



## Investigation of leaching characteristics of celestite concentrate in acidic media and SrCO<sub>3</sub> production via precipitation

Raşit Sezer<sup>1,2,\*</sup>, Ayşegül Bilen<sup>2</sup>, Emre Yılmaz<sup>2</sup>, Selim Ertürk<sup>2</sup>, Cüneyt Arslan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Karadeniz Technical University, Trabzon, 61000, Turkey

<sup>2</sup>Prof. Dr. Adnan Tekin Materials Science and Production Technologies Applied Research Center, Istanbul Technical University, Istanbul, 34469, Turkey

### Highlights:

- Leaching of celestite in acidic chloride medium with high efficiency.
- Determination of the optimum concentrations of HCl and NaCl.
- Precipitation of strontium in the highly acidic chloride solution as strontium carbonate.

### Graphical/Tabular Abstract

Celestite (SrSO<sub>4</sub>) concentrates are difficult to process using solutions prepared with basic acids in classical leaching techniques. In this study, the presence of BaCl<sub>2</sub> in the acidic chloride leach solution is provided to the leaching of SrSO<sub>4</sub>. In the first stage, the dissolution properties of natural celestite ore in solutions prepared with HCl acid, NaCl, and BaCl<sub>2</sub> salts were investigated. During the leaching process, the effects of time, solid/liquid ratio, temperature, HCl and NaCl concentrations on leaching efficiency were investigated. The highest leaching efficiency obtained was 91.2% with solid/liquid ratio of 1/300 at 65°C in a solution containing 0.5 M HCl and 1M NaCl. In the second step, the SrCO<sub>3</sub> was precipitated from the solution obtained from the dissolution experiments. The effect of different temperature values (25-75°C) on the precipitation efficiency was investigated. At 75°C, 99.5% of the strontium ions in the solution could be precipitated by addition of sufficient Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### Keywords:

- Celestite leaching
- Strontium carbonate
- Precipitation

### Article Info:

Research Article  
Received: 27.02.2018  
Accepted: 04.09.2018

### DOI:

10.17341/gazimmfd.460538

### Acknowledgement:

This work was supported by The Scientific and Research Council of Turkey (TUBITAK) under the grant number 115M631.

### Correspondence:

Author: Raşit SEZER  
e-mail: rasiitsezer@gmail.com  
phone: +90 462 377 3633

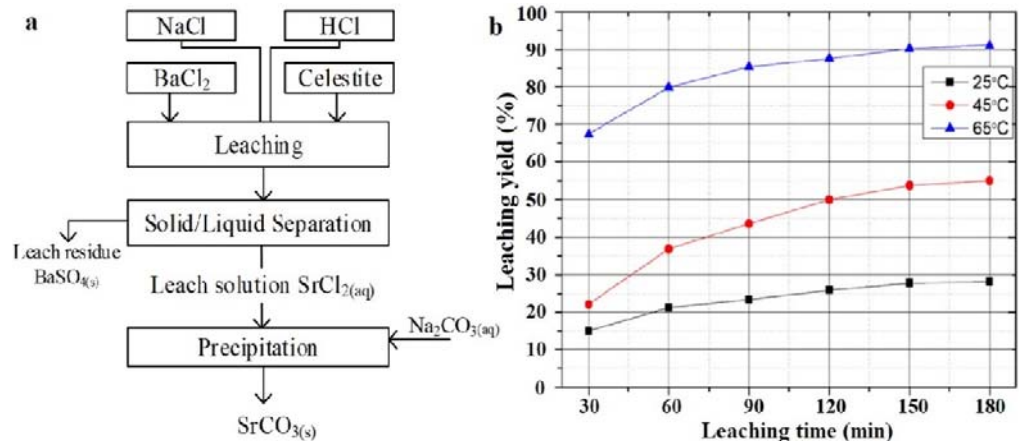


Figure A. a) Flow chart of the experimental study b) Graph for the yield of leaching vs time at different temperatures – Solid/Liquid ratio: 1/300; [HCl]: 0.5 M; [NaCl]: 1.0 M.

**Purpose:** The purpose of this study is to dissolve the celestite ore which is insoluble in basic acids with a classical leaching process and then to precipitate SrCO<sub>3</sub> from this solution.

### Theory and Methods:

The leaching of the Turkish celestite was performed by dissolving in the medium prepared with NaCl, HCl, and BaCl<sub>2</sub>. Subsequently, the SrCO<sub>3</sub> precipitated by adding Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution.

### Results:

Celestite solubility was improved, at high temperatures especially at 65°C and 85°C. Rising of the solid/liquid ratio caused the leaching yield to decrease. The maximum solubility is achieved in the solution prepared with 1 M NaCl and 0.5 M HCl, nevertheless, at higher chloride concentrations, the solubility decreases as saturation is achieved.

### Conclusion:

The celestite could be leached with a yield of 91.2% in the presence of stoichiometric BaCl<sub>2</sub> in the solution prepared with 0.5 M HCl and 1 M NaCl and at a solid/liquid ratio of 1/300 at 65°C. Then SrCO<sub>3</sub> was precipitated from the acidic chloride solution using excess Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with a yield of 99.5%.



## Selestit konsantrasyonunun asit ortamında liç özelliklerinin incelenmesi ve çöktürme yöntemiyle SrCO<sub>3</sub> üretimi

Raşit Sezer<sup>1,2\*</sup>, Ayşegül Bilen<sup>2</sup>, Emre Yılmaz<sup>2</sup>, Selim Ertürk<sup>2</sup>, Cüneyt Arslan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Mühendisliği Bölümü, Üretim Anabilim Dalı, Trabzon, 61080, Türkiye

<sup>2</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Prof.Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama-Araştırma Merkezi, 34469, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Selestitin çözeltiye alınması
- Klorür konsantrasyonu ve katı/sıvı oranının etkisi
- Stronsiyum karbonat çöktürülmesi

#### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 27.02.2018

Kabul: 04.09.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460538

#### Anahtar Kelimeler:

Selestit liçi,  
stronsiyum karbonat,  
çöktürme

#### ÖZET

Selestit cevheri (SrSO<sub>4</sub>) spesifik olarak herhangi bir asit içerisinde çözünürlük göstermemektedir. Bu nedenle yalnızca selestit konsantrasyonlarının asidik ortam kullanılarak tek adımda çözümlendirilmesi zordur. Bununla birlikte liç ortamına BaCl<sub>2</sub> ilavesi ile çözelti ortamında SrSO<sub>4</sub>'ün çözülmesi ve BaSO<sub>4</sub> çöktürülmesi esasına dayanarak liç işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada yerli selestit cevherinin HCl-NaCl-BaCl<sub>2</sub> ortamında liç özellikleri incelenmiştir. Liç işleminde; süre, katı/sıvı oranı, sıcaklık, HCl ve NaCl konsantrasyonunun liç verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde her bir parametrenin liç işlemi üzerinde önemli etkilerinin olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte katı/sıvı oranı ve tane boyutu, liç mekanizmasını etkileyen en önemli faktörler olarak karşımıza çıkmaktadır. Liç işleminde en yüksek verim; 1/300 katı/sıvı oranı, 0,5M HCl ve 1M NaCl içeren çözelti için 65°C'de elde edilmiş olup, %91,2 olarak hesaplanmıştır. Çözme işleminin tamamlanmasını takiben elde edilen çözelti, farklı sıcaklıklarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edilerek SrCO<sub>3</sub> çöktürme süreçleri incelenmiştir.

## Investigation of leaching characteristics of celestite concentrate in acidic media and SrCO<sub>3</sub> production via precipitation

### H I G H L I G H T S

- Dissolution of celestite
- Effect of chloride concentration and solid/liquid ratio
- Precipitation of strontium carbonate

#### Article Info

Research Article

Received: 27.02.2018

Accepted: 04.09.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460538

#### Keywords:

Celestite leaching,  
strontium carbonate,  
precipitation

#### ABSTRACT

Celestite ore (SrSO<sub>4</sub>) does not show any solubility in any acid specifically. For this reason, it is difficult to process and treat celestite concentrates in one step only by using acidic medium. However, leaching can be carried out based on the dissolution of SrSO<sub>4</sub> and the precipitation of BaSO<sub>4</sub> in the solution medium by performing BaCl<sub>2</sub> addition to the leaching environment. In this study, leaching properties of native celestite ore in HCl-NaCl-BaCl<sub>2</sub> environment were investigated. During leaching process, effects of time, solid/liquid ratio, temperature, concentration of HCl and NaCl on leaching efficiency were investigated. As a result of the experiments, it was observed that each parameter has significant effects on the leaching process, the most important factors on the leaching mechanism being the solid/liquid ratio and grain size. The highest leaching efficiency achieved was 91.2%, by using 1/300 solid/liquid ratio at 65°C for a solution containing 0.5M HCl and 1M NaCl. Upon completion of the dissolution process, the solution obtained was treated with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution at different temperatures to investigate SrCO<sub>3</sub> precipitation processes.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: rsezer@ktu.edu.tr, aysegul.bilen92@gmail.com, yilmazemre3@itu.edu.tr, erturks@itu.edu.tr, arslanc@itu.edu.tr / Tel: +90 462 377 3641, 3633

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Metalik stronsiyum ve stronsiyum karbonat ( $\text{SrCO}_3$ ), stronsiyum nitrat ( $\text{Sr(NO}_3)_2$ ), stronsiyum klorür ( $\text{SrCl}_2$ ), stronsiyum hidroksit ( $\text{Sr(OH)}_2$ ) gibi stronsiyum kimyasalları, selestit ( $\text{SrSO}_4$ ) ve stronsiyanit ( $\text{SrCO}_3$ ) adı verilen minerallerden üretilmektedir. Stronsiyanit cevherinde Sr oranı daha yüksek görünmekle birlikte içeriğinde bulunan kalsiyum sebebiyle endüstriyel olarak kısıtlı bir uygulamaya sahiptir. Selestit cevheri nispeten daha düşük safsızlık içeriği sebebiyle daha yüksek ekonomik değere sahiptir. [1, 2] Selestit  $3,97 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahip olup sertliği mohs skalasına göre 3-3.5 arasındadır. Selestit cevherlerine ait maden yatağı oluşumları çoğunlukla sedimanter kökenlidir ve genellikle kaya tuzu ve jips ile birlikte bulunmaktadır. Tüvenan selestit cevherinin  $\text{SrSO}_4$  içeriği %70-90 arasındadır ve yapısında katı eriyik olarak  $\text{BaSO}_4$  bulunabilir. [3]

Stronsiyum bileşikleri günümüzde en çok manyetik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Bununla birlikte; radyo-opak cam, hava fişek, mastır alaşım, fosforesans malzeme ve korozyona dirençli boya üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca çinko çözeltilerinin rafinasyonunda ve seramik sırlarında parlaklık artırıcı olarak da kullanılmaktadır. [2, 4-6] Metalik stronsiyum ve diğer stronsiyum bileşiklerinin üretilmesinde en önemli adım selestit konsantrelerinden  $\text{SrCO}_3$  üretimidir.  $\text{SrCO}_3$  üretimi endüstriyel olarak iki farklı proses ile gerçekleştirilmektedir. Siyah Kül (Black ash) yöntemi önemli bir  $\text{SrCO}_3$  üretim yöntemidir. Bu yöntemde selestit konsantresi kok yardımıyla  $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda suda çözülebilir stronsiyum sülfür ( $\text{SrS}$ ) üretmek amacıyla kavrulmaktadır. Sonraki aşamada  $\text{SrS}$  su ile liç edilerek çözülür ve sonrasında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ya da  $\text{CO}_2$  gibi karbonat yapıcı bir ajan vasıtasıyla  $\text{SrCO}_3$  olarak çöktürülerek kazanılmaktadır. [7]

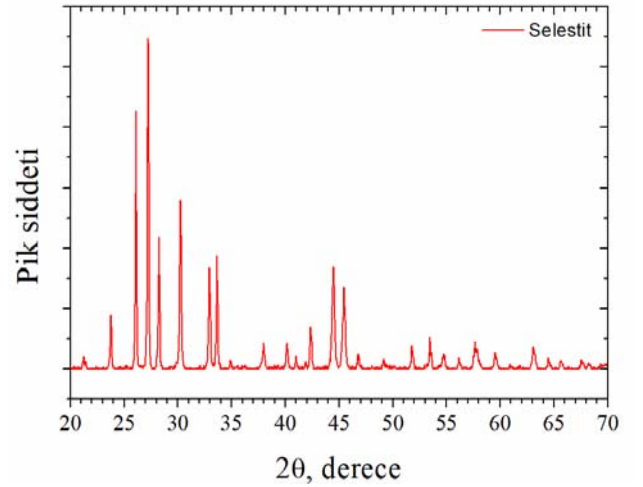
$\text{SrCO}_3$  üretiminde kullanılan bir diğer yöntem Direk Dönüşüm yöntemidir. Direk dönüşüm yönteminden önce konsantre mümkün mertebe safsızlıklardan arındırılmaktadır. Bu amaçla konsantre öncelikle  $\text{HCl}$  ya da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile yıkanarak yapısında bulunan kalsiyum ve demir bileşikleri uzaklaştırılır. Daha sonra, yıkanmış konsantre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ya da  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ile reaksiyona sokularak  $\text{SrCO}_3$  elde edilir. [8]

