmesinin bir sonucudur.

Tane boyutun küçülmesi ile spesifik yüzey alanı artmakta ve iyice küçülen konsantre tanecikleri hızla reaksiyona girip liç verimlerini artırmıştır.

7.3.Karbonat Miktarının Etkisinin İrdelenmesi

Stronsiyum karbonat üretimi için 40°C 'de $-100 + 150$ mesh tane aralığında, 360 dakikalık bir sürede stokiometrik miktarda ($577,3 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg sölestin}$) yapılan çalışmada dönüşüm verimi $\% 83,22$ 'de kalırken, aynı şartlarda stokiometrik miktarın 6 katı ile yapılan çalışmalarda 300 dakika sonunda dönüşüm verimi $\% 100$ 'e ulaşmıştır. Stokiometrik miktarın ($577,3 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg sölestin}$) 7 katı ile çalışıldığında ise verim düşmektedir. Bunun nedeni aşırı Na_2CO_3 'ın oluşan Na_2SO_4 'ın çökmesini teşvik etmesi ve cevherin Na_2SO_4 ile sarılmasıdır.

Baryum karbonat üretimi için yapılan deneylerde ise 60 dakika da 170°C 'de $-200 + 270$ mesh tane aralığında stokiometrik miktar ($454 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg barit}$) dönüşüm için yeterli olmamakta ve $\% 43,06$ da kalmaktadır. Aynı şartlarda stokiometrik miktarın ($454 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg barit}$) 3 katı ile çalışıldığında dönüşüm verimi $\% 83,28$ e çıkmakta 6 katı ile yapılan çalışmada ise $\% 100$ 'lük verime ulaşılmıştır. Stokiometrik miktarın ($454 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg barit}$) 5 katından sonraki artışlarda dönüşüm veriminin düşme tehlikesi vardır.

7.4.Karıştırma Hızı Etkisinin İrdelenmesi

Atmosferik koşullarda stronsiyum karbonat üretimi için yapılan deneylerde 600 dev /dak karıştırma hızından sonraki artışlarda karıştırma hızının dönüşüme etkisi birbirine yakındır. 40 derecede stokiometrik miktarın ($577,3 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg sölestin}$) 5 katı Na_2CO_3 kullanıldığında 360 dakika da 1000 dev /dak karıştırma hızında $\% 94,14$ 'lük dönüşüm verimi elde edilmiştir.

Baryum karbonat üretimi için otoklavda yapılan deneylerde ise 170 °C de stokiyometrik miktarın (454 gr Na₂ CO₃ /kg barit) 5 katı ile çalışıldığında - 200 + 270 mesh tane aralığında 60 dakika sonunda 600 dev / dak 'lık karıştırma hızında % 95,4 , 800 dev /dak karıştırma hızında %99,53 ve 1000 dev/ dak karıştırma hızında %100'lük dönüşüm verimleri elde edilmiştir.

Sabit ve optimize edilmiş liç koşullarında karıştırma hızının en önemli etkisi difüzyon (Nerst) tabakasının incelmesidir. Bu durumda dönüşüm için gerekli olan şartlar sağlanmış olur.

7.5.Sıcaklık Etkisinin İrdelenmesi

Stronsiyum karbonat üretimi için yapılan deneylerde sıcaklığın artışı dönüşümü çok hızlı bir şekilde artırmaktadır. Oda sıcaklığında 360 dakika sonunda stokiyometrik miktarın 5 katı ile çalışıldığında dönüşüm % 55,65 de kalırken, 80 °C ilk yarım saatte dönüşüm % 86,65 'e çıkmaktadır. Liç sıcaklığındaki artışın liç süresini düşürmesi ve yüksek sıcaklıklarda ilk dakikalarda oluşması dönüşümün difüzyon kontrolü olduğunu göstermektedir.

Baryum karbonat üretimi için yapılan deneylerde sıcaklığın artışı liç süresinin kısılmasına neden olmuş ve 170 °C de stokiyometrik miktarın (454 gr Na₂ CO₃ /kg barit) 5 katı kullanıldığında, - 200 +270 mesh tane aralığında ilk 15 dakikada % 94.05 lik dönüşüm verimine ulaşılmıştır. 75 dakikada ise dönüşüm tamamlanmıştır. Stronsiyum karbonat üretiminde olduğu gibi baryum karbonat üretiminde de ilk dakikalardaki yüksek dönüşüm, difüzyon kontrollü bir reaksiyonu göstermektedir.

