

## KROMİT KONSANTRASYON TESİSİ ARTIKLARINDAN MAGNEZYUM SÜLFAT (MgSO<sub>4</sub>) SENTEZİ

### MAGNESIUM SULPHATE (MgSO<sub>4</sub>) SYNTHESIS FROM CHROMITE CONCENTRATION PLANT TAILINGS

Soner TOP\*

Mehmet YILDIRIM\*\*

#### ÖZET

Bu çalışmada, kromit artığının liç çözeltisinden magnezyum sülfat (MgSO<sub>4</sub>) sentezlenmesi araştırılmıştır. Öğütmenin ardından, tek aşamalı yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma ile kromitin (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %62,18'i, demir oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) %20,13'ü ve mangan oksit (MnO) içeriğinin ise %62,88'i uzaklaştırılmıştır. Manyetik olmayan kısımdaki magnezyumu kazanmak amacıyla, sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile liç işlemleri gerçekleştirilmiş ve katı/sıvı ayrımı ile liç çözeltisi, çözünmeyen katı kısımdan ayrılmıştır. Optimum liç koşullarında yan ürün olarak katı fazda %95,75 SiO<sub>2</sub> tenörüne sahip amorf kuvarsın elde edildiği kimyasal analiz ve XRD analizi sonuçlarından saptanmıştır. Liç çözeltisinin pH'ı magnezyum hidroksit (Mg(OH)<sub>2</sub>) ile artırılarak magnezyum dışında liç çözeltisine geçen safsızlıklar çöktürülmüş ve saflaştırılmış magnezyum sülfat çözeltisi katı/sıvı ayrımı ile kazanılmıştır. XRF ve XRD analizleri ışığında, 90-100 °C'de kontrollü ısıtma ile saflaştırılmış magnezyum sülfat çözeltisinden epsomit mineralinin (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) sentezlendiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Magnezyum Sülfat, Saflaştırılmış Magnezyum Sülfat Çözeltisi, Amorf Kuvars, Manyetik Ayırma.

#### ABSTRACT

In this study, magnesium sulphate (MgSO<sub>4</sub>) synthesis from the leach solution of chromite tailings was researched. After grinding, 62,18% of the chromite (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 20,13% of the iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and 62,88% of the manganese oxide (MnO) were removed by single-stage high intensity wet magnetic separation. In order to extract magnesium content in non-magnetic phase, tailings were leached with sulphuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and the leach solution were separated from the residuals which cannot dissolve by filtration. It was detected that solid phase obtained as by-product at optimum conditions was amorphous quartz with 95,75% SiO<sub>2</sub> grade by chemical and XRD analyses. The impurities passing through to the leach solution were precipitated by upgrading the solution pH with magnesium hydroxide (Mg(OH)<sub>2</sub>) and purified magnesium sulphate solution was obtained by solid/liquid separation. In the light of XRF and XRD analyses, it was determined that mineral epsomite (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) was synthesized from the purified magnesium sulphate solution by controlled heating at 90-100 °C.

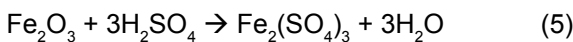
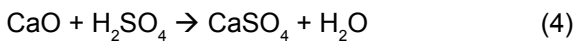
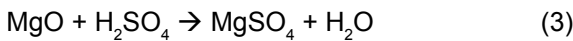
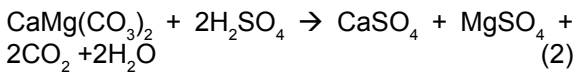
**Key Words:** Magnesium Sulphate, Purified Magnesium Sulphate Solution, Amorphous Quartz, Magnetic Separation.

\* Arş. Gör., Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ADANA, sonficyus@gmail.com

\*\* Prof. Dr., Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ADANA

## GİRİŞ

Magnezyum sülfat, tarım, sağlık ve malzeme endüstrisinin ana hammaddelerinden birisidir (Zengin vd, 2009; Neilsen and Neilsen, 2011; Abdelnabi vd, 2012; Hidjan ve Soegijono, 2012; Dijk vd, 2013). Magnezyum sülfatın en ekonomik üretim yöntemi, manyezit mineralinin ( $MgCO_3$ ) sülfürik asit ile reaksiyonu sonucudur. Dolomit ( $CaMg(CO_3)_2$ ), serpantin ( $Mg_3OH_4Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$ ) ve talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) gibi diğer magnezyum kaynağı minerallerden magnezyumun kazanımı, özütleme (liç) işlemi ile elde edilen çözeltiden sağlanmaktadır. 1 nolu eşitlikte manyezit, 2 nolu eşitlikte dolomit; 3, 4, 5, ve 6 nolu eşitliklerde ise magnezyum kaynağı olabilecek diğer cevherlerde sülfürik asit ile liç işlemi sırasında oluşan başlıca kimyasal reaksiyonlar görülmektedir.



Tüm proseslerde özütleme işleminden sonra elde edilen çözeltide istenmeyen demir, kalsiyum, mangan, alüminyum gibi elementlerin uzaklaştırılması için pH ayarlaması yapılmakta ve çözeltiler saflaştırıldıktan sonra kristalizasyon işlemine uygun hale gelmektedir (Macintire, 1940; Brandenburg, 1943; Ballou ve Hanssen, 2000; Rashad ve Baioumy, 2005; Yıldırım ve Akarsu, 2010; Abou El-Leef vd, 2012).

Serpantin mineralleri;  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  ana çekirdeğine bağlı olarak benzer kompozisyonlarda bulunmakta olup, içerdiği Mg, Fe ve Al oranlarına göre lizardit, krizotil ve antigorit minerallerini kapsamaktadır (Dietrich and Skinner, 1979). Kromit zenginleştirme tesislerinin temel artık içeriği olan serpantin minerallerinden de magnezyum elde edilebilmektedir. Serpantin minerallerinden magnezyum elde edilirken; kromit, manganit gibi safsızlıklar gravite veya manyetik ayırma gibi fiziksel ayırım yöntemleriyle uzaklaştırılarak liç işlemi öncesi magnezyum içeriği artırılır. Bu işlemlerle elde edilebilecek kromit minerali, tesislerde yeniden değerlendirilebilecek tenörlere ulaşabilmektedir. Bu şekilde, fiziksel ayırımı takiben gerçekleştirilen liç aşamasında çözeltiye geçen ve uzaklaştırılması gereken safsızlıkların miktarları

da azaltılmaktadır. Liç aşamasında çözeltiye geçen başlıca safsızlıklar olan Fe, Cr, Mn, Al ve Ni iyonları Mg ve Ca iyonlarına kıyasla daha düşük pH'larda metal hidroksitler şeklinde çökelmekte ve katı/sıvı ayrımı ile magnezyumca zengin liç çözeltisinden uzaklaştırılmaktadır (Ballou ve Hanssen, 2000; Güney vd, 2001).

