

BARYUM VE MAGNEZYUM İÇEREN KATILARIN KARBONAT YÜKLÜ ÇÖZELTİLERLE ETKİLEŞİMİ

İlhan EHSANİ^{1*}, Arman EHSANİ², Abdullah OBUT³

¹ Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., Şırnak,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0001-9741-8777>

² Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., Adana,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-1758-8694>

³ Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., Ankara,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-2979-322X>

Anahtar Kelimeler

Öz

Baryum hidroksit
Baryum sülfat
Doğrudan dönüşüm
Magnezyum hidroksit
Magnezyum sülfat

Bu çalışmada, baryum ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ve $BaSO_4$) veya magnezyum ($Mg(OH)_2$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) içeren katıların, bir simitsonit ($ZnCO_3$) cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerinde liçi sonrasında oluşan çözünmüş karbonat yüklü çözeltilerle etkileşimi, bu çözeltilerdeki çözünmüş karbonatın katı $BaCO_3$ veya $MgCO_3$ olarak ayrılması amacıyla, X-ışını kırınımı analizleri kullanılarak incelenmiştir. Çözünmüş karbonat yüklü çözeltilerin $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katılarıyla etkileşimini takiben, sırasıyla, tek faz olarak $BaCO_3$ ve ana faz olarak $Mg(OH)_2$ içeren katıların oluştuğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, $BaSO_4$ ve $Mg(OH)_2$ katıların yüklü çözeltilerle herhangi bir etkileşime girmediği ve dönüşmeden kaldıkları belirlenmiştir. Bununla birlikte, çalışılan tüm deneysel koşullar altında, baryum veya magnezyum zinkat fazlarına dönüşümün olmadığı da ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışma kapsamında, toprak alkali baryum ve magnezyum içerikli katıların çözünmüş karbonat yüklü çözeltilerle etkileştirilmeleri sonrasında ilgili karbonat fazlarına dönüşüm özellikleri, bu katıların çözünürlükleri dikkate alınarak tartışılmıştır. Ayrıca, seçilmiş deneyler sonrasında elde edilen bazı dönüşmüş katıların kızılötesi spektrumları ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri de bu çalışma kapsamında sunulmuştur.

INTERACTION OF BARIUM AND MAGNESIUM CONTAINING SOLIDS WITH CARBONATE LOADED SOLUTIONS

Keywords

Abstract

Barium hydroxide
Barium sulfate
Direct conversion
Magnesium hydroxide
Magnesium sulfate

In this study, the interaction of barium ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ and $BaSO_4$) or magnesium ($Mg(OH)_2$ and $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) containing solids with dissolved carbonate-loaded solutions formed after leaching of a smithsonite ($ZnCO_3$) ore in sodium hydroxide solutions was investigated using X-ray diffraction analyses for the separation of dissolved carbonate as solid $BaCO_3$ or $MgCO_3$ in these solutions. It has been observed that solids containing $BaCO_3$ as a single phase and $Mg(OH)_2$ as a main phase are formed, respectively, following the interaction of dissolved carbonate-loaded solutions with $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ and $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ solids. On the other hand, it was determined that $BaSO_4$ and $Mg(OH)_2$ solids did not interact with the carbonate-loaded solutions and remained unconverted. However, no conversion to barium or magnesium zincate phases was also found under all studied experimental conditions. Within this study, the conversion properties of alkaline-earth barium and magnesium-containing solids to their corresponding carbonate phases after interacting with dissolved carbonate-loaded solutions were discussed considering the solubilities of these solids. In addition, infrared spectra and scanning electron microscope images of some converted solids obtained after selected experiments were also presented within the scope of this study.

Araştırma Makalesi

Research Article

* Sorumlu yazar; e-posta : ilhanehsani@sirnak.edu.tr



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Başvuru Tarihi	: 12.11.2021	Submission Date	: 12.11.2021
Kabul Tarihi	: 06.04.2022	Accepted Date	: 06.04.2022

1. Giriş

'Doğrudan dönüşüm' yöntemi, ticari ölçekte, sölestin (doğal SrSO_4) cevher ve/veya konsantrelerinden, kalıcı mıknaş, cam ve çeşitli stronsiyum kimyasallarının üretimleri ile piroteknikte kullanılan stronsiyum karbonatın (SrCO_3) eldesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde, SrSO_4 ($K_{\text{çç}}$: $3,44 \cdot 10^{-7}$; Lide, 2010) ve SrCO_3 ($K_{\text{çç}}$: $5,60 \cdot 10^{-10}$; Lide, 2010) katılarının çözünürlük çarpımı sabiti değerleri arasındaki büyük fark dolayısıyla, çözünmüş karbonat içeren sıcak haldeki sulu sodyum karbonat çözeltisiyle etkileştirilen sölestin $\text{SrSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{SrCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 'doğrudan dönüşüm' tepkimesi uyarınca stronsiyum karbonata dönüştürülmektedir (Castillejos, de la Cruz ve Uribe, 1996; Lide, 2010; Singerling, 2017). Öte yandan, sodyum karbonat kullanarak hidrotermal (150-250°C) koşullar altında (Suárez-Orduña, Rendón-Angeles, López-Cuevas ve Yanagisawa, 2004) veya mekanokimyasal yöntemlerle (Obut, Baláz ve Girgin, 2006; Setoudeh, Welham ve Azami, 2010) de sölestinin stronsiyum karbonata dönüştürülmesine yönelik farklı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Bunların dışında, sodyum bikarbonat kullanarak sölestininden doğrudan dönüşüm yoluyla stronsiyum karbonat elde edilebileceği Yan, Zhang, Asselin, Duan ve Li (2021) tarafından gösterilmiştir.