7.6.Çözünme Modelinin İrdelenmesi

Yeterli Na₂CO₃ ilavesi ile , liç sıcaklığı, liç süresi, karıştırma hızı ve tane boyutunun optimize edildiği deneylerde % SrCO₃ verimi - parametre ve % BaCO₃ verimi - parametre ilişkilerinin çizgisel değişimleri, tipik difüzyon kontrollü çözünmelerin olduğunu göstermektedir. Bu tür liç kinetiklerinde R, t ve çözünme hızı arasındaki ilişkiler ;

$$[1 - (1-R)^{1/3}]^2 = k \cdot t$$

Jander bağıntısı

$$1 - 2/3 R - (1-R)^{2/3} = k \cdot t$$

Brounshtein bağıntısı

$$[1 + (Z-1)R]^{2/3} + (Z-1)(1-R)^{2/3} = k \cdot t$$

Valensi bağıntısı

formülleriyle verilmektedir. Çözünmenin hangi modele uyduğu ise R nin k-t arasındaki ilişkisinin lineer olmasıyla anlaşılmaktadır [18].

Stronsiyum karbonat üretimi için yapılan deneylerde çıkan k-t değişimi Brounshtein modelinin çözünme modeli olduğunu göstermektedir. Şekil 6.12 'de $\ln k - 10^3/T$ değişiminde (Arrhenius değişimi) hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_A) 33,0 kJ/mol'dür.

Baryum karbonat üretimi yapılan deneylerde de çıkan k-t değişimi Brounshtein modelinin çözünme modeli olduğunu göstermektedir. Şekil 6.14'de $\ln k - 10^3/T$ değişiminde (Arrhenius değişimi) hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_A) 53,6 kJ/mol'dür.

7.7. Üretilen $SrCO_3$ ve $BaCO_3$ 'ün Özellikleri

Deneyler sonucunda istenilen spesifikasyonlarda (Tablo 2.6., Tablo 3.8.) $SrCO_3$ ve $BaCO_3$ üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 7.1. ve Tablo 7.2. de verilmiştir.