Liç işlemi sonucu elde edilen katının büyük çoğunluğu amorf kuvarstan oluşmaktadır. Safılığı %95'in üzerinde olan sentetik amorf silika ( $SiO_2$ ) çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Sentetik amorf kuvars başlıca kauçuklarda, araç lastiklerinde ve çeşitli kompozitlerde, dolgu malzemesi ve güçlendirici olarak kullanım alanı bulmaktadır (Demyanova vd, 2009; Rimkevich vd, 2012; Top, 2014). Silisyum, 1958'de uzay endüstrisindeki uygulamalardan bu yana güneş enerjisinden elektrik üretimini kapsayan fotovoltaik (PV) endüstrisinde temel malzeme olmuştur. PV levha üretiminde safsızlıkların ppb (milyarda bir) mertebesinde olması gerektiğinden,  $SiO_2$  içeren hammaddeler elektrik ark fırınlarına ve oradan metalurjik tenördeki silikonu gaz veya sıvı kimyasala (triklorosilan, silan vb.) dönüştüren saflaştırma ve gaz fazında indirgeme için çoklu distilasyon ünitelerine beslenir. Bu proseslerdeki temel sorun B (Bor) ve P (Fosfor) içeriğidir (Khattak vd, 2001; Xakalashve ve Tangstad, 2011).

Bu çalışmada, Adana/Aladağ kromit konsantrasyon tesisi artıklarından magnezyum sülfat kazanımı araştırılmıştır. Adana'daki önemli metalik madenlerden biri olan krom cevherleşmeleri Aladağ ilçesinde yoğunlaşmaktadır. Aladağ-Kızılyüksek ve Yataardıç krom yatağında %5,37  $Cr_2O_3$  tenörlü 198.000.000 ton rezerv bulunmaktadır. Yörede, düşük tenörlü yüksek rezervlere sahip cevherleri işlemek için özel sektörden tesisler kurulmuş ve sayıları günden güne artmaktadır (MTA, 2013). Bölgedeki kromit zenginleştirme tesislerinin 2004-2010 yılları arasındaki miktarları Çizelge 1'de verilmiştir. Artık miktarlarının her yıl arttığı görülmekte olup, son yıllarda çoğu şirketin tesis kapasitesini artırdığı ve birkaç yeni şirketin de bölgede faaliyetlere başladığı bilinmektedir. Şekil 1'de bölgenin en büyük kromit hazırlama tesisine sahip kuruluşunun sahip olduğu 2 şirketin son 10 yıla ait artık miktarları görülmektedir. Ortaya çıkan devasa artık miktarları göz önüne alındığında, boyutu küçültülmüş ve magnezyumca zengin böyle bir kaynağın değerlendirilmesi gerekliliği daha iyi anlaşılmaktadır.

## 1. MATERYAL ve YÖNTEM

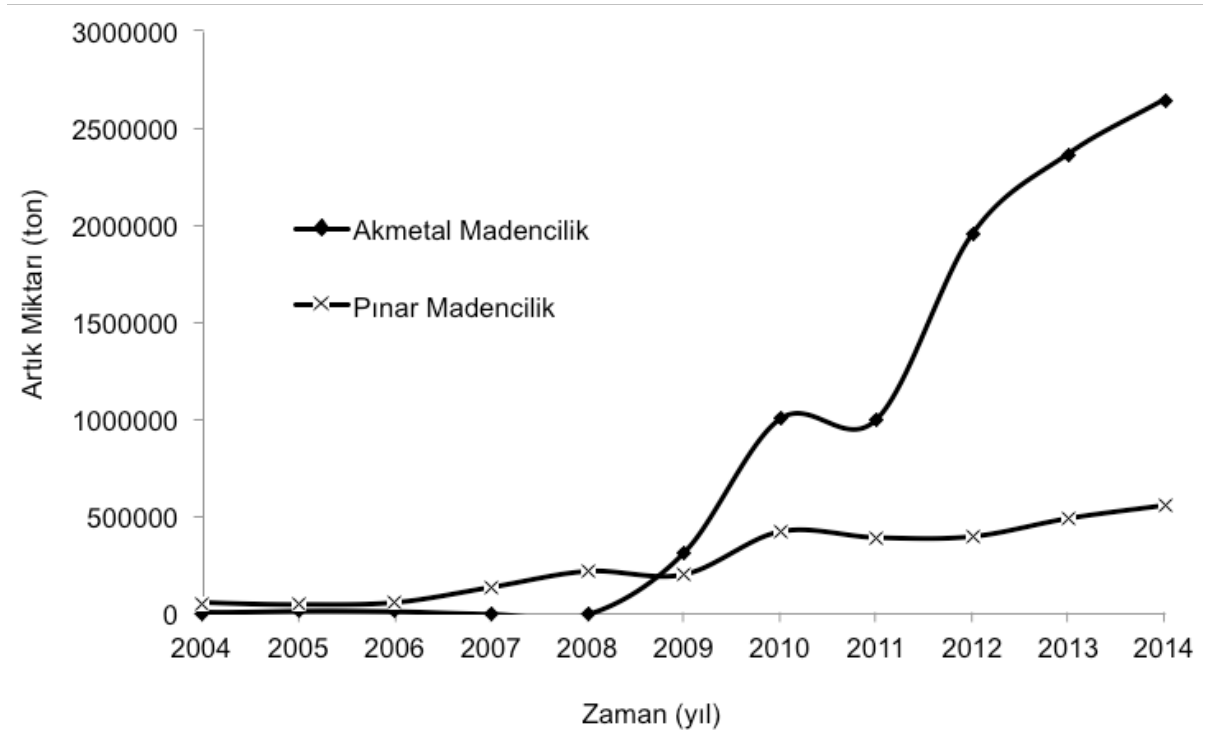
Adana'nın Aladağ İlçesi'ndeki kromit cevheri hazırlama tesislerinin en eskisi olan Pınar Madencilik Turizm A. Ş. ve şu anda en fazla kromit üretimi; dolayısıyla da en fazla kromit konsantrasyon tesisi artığı üreticisi olan Akmetal Madencilik Tic. Ltd. Şti.'ne ait artık sahaları numune alımı için uygun kaynak olarak belirlenmiştir. İri boyuttaki numune artık yığınlarından 1'er metre aralıklarla

yığının üst, yan yüzey ve eteklerinden alınarak biriktirilmiştir.