Esas olarak galvanizleme işlemleri ile çeşitli alaşımların eldesinde kullanılan çinko, sfalerit (ZnS) içeren sülfürlü çinko cevherleri haricinde simitsonit (ZnCO_3) içeren sülfürlü olmayan tipteki çinko cevherlerinden de elde edilebilmektedir. Simitsonit cevherlerindeki çinkonun, bu cevherlerdeki en önemli safsızlıklar olan kalsit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ve/veya götit (FeOOH) minerallerine karşı, sodyum hidroksit liçiyile seçimli olarak çözelti fazına alınabildiği literatür çalışmalarıyla gösterilmiştir (Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019; Kaya, Hussaini ve Kursunoglu, 2020; Kumaş, Ehsani ve Obut, 2020; Mujahed, 1966). Sodyum hidroksit liçi sonrasında ortaya çıkan ve çözünmüş halde karbonat (CO_3^{2-}), hidroksil (OH^-) ile zinkat (örn: $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) türlerini içeren yüklü liç çözeltilerindeki çinko, çeşitli çöktürme yöntemleri kullanılarak metalik (Zn) veya bileşik (ZnO) formunda çözeltiden kazanılabilmektedir. Çözelti fazında kalan karbonat ise kalsiyum hidroksit kullanılarak $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2\text{OH}^- + \text{CaCO}_3$ 'doğrudan dönüşüm' tepkimesi uyarınca çözeltiden ayrılabilen ve liç reaktifinin geri dönüşümü sağlanabilmektedir (Baroch, Hilliard ve Lang, 1953).

Sodyum hidroksit çözeltisi içinde yerel bir simitsonit cevherini liç ederek elde ettiği yüklü liç çözeltisiyle, kalsiyum içeren jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve analitik saflıkta kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) katılarını 'doğrudan dönüşüm' yöntemi prensibi çerçevesinde etkileştiren

Ehsani ve Obut (2019), yüklü çözelti içindeki çözünmüş çinkonun metalik çinko veya çinko oksit formları dışında, batarya, katalizör ve diğer bazı sektörlerde (Rubio-Caballero, Santamaría-González, Mérida-Robles, Moreno-Tost, Jiménez-López ve Maireles-Torres, 2009; Gómez-Ortiz, González-Gómez, de la Rosa-García, Oskam, Quintana, Soria-Castro, Gómez-Cornelio ve Ortega-Morales, 2014; Wang, Yang, Yang, Fan ve Wang, 2014; Min, Oh, Kim, Choi ve Eom, 2019; Ouanji, Ellouzi, Kacimi ve Ziyad, 2019; Zagada-Dominguez, de la Rosa-García, Ruiz-Gómez, López-González, Soria-Castro, Quintana ve Gómez-Cornelio, 2020) kullanılabilen sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) formunda da elde edilebileceğini göstermiştir. Aynı çalışmada, ayrıca, yüklü çözelti içinde çözünmüş halde bulunan karbonatın, stronsiyum içeren sölestin ve analitik saflıkta stronsiyum sülfat katıları kullanılarak kalsiyum karbonata kıyasla daha yüksek ticari öneme sahip stronsiyum karbonat olarak 'doğrudan dönüşüm' yöntemi prensibi çerçevesinde çözelti fazından ayrılabilceği de gösterilmiştir.

Bu çalışmada ise yukarıda bahsedilen kalsiyum veya stronsiyum toprak alkali metallerini içeren katılarda olduğu gibi, genel olarak karbonat formlarının çözünürlük çarpımı sabiti değerleri hidroksit veya sülfat formlarına kıyasla daha düşük değerlerde olan baryum hidroksit/sülfat ile magnezyum hidroksit/sülfat katıları, ilk kez, yerel bir simitsonit cevherinin farklı derişimlerdeki sodyum hidroksit çözeltilerinde liç edilmesi sonrasında oluşan çözünmüş karbonat yüklü çözeltilerle etkileştirilmiş ve bu etkileşimler, oluşan dönüşmüş katıların X-ışını kırınımı (XRD), zayıflatılmış toplam yansıma kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları kullanılarak incelenmiştir. Bu yolla, stronsiyum içeren katıların kullanımlarında gözlemlendiği gibi çözünmüş karbonatın yüklü çözeltilerden alternatif bir yöntem olarak baryum veya magnezyum içeren katıların kullanımıyla da ayrılıp ayrılamayacağı ortaya çıkarılmış olacaktır.

2. Malzeme ve Yöntem

Doğrudan dönüşüm deneylerinde, baryum hidroksit oktahidrat (ZAG Kimya, min. %99,2 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), baryum sülfat (ZAG Kimya, min. %99,9 BaSO_4), magnezyum hidroksit (Sigma-Aldrich, min. %95,0 $\text{Mg}(\text{OH})_2$) ve magnezyum sülfat heptahidrat (Merck, min. %98,0 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) katıları ile birlikte klasik laboratuvar ekipmanları ve saf su kullanılmıştır.

Tipik bir 'doğrudan dönüşüm' deneyi, yerel (Kayseri) bir simitsonit cevherinin 3 M (4 M veya 8 M) NaOH çözeltisinde liç edilmesi sonrasında elde edilen 100 mL

hacmindeki çözünmüş karbonat içeren yüklü liç çözeltilisine, Ba:CO₃⁻² mol oranı 1:2 olacak biçimde hesaplanmış miktarlardaki baryum içeren katının (baryum hidroksit oktahidrat ya da baryum sülfat) ilavesiyle başlatılmıştır. Oda sıcaklığında, iki saat süreyle, kapalı bir borosilikat cam reaktör içinde sabit hızdaki manyetik karıştırma altında gerçekleşen etkileşimin (doğrudan dönüşümün) ardından gerçekleştirilen katı/sıvı ayırımı, yıkama ve kurutma (105°C'de) adımları ile dönüşmüş katı elde edilmiştir. Baryum içeren katılar kullanılarak gerçekleştirilen 'doğrudan dönüşüm' deneyleri, magnezyum içeren katılar (magnezyum hidroksit ve magnezyum sülfat heptahidrat) için de benzer biçimde tekrarlanmış olup uygulanan Mg:CO₃⁻² mol oranı 1:2 ve etkileşim süresi ise bir saattir. Her bir doğrudan dönüşüm deneyi neticesinde elde edilen dönüşmüş katı, daha sonra yapılacak XRD (Rigaku, CuKα ışınımı), ATR-IR (Perkin Elmer, Spectrum 2) ve SEM (FEI, Inspect F50) analizleri için kapalı cam kaplara konularak muhafaza altına alınmıştır. 3 M, 4 M ve 8 M NaOH çözeltileri kullanılarak elde edilmiş olan yüklü çözeltilerin içerdikleri çözünmüş karbonat miktarları sırasıyla 22,6, 22,9 ve 25,3 g/L olup (Ehsani ve diğ., 2019) bu çözeltilerdeki çözünmüş haldeki baskın tür CO₃⁻²'dir (Castillejos ve diğ., 1996). Simitsonit cevherinin liçi sırasında kullanılan sodyum hidroksit çözeltisi derişimleri, uygulanan toprak alkali metal:çözünmüş karbonat mol oranı ile etkileşim süreleri yapılan ön denemeler ve önceki literatür çalışmaları (Ehsani ve diğ., 2019; Ehsani ve Obut, 2019) yardımıyla belirlenmiştir. Yüklü çözeltiler içinde bulunan çözünmüş haldeki zinkat yüksek sıcaklıklarda duraysız olduğundan (Debiemme-Chouvy ve Vedel, 1991; Moezzi, Cortie ve McDonagh, 2011; Uekawa, Yamashita, Wu ve Kakegawa, 2004), tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