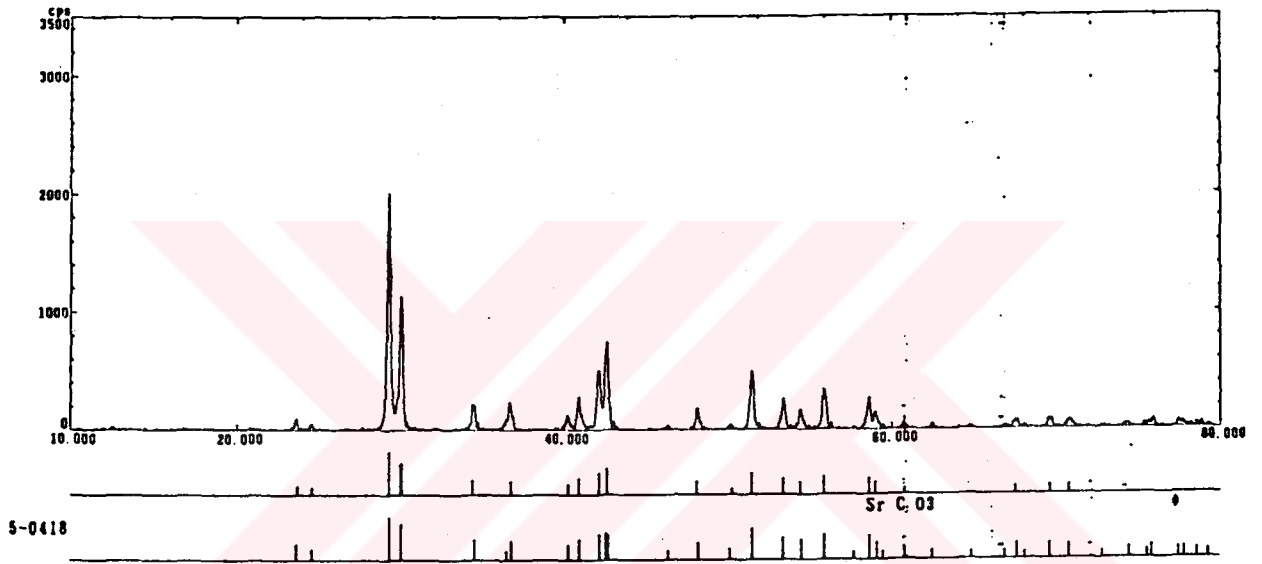
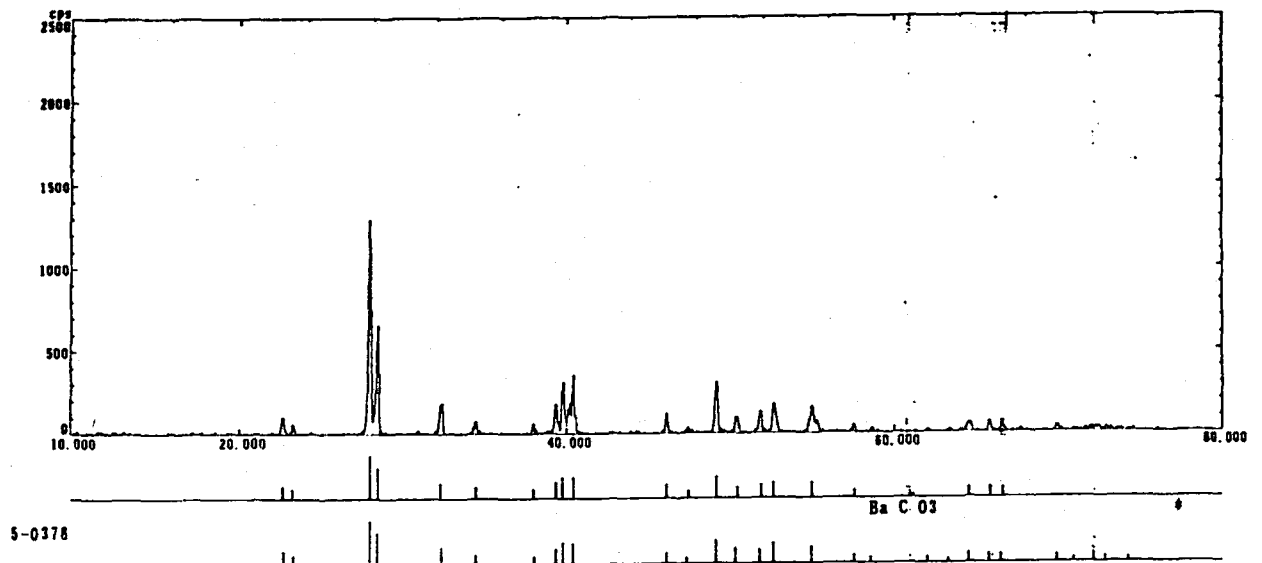
$SrCO_3$ ve $BaCO_3$ 'ün X- ışınları analizi ise Şekil 7.1 ve Şekil 7.2. de gösterilmiştir

Tablo 7.1. Üretilen $SrCO_3$ 'ün Spesifikasyonu

$SrCO_3$ [%]	98,7
$BaCO_3$ [%]	0,6
Kükürt [% SO_3]	0,2
Fe_2O_3 [ppm]	68
Hacim Ağırlığı kg/1000 cm ³	0,9
Tane Dağılımı < 45µm	99,5

Tablo 7.2. Üretilen BaCO₃'ın Spesifikasyonu

Baryumkarbonat(%)	98,79
Kükürt(%)	0,05
Stronsiyum (%)	0,54
Demir (%)	14 10 ⁻⁴
Hacim Ağırlığı (g/1000 cm ³)	550
Tane büyüklüğü (%< 5μ)	91