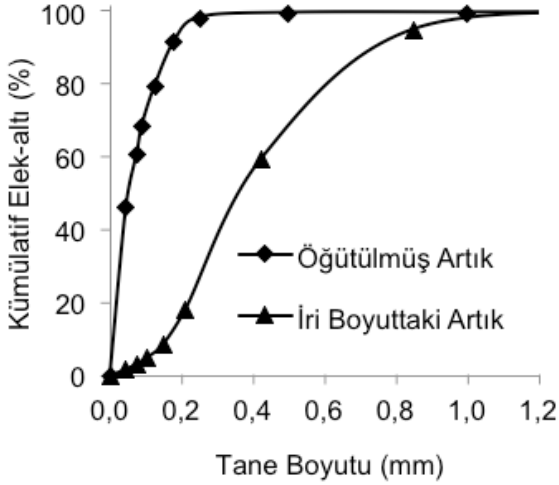
Numune azaltmanın ardından, iri boyuttaki artıklar; 500 g numune ve 11 kg çelik bilyadan oluşan öğütme ortamı kullanılarak, 72 dev/dk dönüş hızında ve 20 dakika boyunca kuru olarak öğütülmüş ve deneylerde kullanılmıştır. Öğütmeden önceki ve sonraki malzeme boyut dağılımı Şekil 2'de görülmektedir.

Çizelge 1. 2004-2010 Yılları Arası Aladağ'daki Kromit Konsantrasyon Tesislerinin Artık Miktarları (MİGEM, 2011).

Şirket İsmi	Yıllara Göre Artık Miktarı (ton)						
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Akmetal	7103	20770	17923	4448	2632	320692	1008000
Pınar	58103	51390	62014	140841	222613	206442	426600
ÇVK	-	-	-	-	-	-	120000
Mikro	72005	57907	131196	87501	130855	114161	125502
Dedeman	1496	26725	4166	40189	82991	97793	62425
Çeltik	25223	11170	1290	4839	26669	9909	24054
Kartopu	4656	2585	893	46932	35830	-	-
Toplam	168586	170547	217482	324750	501590	748997	1766581



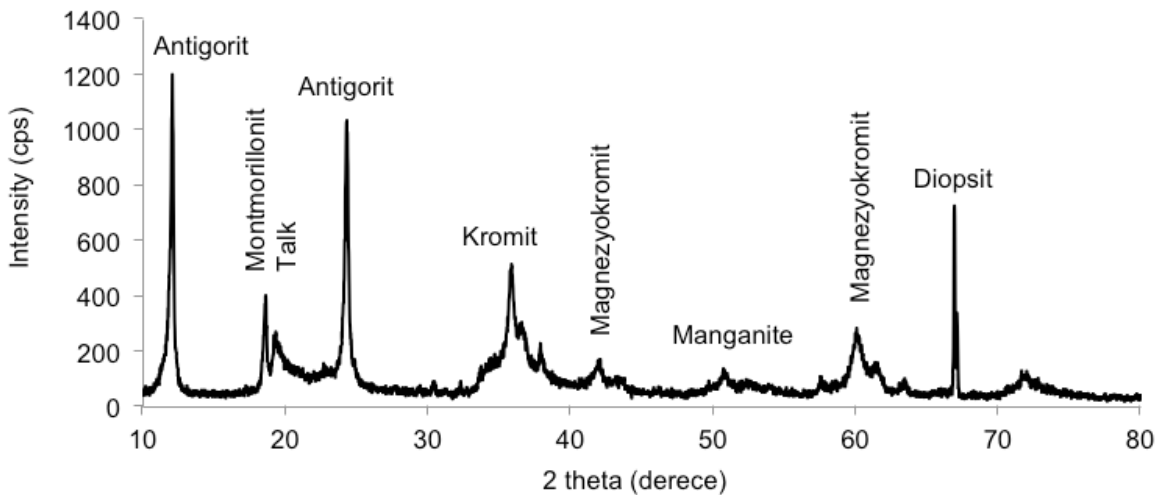
Şekil 1. Aladağ Bölgesi'nin En Önemli Kromit Üreticilerinin Son 10 Yıldaki Artık Miktarı.



Şekil 2. İri Artığın Öğütme Öncesi ve Sonrası Tane Boyut Dağılımı.

Kimyasal analiz sonucu belirlenen içerikler ve kızdırma kaybı değeri Çizelge 2'de gösterilmektedir. Bron vd (1967), serpantinleri zayıf, orta ve kuvvetli şekilde serpantinleşmiş olarak gruplamıştır. Bu sınıflamada kuvvetli serpantinleşmiş kayaların kızdırma kaybının %15 değerinin üstünde olduğu belirtilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan artıkların kızdırma kaybı değerine bakıldığında, artıkların kuvvetli derecede serpantinleşmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Rigaku Minflex II marka X-Ray difraktometre cihazı ile yapılan XRD analizi sonucunda iri artıkların antigorit ( $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), kromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), magnezyokromit ( $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ), diopsit ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), montmorillonit ( $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ), talk ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ve manganite ( $\text{MnO.OH}$ ) minerallerini içerdiği saptanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemenin XRD Patterni.

Çizelge 2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Artığın Kimyasal Analiz Sonuçları.