Deneyisel çalışmalarda kullanılan baryum veya magnezyum içeren hidroksit ile sülfat katılarının çözünürlük çarpımı sabiti değerleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1

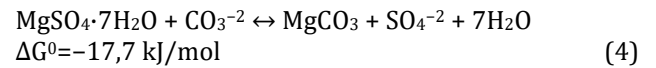
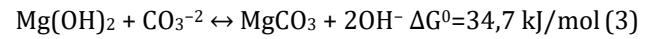
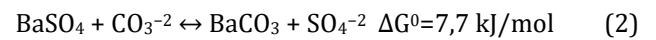
Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Katıların Çözünürlük Çarpımı Sabiti Değerleri (Lide, 2010)

Katı	Çözünürlük Çarpımı Sabiti
BaCO ₃	2,58·10 ⁻⁹
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Suda Çözünür*
BaSO ₄	1,08·10 ⁻¹⁰
MgCO ₃	6,82·10 ⁻⁶
Mg(OH) ₂	5,61·10 ⁻¹²
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Suda Çözünür**

*: 3,76^{20°C} g/100 g H₂O; Patnaik, 2003

** : 71,0^{20°C} g/100 mL H₂O; Patnaik, 2003

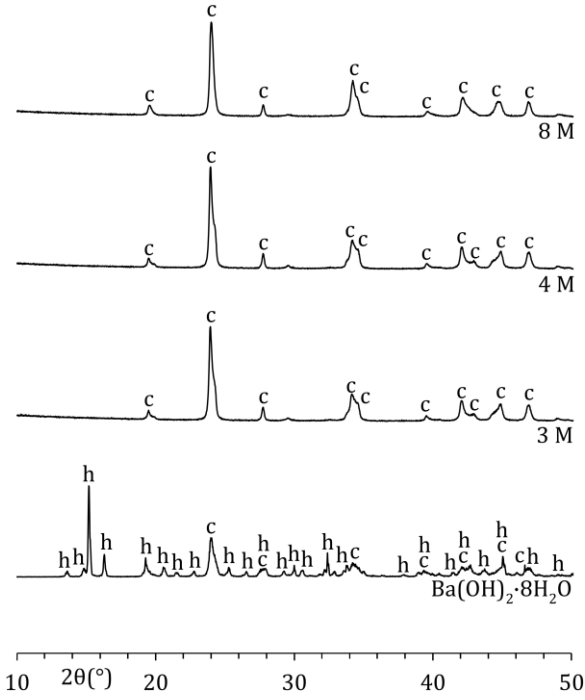
Deneylerde kullanılan toprak alkali metal hidroksit veya sülfat katılarının ilgili toprak alkali metal karbonatlara dönüşümlerine ilişkin teorik tepkimeler ile bu tepkimelerin serbest enerji değişimi değerleri (Benson ve Teague, 1980; Barin, 1995; Free, 2013) Denklem (1)-(4)'te sunulmaktadır. Denklem (1)-(4)'ten görüldüğü üzere çözünmüş karbonat içeren yüklü liç çözeltileri içinde Ba(OH)₂·8H₂O'nun BaCO₃'e ve MgSO₄·7H₂O'nun da MgCO₃'e dönüşümü termodinamik açıdan olası görünmektedir (ΔG⁰<0). BaSO₄ ve Mg(OH)₂ katılarının kullanıldığı deneylerde ise ilgili karbonat fazlarına dönüşümün olması beklenmemektedir (ΔG⁰>0).



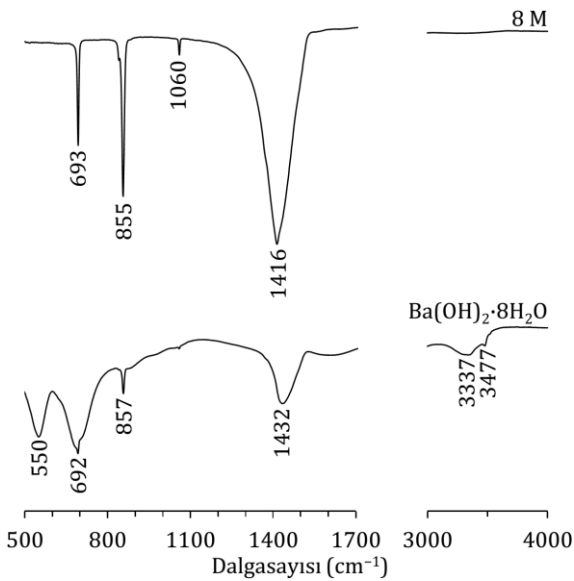
Simitsonit cevherinin 3 M, 4 M ve 8 M NaOH çözeltilerinde ayrı ayrı liç edilmesi sonrasında elde edilen üç ayrı karbonat yüklü çözeltiliyle Ba(OH)₂·8H₂O katısının etkileştirilmesi sonrasında oluşan dönüşmüş katıların XRD desenleri, orijinal Ba(OH)₂·8H₂O katısının deseni ile birlikte Şekil 1'de verilmektedir. Şekil 1'den görüldüğü üzere bazı önemli pikleri 2θ=15,15°, 16,26° ve 19,24°'de (XRD kart no.: 26-0155) bulunan Ba(OH)₂·8H₂O katısına ait tüm XRD pikleri dönüşmüş katıların desenlerinde yer almamaktadır. Uygulanan her bir NaOH derişimi için de geçerli olmak üzere, oluşan dönüşmüş katıların desenleri tümüyle BaCO₃ fazına ait olan XRD piklerini, örn.: 2θ=23,92°, 34,13° ve 42,04°'de (XRD kart no.: 05-0378), içermektedir. Su içinde çözünür (Tablo 1) Ba(OH)₂·8H₂O'nun su içinde çok az çözünür BaCO₃'e (0,0025^{25°C} g/100 mL H₂O; Patnaik, 2003) dönüşümünün hem iki katı arasındaki büyük çözünürlük farkı hem de ilgili dönüşüm tepkimesinin (Denklem (1)) oldukça düşük serbest enerji değişimi değerine sahip olması dolayısıyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