Bu iki ana prosesin yanı sıra,  $\text{SrCO}_3$  üretimi için kullanılan liç ve çöktürme temeline dayalı laboratuvar ölçekli kullanılan ikincil yöntemler bulunmaktadır.  $\text{Na}_2\text{S}$  liçi [9] ve  $\text{HCl}$  asit ortamında  $\text{BaCl}_2$  yardımıyla [10] gerçekleştirilen çalışmalar literatüre kazandırılmıştır.

Bu çalışmada geleneksel yöntemlerinden farklı olarak selestit mineralinin  $\text{HCl}$ - $\text{NaCl}$ - $\text{BaCl}_2$  ortamında çözünme davranışı incelenmiş ve çözünme parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çözünme işlemi sonucunda elde edilen çözeltiden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yardımıyla  $\text{SrCO}_3$  üretim koşulları incelenmiştir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Liç işlemi sırasında  $\text{HCl}$  (%37, CAS No: 7647-01-0),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%99, CAS No: 10326-27-9) ve  $\text{NaCl}$  (%99, CAS No: 7647-14-5) kullanılmıştır. Ayrıca çöktürme işlemi için  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (%99, CAS No: 497-198) kullanılmıştır. Deneysel çalışma süresince kullanılan selestit minerali, Barit Maden Türk A.Ş.'den temin edilmiş olup, Panalytical X'pert Pro X-ray difraksiyon cihazı yardımıyla gerçekleştirilen konsantreye ait XRD analiz sonucu Şekil 1'de gösterilmektedir. Ayrıca Tablo 1'de cevhere ait kimyasal bileşim gösterilmektedir.



Şekil 1. Selestit cevherine ait XRD patterni (XRD pattern of celestite concentrate)

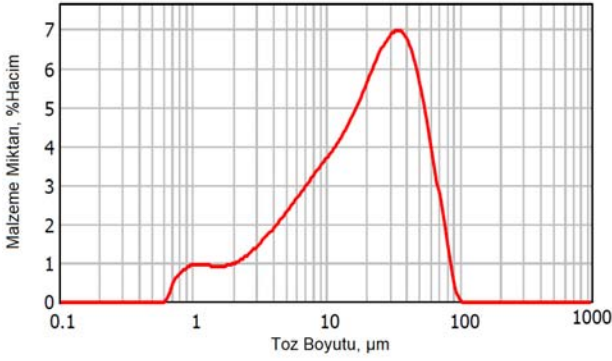
Tablo 1. Konsantreye ait kimyasal bileşim (Chemical composition of concentrate)

Mineral	İçerik, %
$\text{SrSO}_4$	95,5
$\text{CaSO}_4$	3,0
$\text{BaSO}_4$	0,5
$\text{SiO}_2$	0,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,5

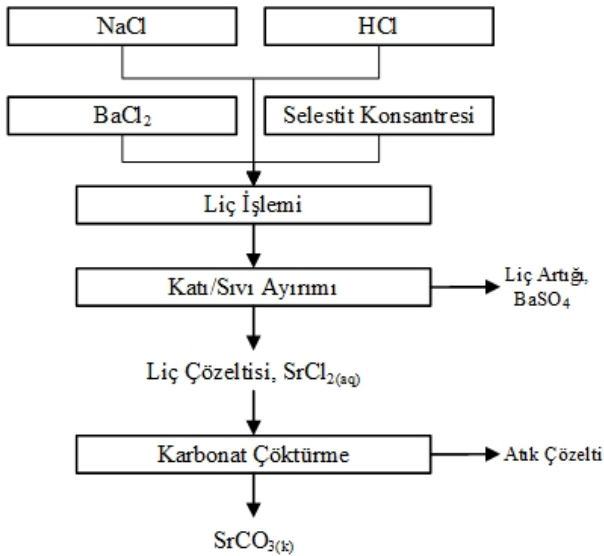
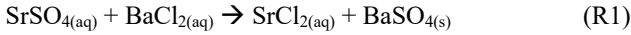
Deneysel çalışma boyunca ortalama tane boyutu  $d_{50}$ :  $20,5 \mu\text{m}$  olan toz cevher kullanılmıştır. Toz cevherin  $d_{10}$  ve  $d_{90}$  boyutları sırasıyla  $3,3$  ve  $53,2 \mu\text{m}$ 'dir. Malvern Mastersizer 2000 cihazı yardımıyla alınan partikül boyut dağılımı Şekil 2'de gösterilmektedir.

Deneysel çalışmalar sırasında izlenecek yöntem ve işlem sıralaması Şekil 3'de gösterilmektedir. Liç ve çöktürme işlemleri  $500 \text{ ml}$ 'lik hacme sahip çift cidarlı reaktörde ve sabit karıştırma hızında ( $400 \text{ rpm}$ ) gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri tüm parametreler için stokiyometrik  $\text{BaCl}_2$  konsantrasyonu kullanılarak (R1) numaralı reaksiyon

uyarınca gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye geçen stronsiyum miktarı; 30, 60, 90, 120, 150 ve 180'inci dakikalarda çözeltiden örnek alınarak, Perkin Elmer marka AAnalyst 400 atomik absorpsiyon cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Ayrıca liç ve çöktürme işlemleri sonrasında elde edilen katılar Panalytical X'pert Pro X-ray difraksiyon cihazı vasıtasıyla karakterize edilmiştir. Liç işleminde kullanılan deneysel parametreler Tablo 2'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.** Liç işleminde kullanılan konsantreye ait boyut dağılımı  
(Particulate size distribution of concentrate used for leaching)



**Şekil 3.** Liç ve çöktürme işlemine ait proses akım şeması  
(Flow chart of leaching and precipitation experiment)

**Tablo 2.** Liç deneylerinde kullanılan parametreler  
(Leaching parameters)

Sıcaklık	25°C; 45°C; 65°C
Katı sıvı oranı	1/300; 2/300; 3/300
HCl konsantrasyonu	0 M; 0,5 M; 1,0 M
NaCl konsantrasyonu	0,5 M; 1,0 M; 1,5 M