Bileşen	%
$\text{SiO}_2$	38,53
$\text{MgO}$	31,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10,03
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3,20
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,72
$\text{CaO}$	0,49
$\text{MnO}$	0,36
$\text{NiO}$	0,07
Kızdırma Kaybı	15,58

Boyut küçültmenin ardından yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı yardımıyla artıklardaki manyetik kromit, demir ve mangan içerikleri azaltılmıştır. Manyetik olmayan fraksiyon özütleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen liç çözeltisindeki safsızlıklar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ilavesi ile liç çözeltisinin pH'ı yükseltilerek katı halde çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Katı/sıvı ayırımının ardından saflaştırılmış magnezyum sülfat çözeltisinden kontrollü ısıtma ile magnezyum sülfat sentezlenmiştir (Şekil 4).

Manyetik ayırma işleminde L4-20 WHIMS Eriez yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı kullanılmıştır. Kimyasal analizler; EDTA yardımıyla damla titrasyon yöntemiyle veya Perkin Elmer PinAAcle 900 H marka atomik absorpsiyon

spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. XRF analizlerinde Minipal 4-Panalytical marka XRF cihazı kullanılmıştır. Tüm analizlerde analitik tenörde Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar marka kimyasallar ve saf su kullanılırken; deneylerde yine aynı kimyasallar ile Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ndeki musluk suyu kullanılmıştır. Tüm hesaplamalarda, musluk suyunda bulunan içerikler kimyasal analiz sonucu elde edilen değerlerden çıkarılmıştır. Böyle bir analiz yönteminin seçilmesinde, milyonlarca ton kromit konsantrasyon tesisi artığının endüstriyel ölçekte bir magnezyum kazanım tesisi yatırımıyla değerlendirildiğinde böyle bir endüstriyel ölçekteki tesiste saf su kullanılamayacak olması gerçeği göz önünde bulundurulmuştur.

Manyetik ayırma ve liç deneylerinin dizaynında OFAT (one-factor-at-a-time) analizi tercih edilmiştir. Bu yöntemde diğer faktörler (değişkenler) sabit tutulurken; test edilen faktör için bir başlangıç noktası belirlenmekte ve bu faktörün değeri alt veya üst seviyelere yükseltilmekte veya azaltılmaktadır (Montgomery, 2009; Frey ve Wang, 2012). Manyetik ayırma deneylerinde manyetik alan şiddeti; liç deneylerinde liç sıcaklığı ve süresi, farklı seviyelerde değiştirilerek optimum deney koşulları belirlenmiştir.

## 2. BULGULAR

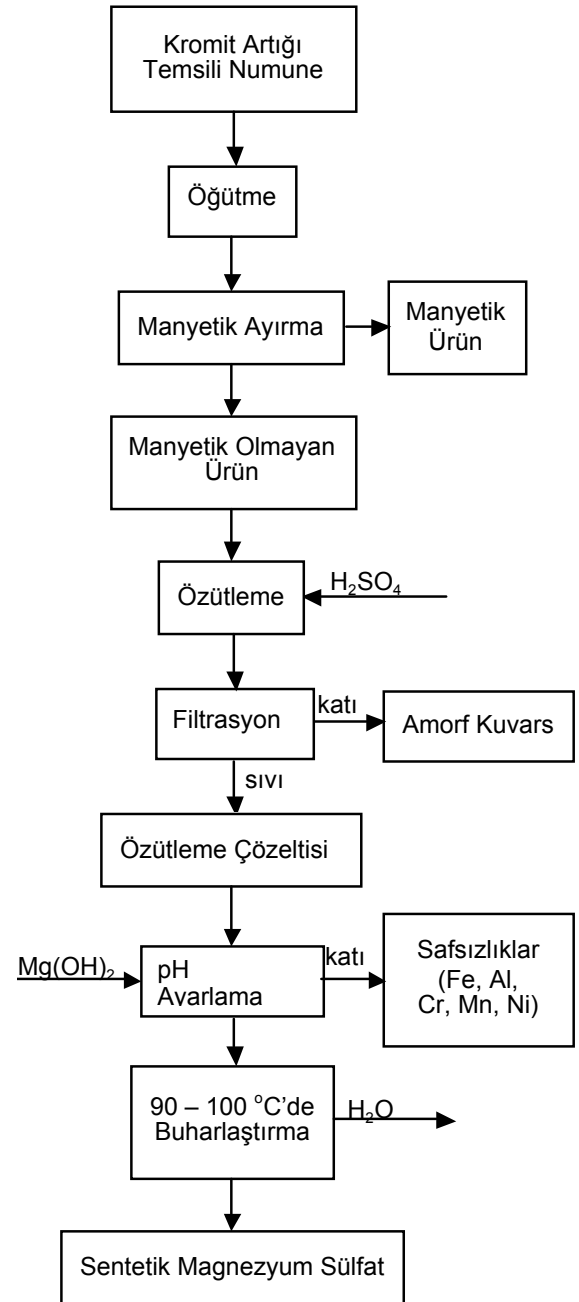
### 2.1. Manyetik Ayırma

Manyetik ayırma deneylerinde manyetik alan şiddetinin manyetik ayırma işlemine etkisi araştırılmıştır (Şekil 5). 10 dakika karıştırma süresi, %20 katı oranı ve 500 dev/dk karıştırma hızı sabit parametreler olarak belirlenmiştir. Belirlenen şartlarda pülp hazırlandıktan sonra yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıya beslenmiş; manyetik olan ve olmayan kısımlar kurutularak tartılmış ve analiz edilmiştir.