Ba(OH)₂·8H₂O katısının BaCO₃ katısına dönüşümü ATR-IR analiziyle de incelenmiş olup simitsonit cevherinin 8 M NaOH çözeltilisinde liç edilmesi sonrasında elde edilen karbonat yüklü çözeltiliyle Ba(OH)₂·8H₂O'nun etkileştirilmesi sonrasında oluşan BaCO₃'ün ATR-IR spektrumu da Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2'de 1416 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹, 855 cm⁻¹ ve 693 cm⁻¹ dalgasayı değerlerinde gözlenen ve sırasıyla BaCO₃ katısının yapısında yer alan karbonat gruplarının asimetric gerilme, simetric gerilme, düzlem dışı eğilme ve düzlemsel eğilmesine ait olan absorpsiyonlar (Adler ve Kerr, 1963), Şekil 1'de verilen XRD analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak Ba(OH)₂·8H₂O katısının tümüyle BaCO₃

katısına dönüştüğünü işaret etmektedir. Orijinal $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ katısının XRD deseninde yer alan düşük şiddetli $BaCO_3$ piklerinin havadaki karbon dioksit ile etkileşim sebebiyle oluştuğu düşünülmekte olup (Zhang ve Saito, 1997), orijinal $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ katısının ATR-IR spektrumunda 1432 cm^{-1} , 857 cm^{-1} ve 692 cm^{-1} dalgasayısı değerlerinde yer alan karbonat gruplarına ait piklerin varlığı da bu düşüncüyü desteklemektedir.

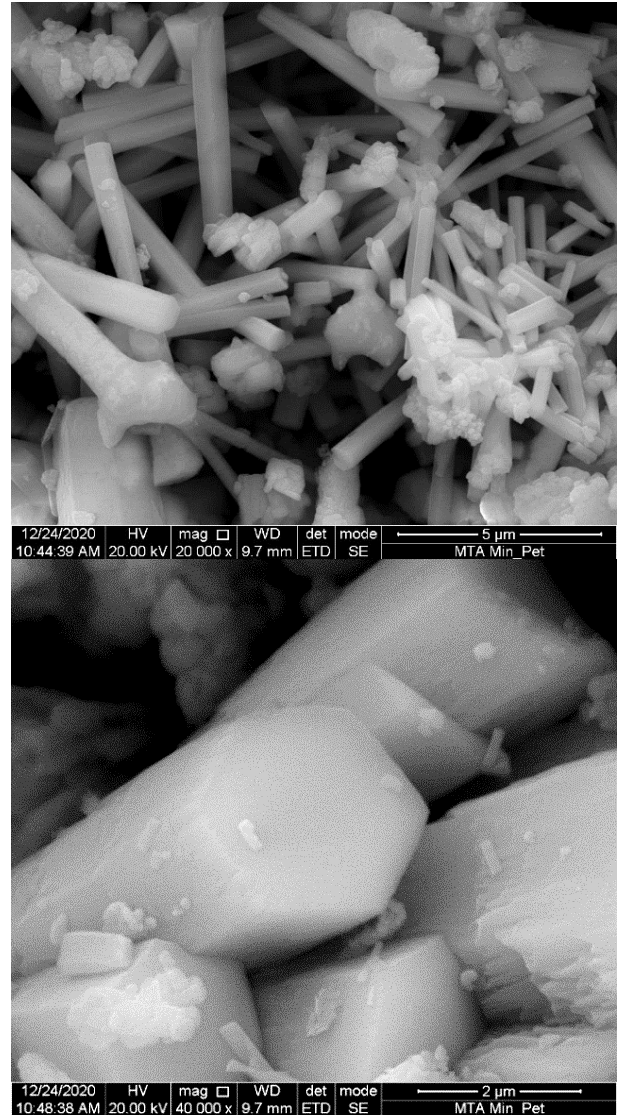


Şekil 1. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ Katısı Kullanılarak Elde Edilen Dönüşmüş Katıların XRD Desenleri (h: $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, c: $BaCO_3$)



Şekil 2. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ Katısı Kullanılarak Elde Edilen Dönüşmüş Katının ATR-IR Spektrumu

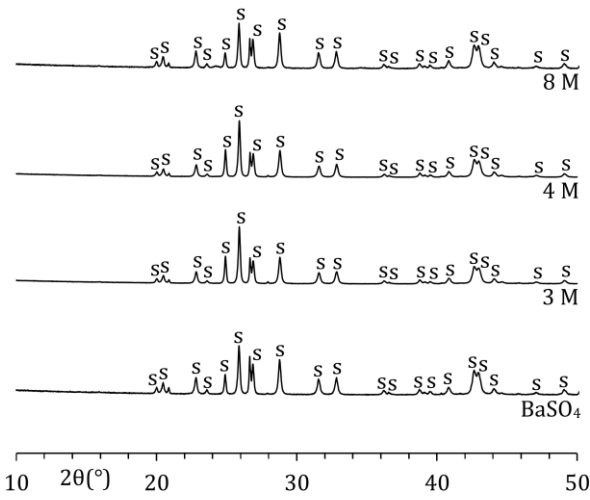
Simitsonit cevherinin 8 M NaOH çözeltisinde liçi sonrasında oluşan karbonatlı çözeltiyle $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ katısının etkileşimi neticesinde elde edilen $BaCO_3$ katısının SEM görüntüleri ise Şekil 3'te sunulmaktadır. Şekil 3'ten görüleceği üzere doğrudan dönüşüm yoluyla oluşan $BaCO_3$ katısı (kristal sistemi: ortorombik), çeşitli literatür çalışmalarından da görüldüğü gibi (Shamsipur, Pourmortazavi, Hajimirsadeghi ve Roushani, 2013; Sreedhar, Satya Vani, Keerthi Devi, Sreeram ve Basaveswar Rao, 2012; Xu ve Xue, 2006), farklı boy/çap oranlarına sahip altıgen kesitli çubuk şeklindeki tanelerden oluşmaktadır.