**Şekil 7.1. Üretilen SrCO₃ 'ın X-Işınları Analizi****Şekil 7.2. Üretilen BaCO₃'ın X-ışınları Analizi**

SONUÇLAR

1. Sivas Akkaya yöresindeki mevcut sölestin konsantreleri doğrudan doğruya soda liçiyle değerlendirilmesi, Kahramanmaraş Önsen' deki mevcut barit konsantrelerinin de basınçlı soda liçi ile değerlendirilmeleri mümkündür.
2. Sölestin konsantrelerini değerlendirmek için uygulanan soda liçinin optimal koşulları - 100 meshe öğütme, stokiyometrik miktarın ($577,3 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg}$ sölestin)5 katı ile 800 dev / dak karıştırma hızı, 70°C sıcaklık ve 150 dakikadır.
3. Barit konsantrelerini değerlendirmek için uygulanan soda - otoklav liçinin optimal koşulları ise - 200 meshe öğütme, stokiyometrik miktarın ($454 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg}$ barit) 5 katı ile 800 dev / dak karıştırma hızı, 170°C sıcaklık ve 7,8 atmosferlik basınç altında 60 dakikalık süredir.
4. Sölestin ve barit konsantrelerinde bulunan Ca, Mg, Al ve Fe bileşiklerinin ürün kalitesi bazında olumsuz etkisi mevcuttur. Ön saflastırma işlemi için bunların uzaklaştırılması gerekmektedir. Her iki konsantre içinde ön saflaştırmanın optimal koşulları ; Ca ,Mg ve Fe uzaklaştırmak için 70°C , 1/5 katı -sıvı oranında , hacimce % 10 HCl de 30 dakikalık liçi, Fe ve Al uzaklaştırmak içinde 70°C 1/5 katı -sıvı oranında , hacimce % 10 H_2SO_4 de 30 dakikalık liç süresidir.
5. Her iki konsantreye uygulanan liç işleminden sonra katı ürünlerdeki sodyumu uzaklaştırmak için katıyı sıcak suyla üç kez yıkamak gerekmektedir.
6. Optimal liç koşullarında değişik sıcaklık ve süreler için her iki konsantre içinde hesaplanan reaksiyon hızlarının zamana göre değişimi “ Shrinking Core “ difüzyon modeline uymaktadır. Sölestin ve baritin çözünme hızının, liç reaktifinin çekirdeğe ve liç ürününün çekirdekten çözeltiye geçiş hızıyla (difüzyonuyla kontrol edilmektedir.) Sölestinin liçinde bu modele uygun olarak ölçülen $33,0 \text{ kJoul/mol}$ mertebesindeki

aktivasyon enerjisi ve barit için 53,6 kJ/mol deęerinde olan aktivasyon enerjisi difüzyon kontrollü bir reaksiyonu işaret etmektedir.

7. Baryum karbonat üretiminde ürünün saflığını olumsuz yönde etkileyen ve problem yaratan stronsiyum sülfatın uzaklaştırılması için yeni bir yol denenmiş ve başarılı olunmuştur. Buna göre baryum karbonat dönüşümün gerçekleşmediğı 50 °C deki soda liçi sayesinde konsantredeki stronsiyum sülfat stronsiyum karbonata dönüşecektir. $\text{BaSO}_4 + \text{SrCO}_3$ dan oluşan katıyı HCl ile işleme sokunca SrCO_3 , SrCl_2 olarak çözeltiye geçer ve baryumsülfattan uzaklaştırılmış olur.

8. Sölestinden stronsiyum karbonat üretiminde atmosferik koşullarda dönüşümü gerçekleşmeyen baryum sülfatı uzaklaştırmak için katı ürün HCl ile işleme sokulur , çözeltideki SrCl_2 ikinci kez karbonatlanarak yüksek safiyette SrCO_3 elde edilir.