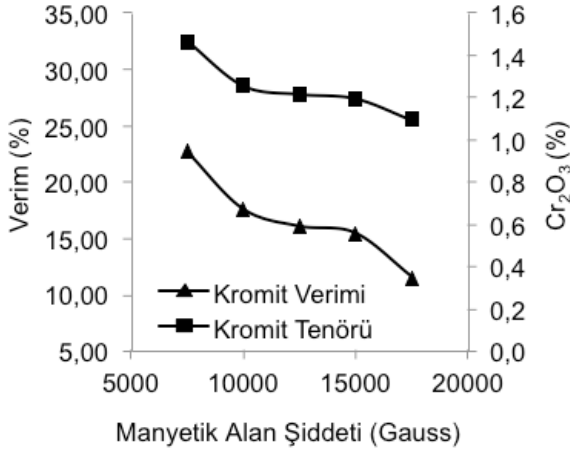
Liç işleminde manyetik olmayan kısım kullanılacağından manyetik olmayan fraksiyondaki manyetik alınganlığı yüksek içerikler ve özellikle de asidik çözeltilerde çözünmek için yüksek sıcaklık ve basınçlar gerektiren kromit içeriği değerlendirilmiştir. Manyetik alan şiddeti arttıkça manyetik olmayan fraksiyonun kromit verimi ve tenörü azalmış ve 10000 Gauss değerinin üstünde neredeyse sabit kalmıştır. Bu nedenle liç işleminde kullanılmak üzere 10000 Gauss manyetik alan şiddeti ile gerçekleştirilen manyetik ayırma

sonucu elde edilen manyetik olmayan malzeme biriktirilmiştir (Çizelge 3).

Kromit ve mangan içerikleri manyetik ayırma sonucu oldukça azaltılırken demir içeriğinde çok yüksek bir giderim gerçekleşmemiştir. Bunun nedeninin; demirin antigorit mineralinin  $(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$  kimyasal yapısında bulunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu alan şiddetinde manyetik ayırıcıya beslenen malzemenin ağırlıkça %54,63'ü manyetik olmayan kısımdan alınmıştır. Elde edilen manyetik kısımdaki  $Cr_2O_3$  tenörü ise %5,6 olmuştur.



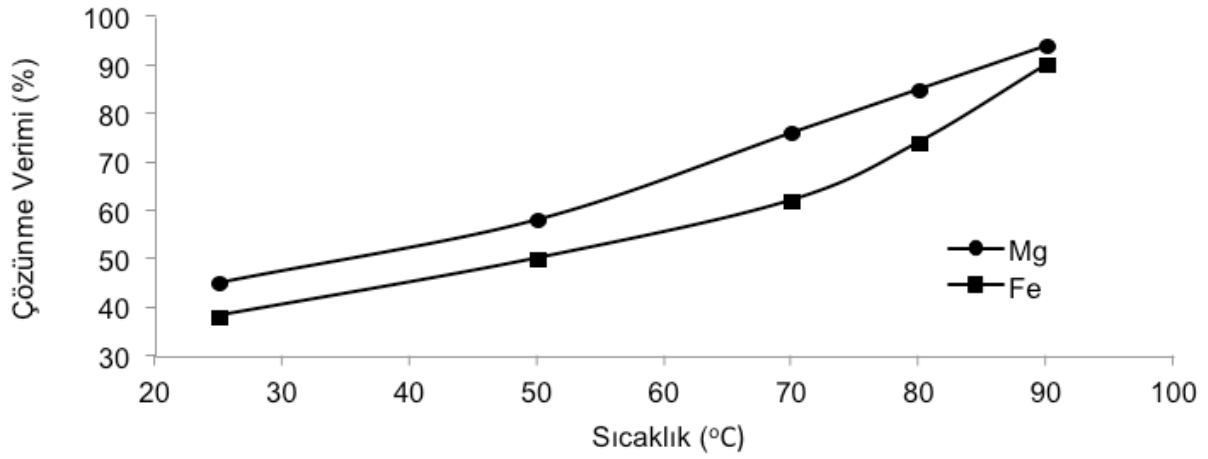
Şekil 4. Deneysel Çalışmanın Akım Şeması.



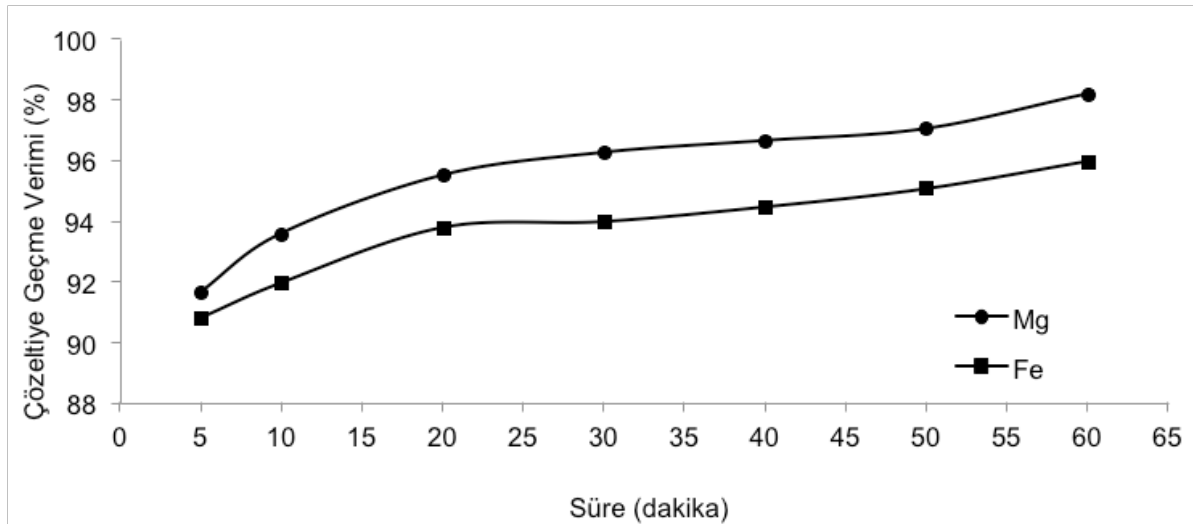
Şekil 5. Manyetik Alan Şiddetinin Manyetik Olmayan Fraksiyonun Kromit Tenörü ve Verimine Etkisi.

Çizelge 3. Manyetik Ayırma Sonucu Elde Edilen Manyetik Olmayan Fraksiyonun Kimyasal Analizi.