Şekil 3. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ Katısı Kullanılarak Elde Edilen Dönüşmüş Katının SEM Görüntüleri

Şekil 4'te simitsonit cevherinin 3 M, 4 M ve 8 M NaOH çözeltilerinde liçi neticesinde ortaya çıkan karbonatlı çözeltilerle $BaSO_4$ 'ün etkileştirilmesi sonrasında oluşan katıların XRD desenleri, orijinal $BaSO_4$ katısının XRD

deseniyle birlikte görülmektedir. Bazı şiddetli pikleri $2\theta=25,86^\circ$, $28,75^\circ$ ve $42,62^\circ$ 'de (XRD kart no.: 24-1035) bulunan $BaSO_4$ 'e ilişkin tüm XRD piklerinin dönüşmüş katıların desenlerinde de aynı açı değerlerinde yer aldığı Şekil 4'ten izlenebilmektedir. Bu durum, $BaCO_3$ 'e kıyasla $BaSO_4$ 'ün daha düşük çözünürlük çarpımı sabiti değerine (Tablo 1) ve Denklem (2)'deki teorik dönüşüm tepkimesinin pozitif serbest enerji değişimi değerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan, baryum sülfatın baryum hidroksite de dönüşmediği, Şekil 4'te verilen XRD desenlerinden ve $BaSO_4 + 2OH^- \leftrightarrow Ba(OH)_2 + SO_4^{2-}$ ($\Delta G^0=72,6$ kJ/mol) tepkimesinin pozitif serbest enerji değişimi değerinden anlaşılmaktadır.

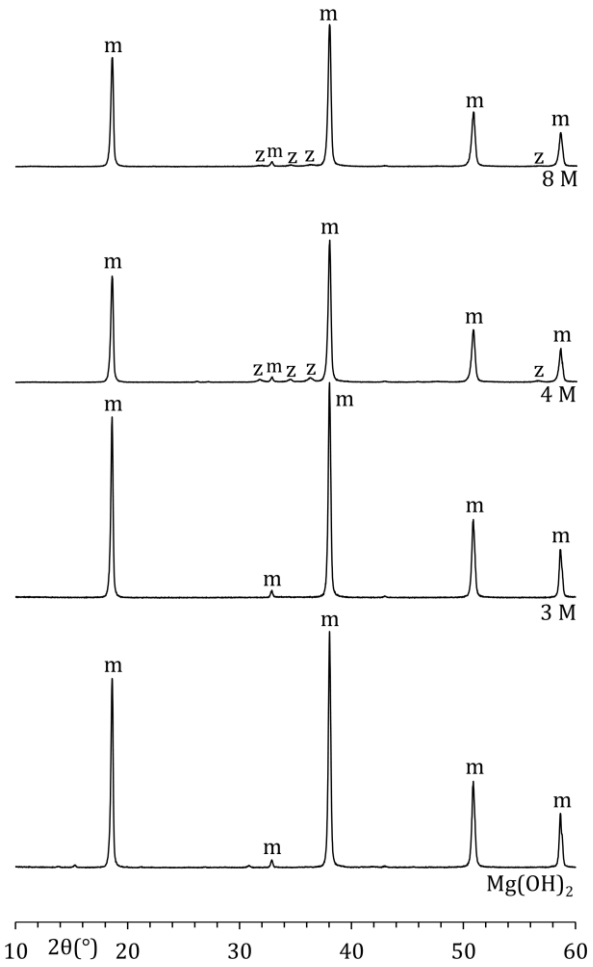


Şekil 4. $BaSO_4$ Katsısı Kullanılarak Elde Edilen Dönüşmüş Katıların XRD Desenleri (s: $BaSO_4$)

Simitsonit cevherinin NaOH çözeltilerindeki liç işlemi sonrasında oluşan ve çözülmüş karbonat, hidroksil ile zinkat iyonlarını içeren yüklü liç çözeltileri kullanılmış olmasına rağmen dönüşüm deneyleri sonrasında, baryum içeren her iki katının kullanımı için de geçerli olmak üzere, $BaZn(OH)_4 \cdot xH_2O$ ve $Ba_2Zn(OH)_6$ gibi farklı bileşimlere sahip sulu ve/veya susuz baryum zinkat katılarına (Scholder ve Weber, 1933; Monk ve Mortifee, 1960; Stahl ve Jacobs, 1998a,b) dönüşümün olmadığı XRD analizleri (bkz. Şekil 1 ve Şekil 4) ile ortaya çıkarılmıştır. Baryum zinkat katılarına ilişkin herhangi bir çözünürlük çarpımı sabiti değerini içeren literatür çalışmasına rastlanılmadığı için olası baryum zinkat fazlarının oluşumu hakkında detaylı bir tartışma yapılamamıştır.

Simitsonit cevherinin 3 M, 4 M ve 8 M NaOH çözeltilerinde liçyle oluşan karbonat yüklü çözeltilerle $Mg(OH)_2$ 'nin etkileştirilmesi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri, orijinal $Mg(OH)_2$ katısının deseniyle beraber Şekil 5'te verilmektedir. Şekil 5'ten görüldüğü gibi $Mg(OH)_2$ 'ye ait tüm XRD pikleri (XRD

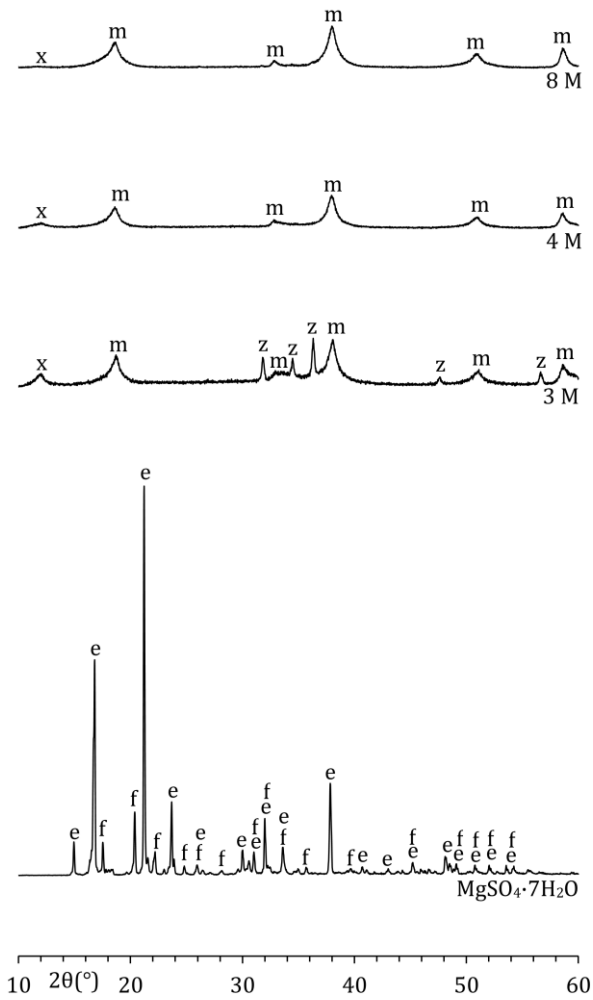
kart no.: 44-1482) dönüşmüş katıların desenlerinde de yer almakta olup, uygulanan tüm NaOH derişimleri için geçerli olmak üzere, teorik olarak yazılan Denklem (3) uyarınca $MgCO_3$ fazına dönüşüm gerçekleşmemektedir. Bu durumu, $MgCO_3$ katısına kıyasla, $Mg(OH)_2$ katısının çok daha düşük çözünürlük çarpımı sabiti değerine (Tablo 1) ve Denklem (3)'te verilen dönüşüm tepkimesinin oldukça büyük pozitif serbest enerji değişimi değerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 4 M ve 8 M NaOH kullanılan durumlar için dönüşmüş katıların içinde eser miktarlarda çinko oksit (ZnO, XRD kart no.: 36-1451) bulunduğu Şekil 5'ten görülebilmektedir.