Liç işlemi neticesinde elde edilen çözelti direkt olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi yardımıyla çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler sırasında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi hem bir çöktürme ajanı hem de pH düzenleyici olarak kullanılmıştır. Gerekli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarı pH değişimi göz önüne alınarak hesaplanmıştır.  $\text{SrCO}_3$  çöktürme işlemi; 15, 30, 60, 90 ve 120. dakikalarda sistemden alınan örnekler vasıtasıyla kontrol edilmiştir. Ayrıca çöktürme işlemi sonucunda elde edilen katı fraksiyon XRD yöntemiyle karakterize edilmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

#### 3.1. Liç Deneyleri (Leaching Experiments)

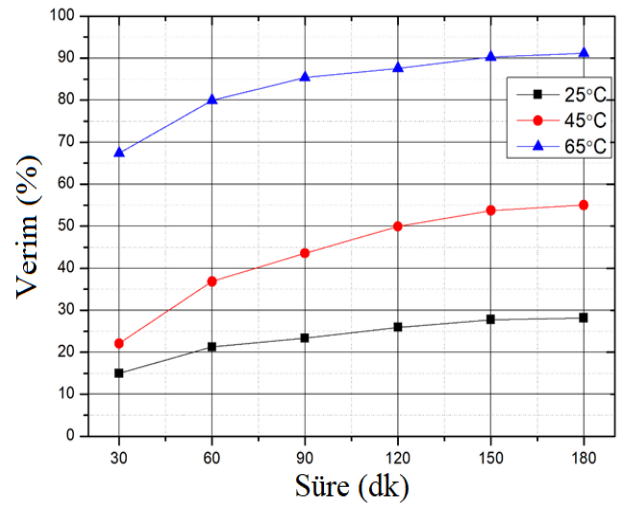
##### 3.1.1. Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)

Sıcaklığın liç mekanizması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla; 25°C, 45°C ve 65°C'de liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç işlemlerine ait deney sonuçları gösterilmektedir. Diyagramdan anlaşılacağı üzere, çözelti sıcaklığı 25°C'den 65°C'ye çıkarıldığında 180 dakika sonunda liç verimi %28,2'den %91,2'ye artmıştır.

Liç işlemi sonrasında elde edilen liç artıklarına uygulanan XRD analizi artan sıcaklığa bağlı olarak  $\text{SrSO}_4$  piklerinin küçüldüğünü ve kaybolduğunu göstermektedir. XRD analizi AAS sonuçlarını destekler niteliktedir. Liç artıklarına ait XRD sonuçları Şekil 5'te gösterilmektedir.

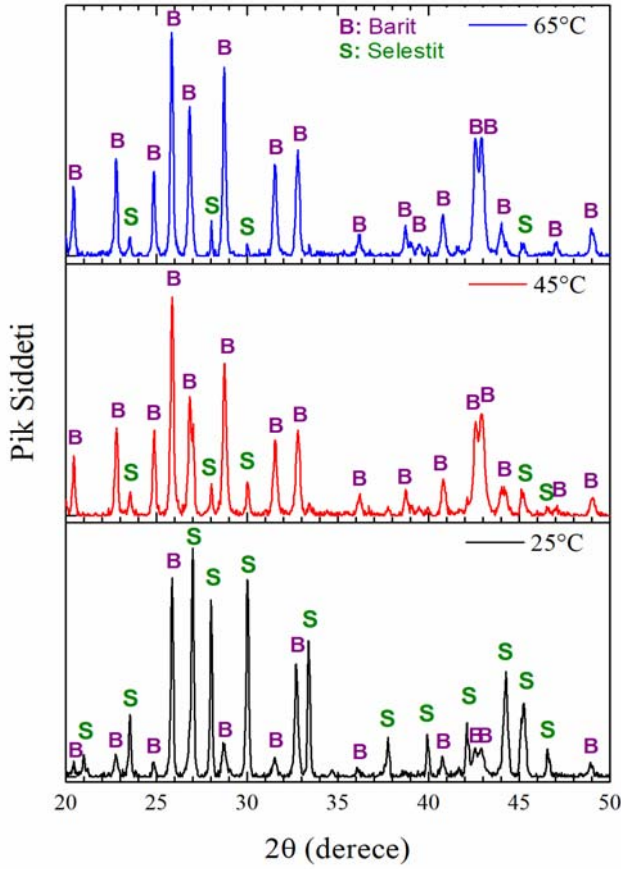
##### 3.1.2. Katı/sıvı oranının etkisi (Effect of solid/liquid ratio)

Sabit sıcaklık, asit ve NaCl konsantrasyonu kullanılarak Katı/Sıvı oranının liç verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. K/S: 1/300, 2/300 ve 3/300 için elde edilen liç verimleri ve çözeltideki [Sr] konsantrasyonları Şekil 6'da gösterilmektedir.



**Şekil 4.** Sıcaklığın liç verimi üzerindeki etkisi - K/S: 1/300; HCl: 0,5M; NaCl: 1,0M  
(Effect of temperature on leaching - K/S: 1/300; HCl: 0,5M; NaCl: 1,0M)

1/300 katı/sıvı oranında stronsiyumun daha efektif şekilde çözeltilmeye geçtiği görülmektedir. Yüksek K/S oranlarında gerçekleştirilen liç işlem sırasında miktar olarak çözeltilmeye daha çok  $Sr^{2+}$  iyonları geçmesine karşın verim düşük kalmaktadır. Bu durumun yegâne sebebi (R1) numaralı reaksiyon uyarınca, çözünme reaksiyonuna eşlik eden  $BaSO_{4(k)}$ 'e ait çökme reaksiyonudur. Çöken  $BaSO_{4(k)}$ 'ün liç işlemi için gerekli  $SrSO_{4(k)}$  yüzeylerini kapatması sonucu liç işlemi yavaşlamakta hatta durmaktadır.  $SrSO_{4(k)}$ 'ün çözünme reaksiyonlarının daha yavaş olduğu büyük tane boyutlarında (3.1.6. Çözünme mekanizması) bu durum daha açık olarak görülebilmektedir.