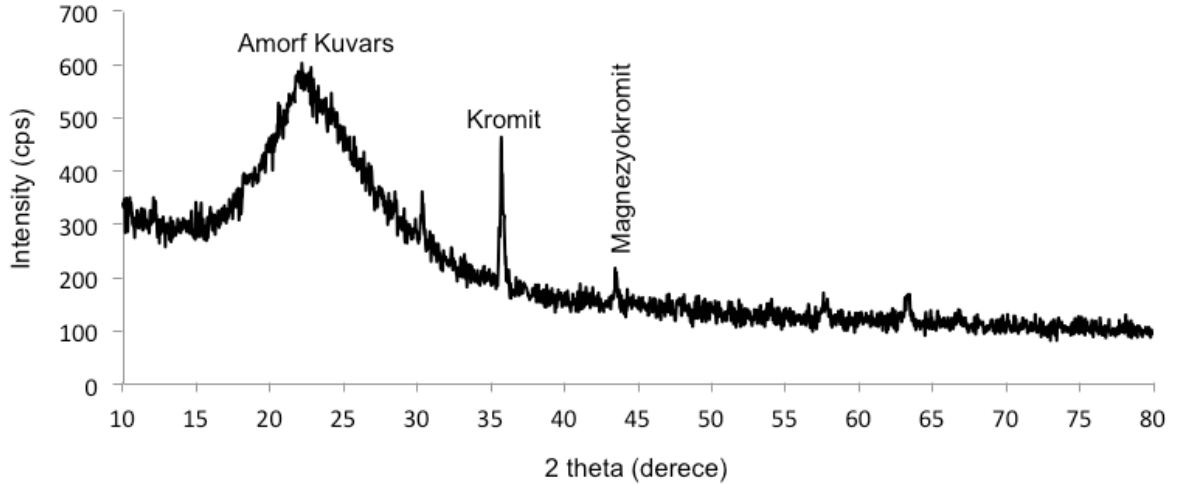
Bileşen	%
SiO <sub>2</sub>	40,30
MgO	33,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54
CaO	0,42
MnO	0,13
NiO	0,04
Kızdırma Kaybı	16,06



Şekil 6. Sıcaklığın Liç İşlemine Etkisi.



Şekil 7. Sürenin Liç İşlemine Etkisi.



Şekil 8. 40 Dakikalık Liç İşlemi Sonucu Elde Edilen Çözünmeyen Fraksiyonun XRD Patterni.

## 2.2. Liç

%10 katı oranı, 300 dev/dk karıştırma hızı, 7 Molar  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 10 dakika karıştırma süresi ve atmosferik basınç sabit parametreler olarak belirlenerek öncelikle sıcaklığın liç işlemine etkisi araştırılmış ve 90 °C sıcaklık uygun parametre olarak seçilmiştir (Şekil 6).

Sonrasında 7 molar  $H_2SO_4$ , %10 katı oranı, 300 dev/dk karıştırma hızı, atmosferik basınç ve 90 °C sıcaklık değerleri sabit tutulmuş ve farklı sürelerde  $H_2SO_4$  ile özütleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süre arttıkça magnezyum ve demirin çözeltiliye geçme verimlerinin arttığı, 20 dakikadan sonra çözeltiliye geçme verimlerindeki artışın oldukça azaldığı gözlenmiştir (Şekil 7). 40 dakikalık liç işlemi sonucu katı/sıvı ayırımından sonra elde edilen liç çözeltisi sonraki aşamada kullanılmak üzere ayrılmıştır. Katı kısmın XRD patterni, malzemenin büyük çoğunluğunun amorf kuvarstan oluştuğunu göstermektedir (Şekil 8). 2 theta=22,141 değerindeki yayılmış geniş pik değeri amorf kuvarsi temsil etmektedir (Zemnukhova vd, 2006; Javed vd., 2010). Katı/sıvı ayırımı sonrası elde edilen katının kimyasal analizi Çizelge 4'te görülmektedir.

Çizelge 4. Katı Liç Kalıntısının Kimyasal Analizi.

Bileşen	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	95,75	0,89	0,59	2,69	1,21

## 2.3. pH Ayarlaması ile Çöktürme

Liç çözeltisinin pH'ı yükseltilecek liç çözeltisine geçen safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır. Magnezyum ve kalsiyum iyonlarının yüksek pH'ta (pH 10-11) çöktüğü bilinmektedir (Harris

ve Peacey, 1992; Gladikova vd, 2008). Bu nedenle, çöktürmeden sonraki katı-sıvı ayırımı neticesinde elde edilecek çözeltilde kalsiyum ve magnezyum dışında safsızlıkların büyük çoğunluğunun giderilmiş olacağı öngörülmüştür. Liç çözeltisine katı  $Mg(OH)_2$  eklenmiş ve çözelti pH'ı sürekli kontrol edilmiştir. pH 8 değerinde katı-sıvı ayırımı gerçekleştirilmiş, elde edilen saflaştırılmış  $MgSO_4$  çözeltisinin magnezyum miktarı belirlenmiştir (Çizelge 5). pH'ı yükseltilecek çözeltilde magnezyum miktarı 3 kat artmış; demir, mangan ve krom gibi safsızlıklar ise çöktürülerek katı metal hidroksitler şeklinde çözeltiliden uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 5. pH 8'de Katı/Sıvı Ayırımından Sonra Elde Edilen Saflaştırılmış  $MgSO_4$  Çözeltisinin İçerikleri.

İçerik	Mg	Ca	Fe	Cr	Ni	Mn
mg/L	12570,00	90,00	-	-	1,82	5,40

## 2.4. Kristalizasyon

Saflaştırılmış  $MgSO_4$  çözeltisi 90-100 °C'de buharlaştırılmış ve katı formda kristalize  $MgSO_4$  elde edilmiştir. Yapılan XRF analizi sonucu elde edilen bu malzemenin içeriği Çizelge 6'da verilmektedir. Yarı kalitatif XRF analizinde, analiz yapılan örneğin molekül formülünde bağlı olarak bulunan su ( $H_2O$ ) ile C (Karbon) ve B (Bor) içerikleri görülememekte, diğer elementler, oksitleri şeklinde miktar olarak analiz edilebilmektedir. Literatürdeki pik değerleri ile sentezlenen malzemenin Şekil 9'daki XRD analiz sonucu karşılaştırıldığında, elde edilen malzemenin sentetik epsomit minerali ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) olduğu saptanmıştır (Ferdous ve Podder, 2009; Anon(a), 2015; Anon(b), 2015).