Şekil 5. $Mg(OH)_2$ Katsısı Kullanılarak Elde Edilen Dönüşmüş Katıların XRD Desenleri (m: $Mg(OH)_2$, z:ZnO)

Şekil 6'da simitsonit cevherinin 3 M, 4 M ve 8 M NaOH çözeltilerinde liç edilmesi sonrasında elde edilen karbonatlı çözeltilerle $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 'nun etkileştirilmesi yoluyla oluşan katıların XRD desenleri, orijinal $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 'nun deseni ile birlikte kıyaslamalı olarak verilmektedir. Şekil 6'dan görüleceği üzere $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı tümüyle dönüşüme uğramakta ve tüm XRD pikleri (XRD kart no.: 36-0419) etkileşim sonrasında oluşan

dönüşmüş katıların desenlerinde yer almamaktadır. Her bir dönüşmüş katının XRD deseni de Denklem (4) uyarınca oluşması beklenen $MgCO_3$ fazı yerine $Mg(OH)_2$ fazına ait XRD piklerinden (XRD kart no.: 44-1482) oluşmaktadır. $MgCO_3$ 'e kıyasla $Mg(OH)_2$ 'nin çözünürlük çarpımı sabiti değerinin oldukça düşük olması ve Denklem (4)'e kıyasla daha düşük serbest enerji değişimi değerine sahip $MgSO_4 \cdot 7H_2O + 2OH^- \leftrightarrow Mg(OH)_2 + SO_4^{2-} + 7H_2O$ ($\Delta G^0 = -52,4$ kJ/mol) tepkimesinin varlığı sebepleriyle, etkileşimi takiben $MgCO_3$ yerine $Mg(OH)_2$ katısı oluşmaktadır. Diğer taraftan, orijinal $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı, XRD deseninden (Şekil 6) görüldüğü üzere düşük miktarlarda $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (XRD kart no.: 24-0719) fazını da içermektedir.

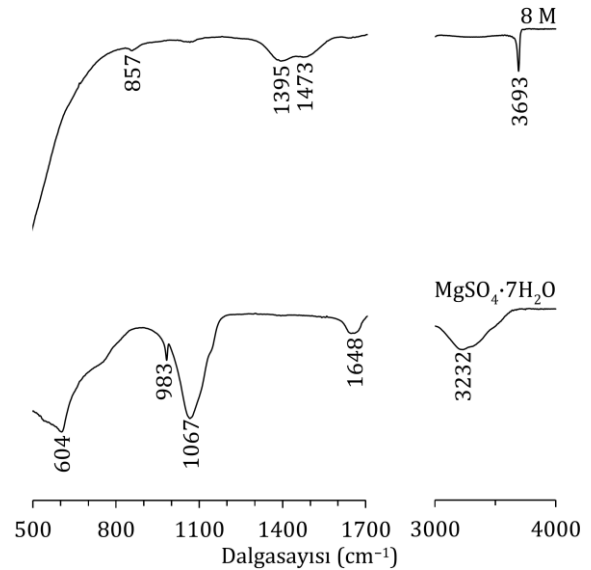


Şekil 6. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katısı Kullanılarak Elde Edilen Dönüşmüş Katıların XRD Desenleri (e: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, f: $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, m: $Mg(OH)_2$, z: ZnO, x: Tanımlanamadı.)

3 M NaOH çözeltisi ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı kullanılarak elde edilmiş olan dönüşmüş katı (bkz. Şekil 6, desen 3 M), ana faz olan $Mg(OH)_2$ ile birlikte düşük miktarlarda çinko oksit ve eser miktarlarda da tanımlanamayan ayrı bir faz içermektedir. 4 M ile 8 M NaOH kullanılan