ÖNERİLER

1. Sivas - Akkaya yöresin deki sölestin konsantrelerinden soda liçiyile SrCO_3 dönüşümünün sağlanması indirgeme yöntemine göre çok daha fazla ekonomiktir. Bu nedenle Sivas- Akkaya yöresi konsantrelerinin soda liçiyile değerlendirilmesi gerekir
2. Kahramanmaraş Önsen deki barit konsantrelerinden soda - otoklav liçiyile BaCO_3 dönüşümünün sağlanması indirgeme yöntemine göre ekonomiktir. Bu nedenle Kahramanmaraş Önsen konsantrelerinin soda - otoklav liçiyile değerlendirilmesi gerekir.
3. Sivas - Akkaya yöresi ve Kahramanmaraş Önsen konsantreleri yüksek kalitededir. Bu konsantreleri yurt dışına satılması ülke ekonomisi açısından kazançlı bir yatırım değildir.
4. Türkiye sölestin pazarında SrSO_4 ihracatçısı durumundadır. Zenginleştirilmiş sölestinin tonu ortalama 80 - 85 \$ (FOB) iken stronsiyum karbonatın (SrCO_3) 'ın tonu 750 \$ (CIF) dir. Cevheri hammadde olarak satmak kayıplara yol açmaktadır.
5. Teknoloji geliştikçe ve birbirinin yerini alabilecek materyaller için araştırmalar ilerledikçe, oldukça geniş rezervleri bulunan sölestin ve barit ayrı bir öneme sahip olacaktır. Ülkemizdeki 20 milyon ton rezervlik barit ve 2,5 milyon ton rezervlik sölestinin iyi değerlendirilmesi gerekmektedir.
6. Deneylerde kullanılan Na_2CO_3 'ın çamaşır sodası ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) yakılması ile eldesi ekonomik bir yöntemdir.

KAYNAKLAR

- [1] ULLMANS, Encyklopädie, Band 22 ,4. Auflage S. 287-291 (1982)
- [2] DAŞ, R. , “Stronsiyum Üretimi ve Alaşımlandırma Tekniği”, Kimya - Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü Lisans Tezi (1986).
- [3] T.C.BAŞBAKANLIK DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI MÜSTEŞARLIĞI, “Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Yedinci 5 Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Raporu” Ankara (1995)
- [4] ERKALFA, H. , KALAFATOĞLU, E. , TOZUN, R. , ÖZKAN, O. , “Ferrit Malzemelerinde Kullanılan $BaCO_3$, $SrCO_3$ ve $MnCO_3$ 'ın Yerli Hammadelerden Üretim Yöntemleri”, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü (1981).
- [5] FERRELL, John. E. , “Strontium A Chapter From Mineral Facts and Problems”, United States Department of the Interior Edition (1985).
- [6] KIRK-OTHMER, Encyclopædia of Chemical Technology 2nd Edition Vol. 19 pp. 49 -53 (1969)
- [7] ULLMANS, Encyklopädie, Band 8 ,3. Auflage S. 301-311 (1965)
- [8] TÜRKİYE SİNAİ VE KALKINMA BANKASI, “ Stronsiyum” Özel Broşür
- [9] IWAI, M. , TOGURI, J. M. , “ The Leaching Of Celestite in Sodium Carbonate Solution” Hydrometallurgy, 22 (1989).
- [10] ULLMANS, Encyklopädie, Band 8 ,4. Auflage S. 301-311 (1974)
- [11] PAWLEK, F. , “Metallhüttenkunde” Walter DE Gruyter, Berlin, New York s. 431 (1982).
- [12] AMPIAN, S. A. , “Barite A Chapter From Mineral Facts and Problems”, United States Department of the Interior Edition (1985).
- [13] DESİYAB , “ Barit Sektör Araştırması”, APG SA /1 (1984).
- [14] TOZAR, E. , “ Uludağ Düşük Tenörlü Şelit Konsantrelerinin Soda - Otoklav Yöntemi İle Değerlendirilmesi”, Kimya - Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü Üretim Programı Yüksek Lisans Tezi Haziran (1994).

- [15] JACKSON, E. , “ Hydrometallurgical Extraction And Reclamation”,
Department of Metals and Materials Engineering England
(1986).
- [16] SOHN, H. Y. , WADSWORTH, H. E. ; “ Rate Processes of Extractive
Metallurgy”, University of Utah Salt Lake City , UTAH.
- [17] ROBERT, C. , WEAST, PH. D., MENIN, J. , ASTLE PH. D. , WILLIAM, H.,
BEYER, PH. D.,
“ CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 64 th Edition
Florida , (1983- 1984).
- [18] HABASHI, Fathi ., “Principles of Extractive Metallurgy”, Volume 1 General
Principles Gordon and Breach New York, London (1969).



ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Kalkandere’de doğmuştur. İlk ve orta öğrenimi Üsküdar’da tamamlamıştır. 1993 yılında İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Müh. Ana Bölüm Dalı Üretim Metalurjisi Kısmen Almanca Programında yüksek lisans öğrenimi devam etmektedir.