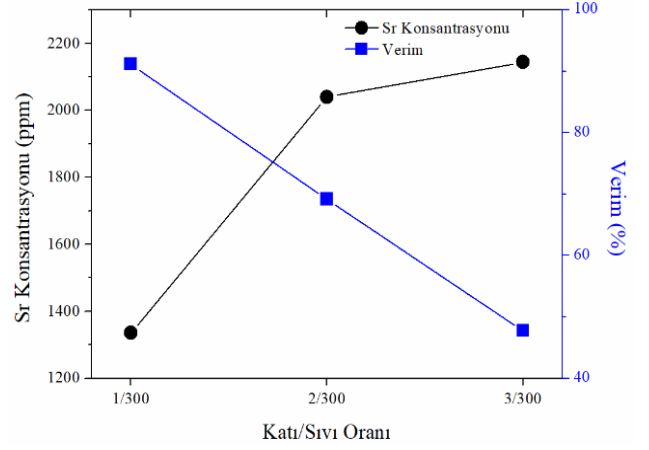


**Şekil 5.** Liç artıklarına ait XRD paternleri - 1/300 S/L, 0,5M HCl, 1M NaCl)  
(XRD patterns of leach residues - 1/300 S/L, 0.5M HCl, 1M NaCl)

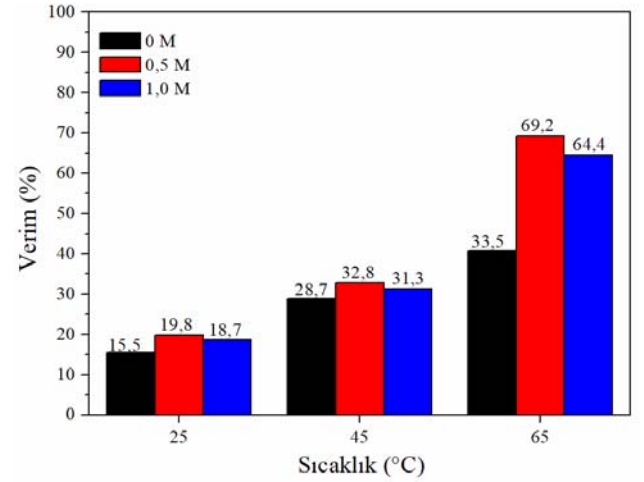
### 3.1.3. HCl konsantrasyonunun etkisi (Effect of HCl concentration)

HCl konsantrasyonunun liç verimine etkisi üç farklı asit bileşimi (0 M, 0,5 M, 1,0 M) için incelenmiştir. Asit konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 7'de gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere 0,5M asit konsantrasyonu ile optimum sonuçlar elde edilmektedir. 0,5M HCl konsantrasyonunun üzerine çıkıldığında liç veriminde bir miktar azalma gerçekleşmektedir. Deneylerin gerçekleştirildiği farklı sıcaklıklar için 0,5M HCl konsantrasyonunun üzerine

çıkıldığında çözeltilmenin klor iyonu doygunluğuna ulaştığı ve daha fazla  $Sr^{2+}$ 'nin çözeltilmeye geçemediği sonucuna varılmaktadır.



**Şekil 6.** Kati/Sıvı oranına bağlı Sr konsantrasyonu ve çözünme verimi - T: 65 °C; HCl: 0,5M; NaCl: 1,0 M  
(Leaching efficiency and concentration according to different solid/liquid ratio - T: 65 °C; HCl: 0,5M; NaCl: 1,0 M)

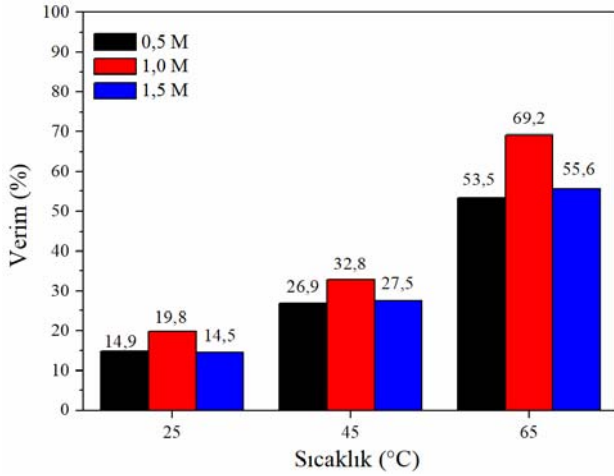


**Şekil 7.** Liç veriminin HCl konsantrasyonuna bağlı değişimi - K/S: 2/300; NaCl: 1,0M, t: 180 dk  
(Leaching efficiency according to different HCl concentration - K/S: 2/300; NaCl: 1.0 M, t: 180 min)

Liç deneylerinde, çözülmeye yardımcı kimyasal olarak kullanılan HCl'nin üç farklı mekanizma halinde verime etki ettiği belirlenmiştir. Bunlardan ilki, çözeltilmeye kullanılan HCl'nin pH'ı düşürmesi dolayısıyla çözümlüğü özellikle düşük sıcaklıklarda az olan  $Sr(OH)_2$  yapısının oluşumunu engellemesidir. Diğer etkisi, reaksiyon yüzey alanında bulunabilecek olan  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  gibi safsızlıkları uzaklaştırabilmesidir. Son olarak, çözeltilmeye bulunan  $H^+$  iyonu serbest  $SO_4^{2-}$  iyonu ile  $HSO_4^-$  yapısını oluşturması ve bu kompleks iyonun, stronsiyumun çözümlüğünde katalizör görevi görmesidir [10]. Aynı zamanda oluşan  $HSO_4^-$  tersinir reaksiyonun oluşumunu engelleyerek  $SrSO_4$  fazının oluşup çökmesini önlemektedir.

### 3.1.4. NaCl konsantrasyonunun (Effect of NaCl concentration)

NaCl konsantrasyonunun liç verimine etkisi üç farklı NaCl bileşimi (0,5M, 1,0M, 1,5M) için incelenmiştir. NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 8'de gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere 1M NaCl konsantrasyonu ile optimum sonuçlar elde edilmektedir. 1M NaCl konsantrasyonunun üzerine çıkıldığında liç veriminde azalma gerçekleşmektedir. NaCl konsantrasyonunun, HCl konsantrasyonuna benzer bir etki gösterdiği tespit edilmiştir.