Çizelge 6. Sentezlenen Mineralin XRF Analizi.

Bileşen	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	MnO
%	21,30	77,83	0,66	0,01

## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışma ile kromit cevheri zenginleştirme tesisi artıklarından sentetik epsomit minerali sentezlenmesinin yanı sıra %95,75 SiO<sub>2</sub> tenörüne sahip amorf kuvars ve %5,6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü manyetik ürün elde edilerek 3 ürünlü bir proses ortaya konmuştur.

Deneyel çalışma için numune sağlanan Aladağ Bölgesi'ndeki tesislerde kromit konsantrasyon tesislerine beslenen cevher %4-5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'lere kadar düşmüştür. Bu yönüyle incelendiğinde mevcut çalışmayla elde edilen %5,6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü manyetik ürün, kromit konsantrasyon tesislerinde yeniden değerlendirilebilir bir üründür.

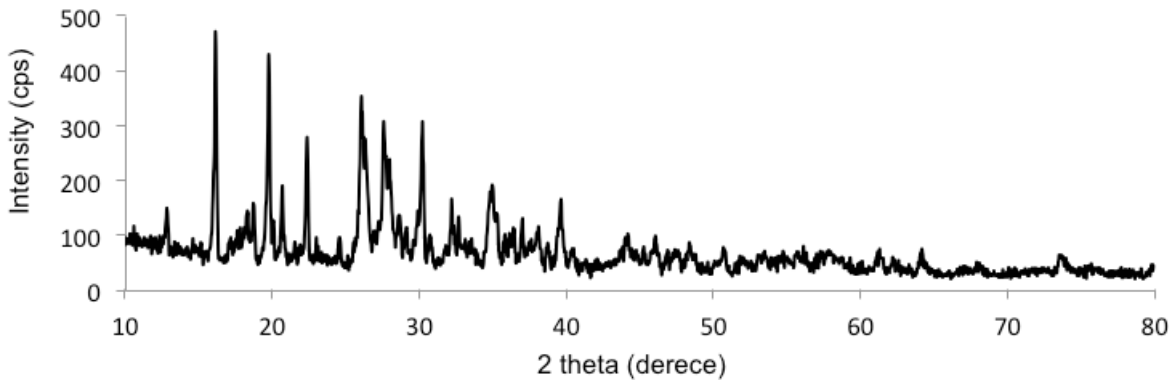
Liç aşamasında, atmosfer basıncında özütleme işlemi gerçekleştirildiğinden yüksek konsantrasyonda sülfürik asit kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. Yüksek basınçlı liç işlemi gerçekleştirilebilirse, daha düşük asit konsantrasyonlarında daha yüksek çözünme verimleri elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu şekilde yalnızca asit tüketimi değil, endüstriyel ölçekteki uygulamalarda yüksek asidite yüzünden oluşabilecek korozyon miktarları da azalacaktır. Deneyel çalışmanın pH ayarlaması ile safsızlıkların çöktürülmesi ve magnezyum sülfat çözeltisinin saflaştırılması aşamasında, liç çözeltisine katı formda Mg(OH)<sub>2</sub> beslenmesi; çözeltinin MgSO<sub>4</sub> konsantrasyonunu ve dolayısıyla magnezyum miktarını artırmakla kalmayarak ortamda bulunabilecek serbest asit miktarını düşürmektedir. Yüksek basınçlı liç

işlemi uygulandığında bu aşamada kullanılacak Mg(OH)<sub>2</sub> miktarı da azalacaktır.

Çözeltideki yabancı iyon miktarı arttıkça iyonların aktivitesi artmakta ve bu iyonları çöktürmek için daha çok OH<sup>-</sup> iyonu ve daha yüksek pH gerekmektedir. Ancak endüstriyel uygulamalardaki kolaylık ve deneysel çalışma sırasında kullanılan musluk suyundan geçen safsızlık miktarının çözünen malzeme miktarına kıyasla çok az olması dolayısıyla, deneysel çalışmada saf su kullanılmamıştır. Yapılan analizler sırasında musluk suyundaki safsızlıklar analiz değerlerinden çıkarılmıştır. Öğütme sırasında çelik bilyalardan karışabilecek safsızlıklar, pH ayarlama ile çöktürme safhasında nihai ürüne ulaşmadan uzaklaştırılmıştır.

Liç işleminin ardından katı/sıvı ayrımıyla katı kısımda elde edilen ve kullanım alanları oldukça fazla olan amorf kuvarsta, fotovoltaik panellerin üretiminde büyük sorun oluşturan bor ve fosfor içeriğinin bulunmaması ürünün değerini artırmaktadır. Bu yan üründeki kromit, demir oksit ve kilden gelen alüminyum içeriği manyetik ayırma veya ağır ortam ayırması ile giderilerek SiO<sub>2</sub> içeriği daha da artırılabilir.

Kromit cevheri zenginleştirme tesislerinde, azalan kromit kaynakları da göz önüne alınarak gün geçtikçe serbestleşme boyutu düşük olan cevherler işlenmeye başlanmakta ve bu işlem artık boyutlarının azalarak yüzey alanlarının artmasına neden olmaktadır. Artan yüzey alanı, liç işleminde verimi artıran faktörlerin başında gelmektedir. Bu tür artıkların yeniden değerlendirilmesi kaçınılmazdır. Bu artık ürün, Türkiye'de her kromit cevheri zenginleştirme tesisinde, tesislere yakın bölgelerde depolanmış halde bulunmakta ve kullanılmamaktadır. Çalışma ile yüksek magnezyum içeriğine sahip ve boyutları küçültülmüş



Şekil 9. Sentezlenen Epsomit Mineralinin XRD Patterni.



bu tür artık malzemelerin, kıymetli malzeme üretilebilecek bir kaynak olduğu ortaya konulmuştur.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, numune sağlama ve artık miktarlarının hesaplanması sırasındaki yardımlarından ötürü maden mühendisi Nebile Yıldız'a teşekkür eder.

## KAYNAKLAR

Abdelnabi, E.A., Kamel, M.M. ve Ali, A.E., 2012; "Nebulized Magnesium Sulphate versus Nebulized Salbutamol in Acute Bronchial Asthma", The Egyptian Society of Chest Diseases and Tuberculosis, 61, 29-34.