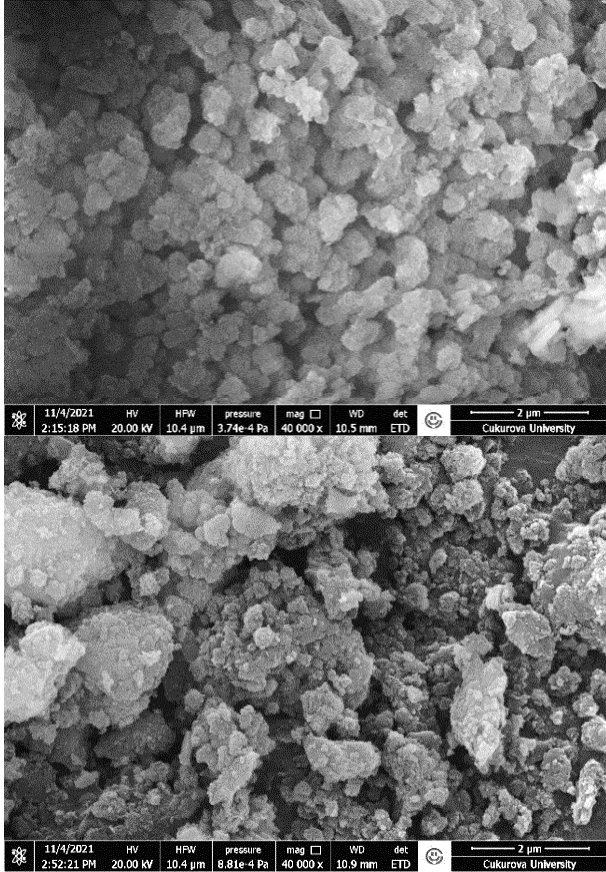
durumlarda elde edilen dönüşmüş katılar ise ana faz olan $Mg(OH)_2$ ile birlikte çok daha düşük miktarlarda yine tanımlanamayan ayrı bir fazı içermektedirler.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 'nun $Mg(OH)_2$ 'ye dönüşümü ATR-IR analizi kullanılarak da izlenmiş olup 8 M NaOH kullanımında elde edilen ve en az miktarda safsızlık içeren (bkz. Şekil 6, desen 8 M) dönüşmüş katının ATR-IR spektrumu Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'de 3693 cm^{-1} dalgasayısı değerinde gözlenen absorpsiyon pikininin, $Mg(OH)_2$ 'nin yapısında yer alan hidroksil gruplarının gerilmesinden kaynaklandığı öngörülmektedir (Chukanov, 2014). Ayrıca, karbonat gruplarıyla ilgili olduğu ve 1473 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} ve 857 cm^{-1} dalgasayısı değerlerinde yer alan piklerin de dönüşmüş katı içinde bulunan, muhtemelen karbonat grubu içeren (Huang ve Kerr, 1960), çok daha düşük miktarlardaki tanımlanamayan ayrı bir fazdan kaynaklandığı öngörülmektedir. Orijinal $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katısının ATR-IR spektrumunda (Şekil 7) 604 cm^{-1} , 983 cm^{-1} ve 1067 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ içindeki sülfat gruplarının, sırasıyla, eğilme, simetrik gerilme ve asimetrik gerilmeleriyle ilişkili oldukları düşünülmektedir. 1648 cm^{-1} ve 3232 cm^{-1} dalgasayısı değerlerindeki pikler de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı içindeki sudan kaynaklanmaktadır (Ruiz-Agudo, Putnis ve Rodriguez-Navarro, 2008).



Şekil 7. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katısı Kullanılarak Elde Edilen Dönüşmüş Katının ATR-IR Spektrumu

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı kullanılarak elde edilen ve en az safsızlık içeriğine sahip olan 8 M dönüşmüş katısının farklı büyüklüklere sahip yuvarlak haldeki aglomere tanelerden meydana geldiği Şekil 8'de verilen SEM görüntülerinden gözlenmektedir.



Şekil 8. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Katısı Kullanılarak Elde Edilen Çözünmüş Katının SEM Görüntüleri

Baryum içeren katların kullanımında olduğu gibi, çözünmüş karbonat ile birlikte hidroksil ve zinkat iyonlarını içeren yüklü liç çözeltileriyle magnezyum içeren katların etkileştirilmeleri neticesinde de herhangi bir magnezyum zinkat fazının oluşumu gerçekleşmemiş olup bilinen herhangi bir magnezyum zinkat bileşiği de ilgili literatürde bulunmamaktadır (Ropp, 2013).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, baryum veya magnezyum içeren hidroksit/sülfat katılarıyla sülfürlü olmayan tipteki yerel bir simitsonit çinko cevherinin farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde liçi sonrasında ortaya çıkan ve çözünmüş halde karbonat ile çinko içeren yüklü çözeltiler arasındaki etkileşimler XRD analizleri kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. Oldukça düşük çözünürlük çarpımı sabiti değerlerine sahip olan $BaSO_4$ ve $Mg(OH)_2$ katıları karbonat yüklü çözeltilerle etkileşmemekte iken suda çözünür $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ katıları, sırasıyla, tek faz olarak $BaCO_3$ ve ana faz olarak $Mg(OH)_2$ içeren katılara dönüşmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan karbonat yüklü liç çözeltileri çözünmüş halde zinkat iyonlarını da içeriyor

olmasına rağmen, gerçekleştirilen deneyler sonrasında baryum veya magnezyum zinkat fazlarına dönüşümün olmadığı da gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular, simitsonit içeren çinko karbonat cevherlerinin sodyum hidroksit liçiyle değerlendirilmeleri esnasında ortaya çıkan yüklü çözeltilerdeki çözünmüş karbonatın, alternatif bir yöntem olarak, baryum hidroksit kullanımıyla çözelti fazından baryum karbonat formunda ayrılabilceğini işaret etmektedir.

Teşekkür

Yazarlar, desteğinden dolayı, Yükseköğretim Kurulu Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı'na (ÖYP) teşekkür eder.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmaya; İlhan EHSANİ literatür araştırması, liç deneylerinin yapılması, bazı doğrudan dönüşüm deneylerinin yapılması, deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve makalenin yazımı; Arman EHSANİ aletsel analizlerin yapılması, deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve makalenin yazımı; Abdullah OBUT literatür araştırması, bazı doğrudan dönüşüm deneylerinin yapılması, deney sonuçlarının değerlendirilmesi ve makalenin yazımı konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Adler, H.H. ve Kerr, P.F. (1963). Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. *American Mineralogist*, 48, 124-137.
- Barin, I. (1995). *Thermochemical Data of Pure Substances*. 3rd Edition, Weinheim, VCH.
- Baroch, C.T., Hilliard, R.V. ve Lang, R.S. (1953). The caustic electrolytic-zinc process. *Journal of The Electrochemical Society*, 100, 165-172. doi: <https://doi.org/10.1149/1.2781101>
- Benson, L.V. ve Teague, L.S. (1980). *A Tabulation of Thermodynamic Data for Chemical Reactions Involving 58 Elements Common to Radioactive Waste Package Systems*. Topical Report for Rockwell International, 97 sayfa.
- Castillejos, A.H.E., de la Cruz, F.P. del B. ve Uribe, A.S. (1996). The direct conversion of celestite to strontium