**Şekil 8.** Liç veriminin NaCl konsantrasyonuna bağlı değişimi - K/S: 2/300; HCl: 0,5 M, t: 180 dk  
(Leaching efficiency according to different NaCl concentration - K/S: 2/300; HCl: 0.5 M, t: 180 min)

DeneySEL çalışmalarda, NaCl ve HCl'nin beraber bulunmasının stronsiyumun çözeltiye geçme verimini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Çözeltide bulunan H<sup>+</sup> iyonu, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anyonuna proton kazandırması ve NaCl, BaCl<sub>2</sub> tuzlarından gelen Cl<sup>-</sup> iyonunun stronsiyuma bağlı kompleks tuzları oluşturması, stronsiyum iyonunun aktivitesini düşürerek, selestitin çözünürlüğünde önemli rol oynamaktadır.

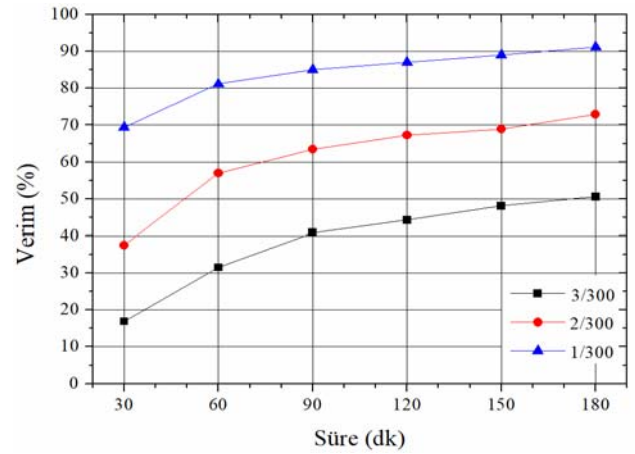
NaCl'nin çözeltiye eklenmesi, kompleks iyon oluşumuna katkı sağlamasının yanı sıra, yabancı iyon ihtiva etmesinden dolayı çözeltideki iyonik şiddeti artırarak, stronsiyumun çözeltiye geçme verimini olumlu etkiler. Ancak artan iyonik güçle çözünürlüğün arttığı literatürde bilinmesine rağmen, belirli bir iyonik şiddet üstünde çözünürlükte düşme görülmektedir. Bu düşüş noktası her bileşik için farklı olup, deneysel olarak tespit edilmesi gerekmektedir. [11]

### 3.1.5 Sürenin etkisi (Effect of time)

Stronsiyumun çözeltiye geçme veriminin, farklı katı/sıvı oranları ve farklı sıcaklıklarda yapılan deney koşullarında süreye bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 9'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, sürenin artışıyla stronsiyumun çözeltiye geçme verimi artış göstermekte ise de, 120 dakikadan sonra bu artışta azalma olduğu ifade edilebilir.

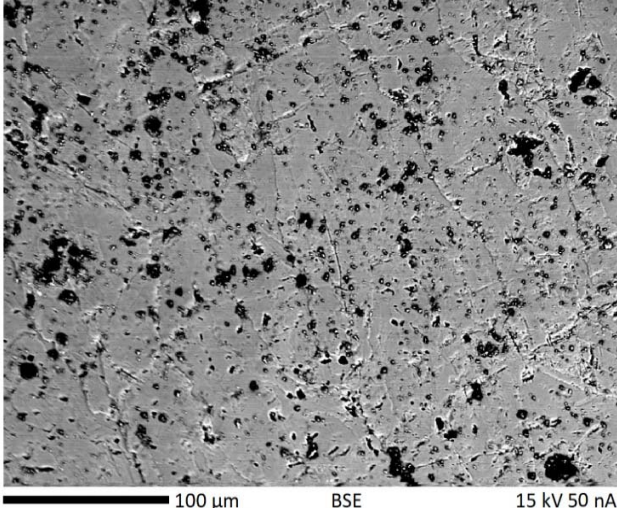
### 3.1.6. Çözünme mekanizması (Dissolution mechanism)

SrSO<sub>4</sub> su içerisinde çok düşük bir çözünürlüğe (0,14 g/L, @30°C) sahiptir. Benzer şekilde alkol ve alkali çözeltiler içerisinde de düşük çözünürlük göstermektedir. Sr<sup>2+</sup> iyonları suda çözülebilir bir forma dönüştürmek adına SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kökünden kurtarılması gereklidir. BaSO<sub>4</sub>'ün su içerisindeki çözünürlüğünün (0,00223 g/L, @25°C) daha düşük olması reaksiyon (R1)'in gerçekleşmesine imkân tanımaktadır. Sr<sup>2+</sup> iyonları SrCl<sub>2</sub> formunda çözeltiye geçerken BaSO<sub>4</sub> çökmekte ve liç artığını oluşturmaktadır [12, 13]. Bu noktada liç mekanizmasını sınırlayan iki önemli parametre bulunmaktadır; bunlar, SrSO<sub>4</sub>'ün çözünme hızı ve BaSO<sub>4</sub> çökme hızı. Artan K/S oranı dolayısıyla aynı miktardaki liç çözeltisi içerisinde (stokiyometrik BaCl<sub>2</sub> kullanılan koşullarda) daha fazla miktarda BaCl<sub>2</sub> konsantrasyonu gerekmektedir. Sonuç olarak artan BaCl<sub>2</sub> konsantrasyonu BaSO<sub>4</sub> çökme hızının artmasına ve liç için aktif yüzeylerin liç artışı ile kapanmasına sebep olmaktadır. Yüksek K/S oranlarında düşük verimler elde edilmesinin bir sebebi de düşük çözünürlüğe sahip Sr<sup>2+</sup> iyonlarının çözeltiye geçmeleri ile sonraki çözünme işlemlerinde çözünme hızının düşürmesidir. Çözünme hızı ile çökme hızının karşılaştırılması amacıyla büyük boyutlu taneler ile (+2,5 mm) liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 10'da liç işleminde kullanılan iri boyutlu taneye ait EPMA görüntüsü ve Şekil 11'de aynı taneye ait EDS analizi gösterilmektedir.