Abou El-leef S.M., Abeidu A.M. ve Mahdy A.M.. 2012; "Utilization of Serpentine Ore for Production of Magnesium Sulphate", World Journal of Engineering and Pure and Applied Science, 2(2), 31-9.

Anon(a), 2015; "Epsomite (Epsomit)", <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Epsomit>

Anon(b), 2015; "X-Ray Diffraction Table", <http://webmineral.com/MySQL/xray.php?ed1=4.21&minmax=2#.VWZGETLtlVL>

Ballou, B.J. ve Hanssen, K.O., 2000; "A Method for Isolation and Production of Magnesium Metal, Magnesium Chloride, Magnesite and Magnesium Based Products", International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty (PCT), International Publication Number: WO 00/03044.

Brandenburg, H.R., 1943; "Method of Producing Magnesium Sulphate", United States Patent Office (2384010).

Bron, V.A., Stepanova, I.A. ve Kudryavtseva, T.N., 1967; "Effect of Degree of Serpentine Formation in Dunite on Its Properties and Structure Change During Heating", Refractories, 8(9-10), 553-558.

Demyanova, L.P., Tressaud, A., Buzare, J.Y., Martineau, C., Legein, C., Malovitski, Y.N. ve Rimkevich, V.S., 2009; "Properties of Amorphous Silica Generated by the Fluoride Method", Inorganic Materials, 45(2), 151-156.

Dietrich, R.V., Skinner, B.J., 1979; "Rocks and Rock Minerals"; John Wiley and Sons Inc., New York, 51.

Dijk, M.G.V., Olavarrieta, C.D., Zuniga, P.U., Gordillo, R.L., Gutierrez, M.E.R. ve Garcia S.G., 2013; "Use of Magnesium Sulphate for Treatment of Pre-eclampsia and Eclampsia in Mexico", International Journal of Gynecology and Obstetrics, 121, 110-114.

Ferdous, S. ve Podder, J., 2009; "Growth and Characterization of Epsomite Single Crystals Doped with KCl from Low Temperature Aqueous Solutions", Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 33(1), 47-54.

Frey, D.D. ve Wang, H., 2006; "Adaptive One-Factor-at-a-Time Experimentation and Expected Value of Improvement", Technometrics, 48(3), 418-431.

Gladikova, L.A., Teterin, V.V. ve Ovchinnikova, N.B., 2008; "Purification of Magnesium Chloride Solution Used for Carnallite Synthesis", Russian Journal of Applied Chemistry, 81(5), 883-885.

Güney, A., Önal, G. ve Atmaca, T., 2001; "New Aspect of Chromite Gravity Tailings Re-processing", Minerals Engineering, 14(11), 1527-1530.

Harris, G.B. ve Peacey, J.G., 1992; "Production of Pure Magnesium Chloride Solution from Siliceous Magnesium Minerals", United States Patent No: 5,091,161.

Hidjan ve Soegijono, B., 2012; "Investigation of the Six Composites Based on Magnesium Sulfate as Acoustic Absorber Material", International Journal of Science and Research, 3(9), 205-209.

Javed, S.H., Naaved, S., Feroze, N., Zafar, M. ve Shafaq, M., 2010; "Crystal and Amorphous Silica from KMnO<sub>4</sub> Treated and Untreated Rice Husk", Journal of Quality and Technology Management, VI(1), June, 81-90.

Khattak, C.P., Joyce, D.B. ve Schmid, F., 2001; "Production of Solar Grade (SoG) Silicon by Refining Liquid Metallurgical Grade (MG) Silicon, National Renewable Energy Laboratory – Subcontractor Final Report".

Macintire, W.H., 1940; "Process for Producing Anhydrous Magnesium Sulphate", United States Patent Office (2298493).

MİGEM, 2011; "Aladağ İlçesi Madencilik Verileri", Derleme Rapor, Yayınlanmamış.

Montgomery, D.C., 2009; "Design and Analysis of Experiments 7th Edition", John Wiley and Sons. 4.

MTA, 2013; "Adana İli Maden ve Enerji Kaynakları", [http://www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye\\_maden/maden\\_potansiyel\\_2010/Adana\\_Madenler.pdf](http://www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Adana_Madenler.pdf)

Neilsen, G.H. ve Neilsen D., 2011; "Consequences of potassium, magnesium sulphate fertilization of high density Fuji apple orchards", Agriculture and Agri-Food Canada, Pacific Agri-Food Research Centre, Summerland, British Columbia, Canada, 1013-1027.

Rashad, M.M. ve Baioumy, H.M., 2005; "Chemical Processing of dolomite associated with the phosphorites for production of magnesium sulphate heptahydrate", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 5(2), 174-183.

Rimkevich, V.S., Pushkin, A.A. ve Girenko, I.V., 2012; "Synthesis and Properties of Amorphous SiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Inorganic Materials*, 48(4), 355–360.

Top, S., 2014; "Adana/Aladağ Kromit Konsantrasyon Tesisi Artıklarından Karnalit Hazırlanması", Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 13-15.

Xakalashve, B.S. ve Tangstad, M., 2011; "Silicon Processing: from Quartz to Crystalline Silicon Solar Cells", *Southern African Pyrometallurgy 2011*, (Ed: Jones, R.T., Hoed, P.D.), Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 83-87.

Yıldırım, M. ve Akarsu, H., 2010; "Preparation of Magnesium Oxide (MgO) from Dolomite by Leach-Precipitation-Pyrohydrolysis Process", *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 44, 257-272.

Zemnukhova, L.A., Egorov, A.G., Fedorishcheva, G.A., Barinov, N.N., Sokolnitskaya, T.A. ve Botsul, A.I., 2006; "Properties of Amorphous Silica Produced from Rice and Oat Processing Waste", *Inorganic Materials*, 42(1), 24–29.

Zengin, M., Gökmen, F., Yazıcı, M.A. ve Gezgin, S., 2009; "Effects of potassium, magnesium, and sulphur containing fertilizers on yield and quality of sugar beets (*Beta vulgaris* L.)", *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 33, 495-502.