- carbonate in sodium carbonate aqueous media. *Hydrometallurgy*, 40, 207-222. doi: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00060-G](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00060-G)
- Chukanov, N.V. (2014). *Infrared Spectra of Mineral Species*. Volume 1, Dordrecht, Springer.
- Debiemme-Chouvy, C. ve Vedel, J. (1991). Supersaturated zincate solutions: A study of the decomposition kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 138, 2538-2542. doi: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2086013>
- Ehsani, İ. ve Obut, A. (2019). Conversion behaviours of Sr- and Ca-containing solids in dissolved carbonate containing alkaline pregnant zinc leaching solutions. *Minerals Engineering*, 135, 9-12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.031>
- Ehsani, I., Ucyildiz, A. ve Obut, A. (2019). Leaching behaviour of zinc from a smithsonite ore in sodium hydroxide solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 55, 407-416. doi: <https://doi.org/10.5277/ppmp18150>
- Free, M.L. (2013). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. New Jersey, John Wiley & Sons.
- Gómez-Ortíz, N.M., González-Gómez, W.S., de la Rosa-García, S.C., Oskam, G., Quintana, P., Soria-Castro, M., Gómez-Cornelio, S. ve Ortega-Morales, B.O. (2014). Antifungal activity of $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ coatings for the preservation of limestone monuments. An in vitro study, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 91, 1-8. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.02.005>
- Huang, C.K. ve Kerr, P.F. (1960). Infrared study of the carbonate minerals. *American Mineralogist*, 45, 311-324.
- Kaya, M., Hussaini, S. ve Kursunoglu, S. (2020). Critical review on secondary zinc resources and their recycling technologies. *Hydrometallurgy*, 195, 105362. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105362>
- Kumaş, C., Ehsani, I. ve Obut, A. (2020). Dissolution properties of a dolomite containing zinc ore in sodium hydroxide solutions. *Scientific Mining Journal*, 59, 93-100. doi: <https://doi.org/10.30797/madencilik.757995>
- Lide, D.R. (2010). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition, Florida, CRC Press.
- Min, Y.-J., Oh, S.-J., Kim, M.-S., Choi, J.-H. ve Eom, S. (2019). Calcium zincate as an efficient reversible negative electrode material for rechargeable zinc-air batteries, *Ionics*, 25, 1707-1713. doi: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2619-y>
- Moezzi, A., Cortie, M. ve McDonagh, A. (2011). Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles. *Dalton Transactions*, 40, 4871-4878. doi: <https://doi.org/10.1039/c0dt01748e>
- Monk, H. ve Mortifee, A.V.W. (1960). The system barium oxide, zinc oxide and water at 90° and 70°C. *Journal of Applied Chemistry*, 10, 456-460.
- Mujahed, S.B. (1966). *Electrowinning in Alkaline Medium-Electrolytic Production of Lead and Zinc from an Oxidized Ore from Develi (Kayseri) via Caustic Leaching* (Yüksek Lisans Tezi). Middle East Technical University, Ankara.
- Obut, A., Baláž, P. ve Girgin, İ. (2006). Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO_3 . *Minerals Engineering*, 19, 1185-1190. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.11.001>
- Ouanji, F., Ellouzi, I., Kacimi, M. ve Ziyad, M. (2019). Ca-hydroxyzincate: Synthesis and enhanced photocatalytic activity for the degradation of methylene blue under UV-light irradiation, *Chemistry Africa*, 2, 395-400. doi: <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00067-w>
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York, McGraw-Hill.
- Ropp, R.C. (2013). *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Amsterdam, Elsevier.
- Rubio-Caballero, J.M., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Jiménez-López, A. ve Maireles-Torres, P. (2009). Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 339-346. doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.041>
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V. ve Rodriguez-Navarro, C. (2008). Interaction between epsomite crystals and organic additives. *Crystal Growth & Design*, 8, 2665-2673. doi: <https://doi.org/10.1021/cg070442n>
- Scholder, R. ve Weber, H. (1933). Das amphotere Verhalten von metallhydroxyden. II. Über zinkate. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 215, 355-368.
- Setoudeh, N., Welham, N.J. ve Azami, S.M. (2010). Dry mechanochemical conversion of SrSO_4 to SrCO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 492, 389-391. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.114>
- Shamsipur, M., Pourmortazavi, S.M., Hajimirsadeghi, S.S. ve Roushani, M. (2013). Applying Taguchi robust design to the optimization of synthesis of barium carbonate nanorods via direct precipitation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423, 35-41. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.042>
- Singerling, S.A. (2017). *Strontium - Advance Release*. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 7 sayfa.

- Sreedhar, B., Satya Vani, Ch., Keerthi Devi, D., Sreeram, V. ve Basaveswar Rao, M.V. (2012). Biomimetic mineralization of BaCO₃ microstructures by simple CO₂ diffusion method. *American Journal of Materials Science*, 2, 105-109. doi: <https://doi.org/10.5923/j.materials.20120204.02>
- Stahl, R. ve Jacobs, H. (1998a). Synthese und kristallstruktur von Sr₂Zn(OH)₆ und Ba₂Zn(OH)₆. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 624, 17-20. doi: <https://doi.org/10.1002/zaac.19976230816>
- Stahl, R. ve Jacobs, H. (1998b). Synthese und kristallstruktur von BaZn(OH)₄·H₂O. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 624, 21-24. doi: <https://doi.org/10.1002/zaac.19976230167>
- Suárez-Orduña, R., Rendón-Angeles, J.C., López-Cuevas, J. ve Yanagisawa, K. (2004). The conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, S1331-S1344. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/14/046>
- Uekawa, N., Yamashita, R., Wu, Y.J. ve Kakegawa, K. (2004). Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing Zn(OH)₄²⁻ ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 442-446. doi: <https://doi.org/10.1039/B310306D>
- Wang, R., Yang, Z., Yang, B., Fan, X. ve Wang, T. (2014). A novel alcohol-thermal synthesis method of calcium zincates negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 246, 313-321. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.097>
- Xu, J. ve Xue, D. (2006). Chemical synthesis of BaCO₃ with a hexagonal pencil-like morphology. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 1427-1431. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.105>
- Yan, F., Zhang, X., Asselin, E., Duan, D. ve Li, Z. (2021). Preparation of strontium carbonate via celestite leaching in NaHCO₃ using two interconnected reactors. *Hydrometallurgy*, 204, 105729. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105729>
- Zagada-Dominguez, U., de la Rosa-García, S., Ruiz-Gómez, M., López-González, R., Soria-Castro, M., Quintana, P. ve Gómez-Cornelio, S. (2020) Photocatalytic and antifungal activity of CaZn₂(OH)₆·2H₂O mixed with Ca(OH)₂ for its application in cultural heritage, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 392, 112440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112440>
- Zhang, Q. ve Saito, F. (1997), Non-thermal production of barium carbonate from barite by means of mechanochemical treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30, 724-727. doi: <https://doi.org/10.1252/jcej.30.724>