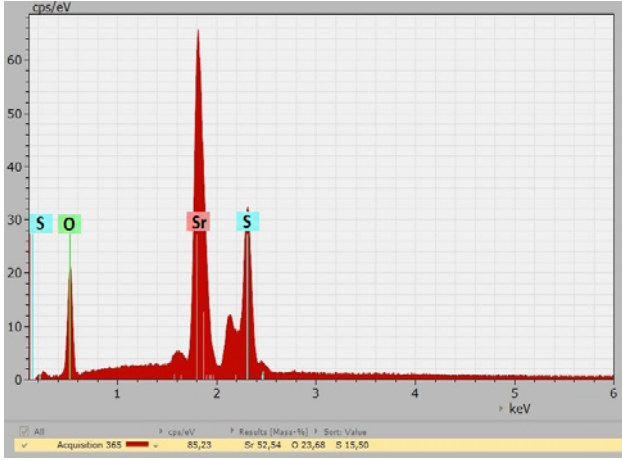


**Şekil 9.** Liç veriminin farklı katı/sıvı oranlarında süreye bağlı değişimi (65°C, 0,5M HCl, 1M NaCl)  
(Leaching efficiencies at different solid/liquid ratios - 65°C, 0.5M HCl, 1M NaCl)

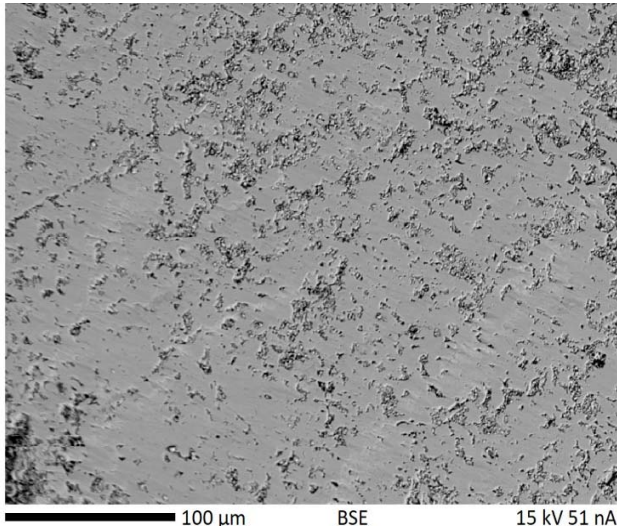
İri boyutlu numuneye 90 dakika boyunca 1/300 K/S oranında, 65°C, 0,5M HCl ve 1M NaCl varlığında liç işlemi gerçekleştirilmiştir. 90 dakika sonunda çözeltiden alınan örnekler liç veriminin %1,10 seviyesinde kaldığını göstermiştir. Ayrıca, iri tanelerin gözle görülür şekilde beyaz renkli BaSO<sub>4</sub> tabakasıyla kaplandığı görülmüştür. Çözelti içerisinde herhangi bir BaSO<sub>4</sub> liç artışıyla karşılaşılması Şekil 12'de liç sonrası elde edilen tanelere ait EPMA görüntüsü, Şekil 13'te ise aynı taneye ait EDS analizi verilmektedir. Liç işleminden sonra konsantre yüzeyinin daha pürüzsüz bir hal aldığı görülmektedir.



Şekil 10. İri boyutlu selestit cevherine ait EPMA görüntüsü (EPMA image of coarse celestite particles)



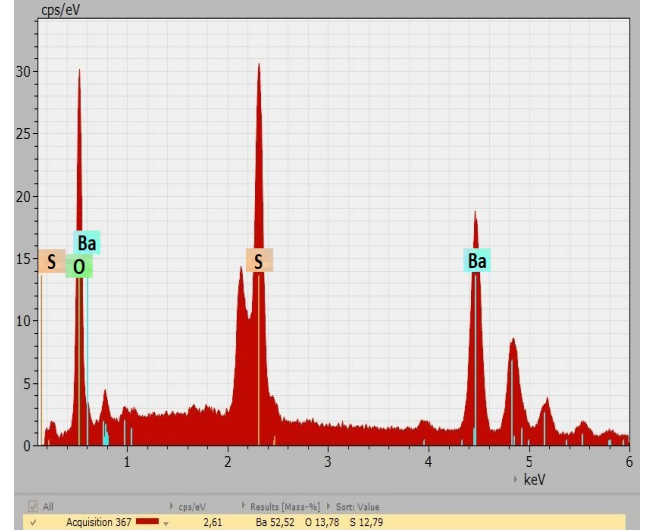
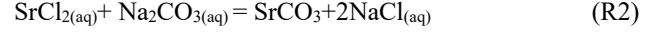
Şekil 11. İri boyutlu selestit cevherine ait EDS analizi (EDS analysis of coarse celestite particles)



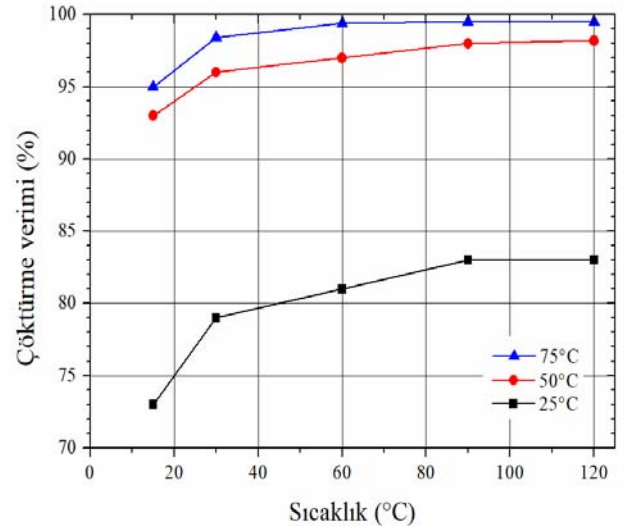
Şekil 12. Liç işlemi sonrası iri boyutlu selestit cevherine ait EPMA görüntüsü (EPMA image of coarse celestite particles after leaching)

### 3.2. Çöktürme Deneyleri (Precipitation Experiments)

Çöktürme işlemi (R2) numaralı reaksiyon uyarınca gerçekleşmektedir. Çöktürme deneylerinde sıcaklığın ve sürenin Sr kazanım verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı işlem sürelerinde elde edilen çöktürme verimleri Şekil 14'te, elde edilen  $\text{SrCO}_3$ lere ait XRD grafikleri ise Şekil 15'te gösterilmektedir.

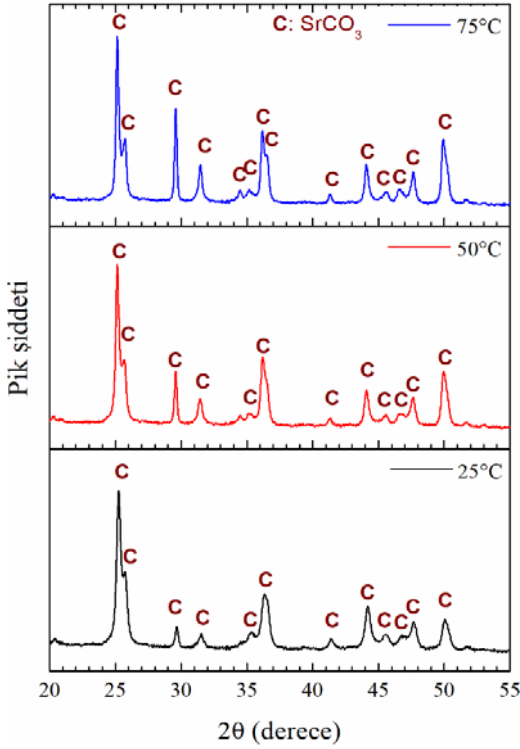


Şekil 13. Liç işlemi sonrası iri boyutlu selestit cevherine ait EDS analizi (EDS analysis of coarse celestite particles after leaching)



Şekil 14. Çöktürme veriminin sıcaklığa bağlı değişimi (Precipitation efficiencies according to temperature)

Şekil 14'te görüldüğü üzere sıcaklığın artışı ile birlikte çöktürme verimi artmıştır. 50 ve 75°C'de gerçekleştirilen çöktürme deneyleri neticesinde  $\text{SrCO}_3$  çöktürme verimi sırasıyla %98,21 ve %99,5 olarak tespit edilmiştir.



**Şekil 15.** Farklı sıcaklıklarda yapılan çöktürme deneylerinde elde edilen katıların XRD paternleri. (XRD pattern of carbonate precipitates)

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Selestit konsantrasyonunun, asidik kimyasallarda dahi çözünürlüğü oldukça düşüktür. Dolayısıyla stronsiyumun çözeltiliye alınabilmesi için  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonu ile reaksiyona girerek çökeltiliye katılacak  $\text{Ba}^{2+}$  iyonu içeren  $\text{BaCl}_2$  tuzu kullanılmıştır. Bu sayede çözünürlük çarpımı daha düşük olan  $\text{BaSO}_4$  çökerek stronsiyum, klorür formunda çözeltilide kalmıştır. Reaksiyonun gerçekleşme oranını arttırmak adına HCl ve NaCl yardımcı kimyasallar olarak kullanılmıştır. Liç çalışmalarında katı sıvı oranının (1/300, 2/300, 3/300), sıcaklığın (25°C, 45°C, 65°C), NaCl konsantrasyonunun (0,5, 1, 1,5 M), HCl konsantrasyonunun (0, 0,5, 1 M) ve sürenin (30, 60, 90, 120, 150, 180 dk) etkisi incelenmiştir. Liç işlemi göz önüne alındığında en verimli sonuç 65°C’de 1/300 katı sıvı oranında, 0,5M HCl ve 1M NaCl kullanılarak yapılan deneyde elde edilmiş olup, stronsiyumun çözeltiliye geçme verimi %91,2 olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneyler; liç mekanizmasının K/S oranı ve tane boyutu ile doğrudan alakalı olduğunu göstermektedir. Artan K/S oranının  $\text{BaSO}_4$  çökme hızını artırmasından dolayı tanelerin yüzeyleri  $\text{BaSO}_4$  ile kaplanmakta ve çözünme reaksiyonu yavaşlamaktadır. Çalışmanın ikinci aşamasında  $\text{SrCO}_3$  çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Liç deneyleri neticesinde elde edilen çözeltili çöktürme işleminde direkt olarak kullanılmıştır. Karbonat yapıcı olarak stokiometrik ihtiyacın 2,5 katı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanarak gerçekleştirilen çöktürme deneylerinde sıcaklığın çökme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. 75°C’de ve 120 dakika süre ile

gerçekleştirilen çöktürme işleminde neticesinde %99,5 verimle yüksek saflıkta  $\text{SrCO}_3$  elde edilmiştir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Yazarlar, 115M631 nolu proje kapsamında sağlanan mali destek için Türkiye Bilimsel ve Araştırma Merkezi’ne (TÜBİTAK) teşekkür etmektedirler.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Habashi, F., Handbook of Extractive Metallurgy- Volume IV: Ferroalloy Metals, Alkali Metals, Alkaline Earth Metals. Fathi Habashi (Ed.), Wiley-VCH, Germany, 1997.
2. Carrillo, P.F.R., Uribe, S.A., and Castillejos, E.A.H., A laboratory study of the leaching of celestite in a pachuca tank, Minerals Engineering, 8, 495–509, 1995.
3. Bulatovic, M.S., Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, 1st Edition Volume 3: Flotation of Industrial Minerals, Elsevier, Netherlands, 2007.
4. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri: Bor Tuzları, Trona, Kaya Tuzu, Sodyum Sülfat, Stronsiyum, 2001.
5. Ober, J.A., Industrial Minerals & Rocks: Strontium Minerals. Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T.(Eds.), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, ABD, 925-934, 2006
6. Han, S.D., Singh, K.C., Cho, T.Y., Lee, H.S., Jakhar, D., Hulme, J.P., Han, C.H., Kim, J.D., Chun, S., Gwak, J., Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor, Journal of Luminescence, 128, 301-305, 2008.
7. Erdemoglu, M. and Canbazoglu, M., The leaching of SrS with water and the precipitation of  $\text{SrCO}_3$  from leach solution by different carbonating agents, Hydrometallurgy, 49, 135–150, 1998.
8. Erkalfa, H., Kalafatoglu, E., Tozun, R., and Ozkan, O., Ferrit Malzemelerde Kullanılan  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{MnCO}_3$ ’ın Yerli Hammaddelerden Üretim Yöntemleri, Marmara Scientific and Industrial Research Institute, 27–39, 1981.
9. Erdemoğlu, M., Sarıkaya, M., Canbazoglu, M., Leaching of celestite with Sodium Sulfide. Journal of Dispersion Science and Technology, 27, 439-442, 2006.
10. Aydoğan, S., Erdemoğlu, M., Aras, A., Uçar, G., Özkan, A., Dissolution kinetics of celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) in HCl solution with  $\text{BaCl}_2$ . Hydrometallurgy. 84, 239-246, 2006.
11. Duranoğlu, D., Sulfate Removal From Wastewater By Chemical Precipitation Method. Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma: 30, 39-55, 2012.
12. Patnaik, P., Handbook of Inorganic Chemicals, The McGraw-Hill, 889-890, 2003.
13. Perry, D.L., Handbook of Inorganic Compounds - Second Edition, CRC Press, 57, 2011.