



Ağırlıklı olarak lizardit içeren bir kromit zenginleştirme tesisi atığından magnezyum ekstraksiyonu için liç koşullarının optimizasyonu

Optimization of leaching conditions for extraction of magnesium from a chromite beneficiation plant tailing predominantly containing lizardite

Hakan ÇİFTÇİ^{a*}, Bekir ARSLAN^a, Ayşegül BİLEN^b, Zeyni ARSOY^a ve Bahri ERSOY^a

^a Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

^b Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, Türkiye

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:

Liç, Lizardit,
Magnezyum, Amorf
silika, Kromit tesis atığı.

ÖZ

Bu çalışmada, ağırlıklı olarak lizardit içeren bir kromit zenginleştirme tesisi atığından magnezyum (Mg) ekstraksiyonu için liç deneyleri yapılmıştır. X-ışını floresans (XRF) ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, kromit zenginleştirme tesisi atık numunesinin ağırlıkça %39,3 MgO içerdiğini ve ağırlıklı olarak lizardit mineralinden oluştuğunu göstermiştir. Liç deneylerinde çözücü olarak hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H₂SO₄) ayrı ayrı kullanılmıştır. Asit derişimi, liç sıcaklığı, liç süresi ve katı oranı liç parametreleri olarak ayrı ayrı incelenerek optimize edilmiştir. Liç sıcaklığı 85°C, katı oranı ağırlıkça %20, liç süresi 120 dakika ve asit derişimleri HCl için 6 M ve H₂SO₄ için 4 M olarak belirlenen optimum liç koşulları altında her iki asit için de maksimum Mg ekstraksiyon verimi yaklaşık %98 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca XRD analizine göre katı haldeki liç kalıntısının esas olarak amorf silikattan oluştuğu belirlenmiştir. Çözünme hızı verileri Jander denklemi kullanılarak açıklanmıştır. Mg çözünme işleminin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Geliş Tarihi: 09.04.2020

Kabul Tarihi: 17.11.2020

Keywords:

Leaching, Lizardite,
Magnesium, Amorphous
silicate, Chromite plant
tailing.

ABSTRACT

In this study, leaching experiments were performed for extraction of magnesium from a chromite beneficiation plant tailing predominantly containing lizardite. The X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) analyzes showed that the tailing sample contains 39.3wt.% MgO and consist of predominantly lizardite mineral. Hydrochloric acid (HCl) and sulphuric acid (H₂SO₄) were used as acids separately in leaching experiments. Acid concentration, leaching temperature, leaching time, and solid ratio were investigated as leaching parameters and optimized. Maximum magnesium extraction yield was determined to be nearly 98% for both acids under optimum leaching parameters which leaching temperature was 85°C, solid ratio was 20wt.%, leaching time was 120 minutes, and acid concentrations were 6 M for HCl and 4 M for H₂SO₄. In addition, it was determined that the leaching residue as a solid state was mainly composed of amorphous silicate according to the XRD analysis. Dissolution rate data were explained using Jander equation. Mg dissolution process found to be diffusion controlled.

Atf bilgisi: Çiftçi, H., Arslan, B., Bilen, A., Arsoy, Z., Ersoy, B. 2021. Optimization of leaching conditions for extraction of magnesium from a chromite beneficiation plant tailing predominantly containing lizardite. Bulletin of the Mineral Research and Exploration 164, 257-265.

<https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.827630>

*Başvurulacak yazar: Hakan ÇİFTÇİ, hakanciftci86@gmail.com

1. Giriş

Serpantin mineralleri, nominal bileşimi $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ olan filossilikatlar, yaklaşık %40 MgO içerir ve kristal yapılarına göre lizardit, krizotil ve antigorit olarak sınıflandırılır (Lacinska vd., 2016; Fedoročková vd., 2012). Bazı cevher zenginleştirme tesisi atıkları bu mineralleri yüksek miktarda içermektedir. Serpantinler CO_2 tutma ve depolama uygulamasında (Wilson vd., 2006, 2009) veya saf magnezyum (Mg) metali, Mg bileşikleri ve amorf silikat (SiO_2) üretiminde değerlendirilebilir. Serpantin yapısındaki Mg, asitle çözündürülerek kolayca çözelti içine alınabilir ve daha sonra çeşitli Mg bileşikleri olarak çöktürülebilir. Mg, bazı karakteristik özelliklerinden dolayı önemli bir metaldir ve alaşım oluşumu, tıbbi ürünler, demir ve çelik üretiminde kükürt giderimi, gübre, refrakter malzemeler, Grignard reaktifi sentezi ve yanmaz materyal olarak kullanılır (Raza vd., 2014). Serpantinin liç işlemi ayrıca geriye katı kalıntı olarak amorf silikat (SiO_2) bırakır. Amorf silikat, bazı malzemelerin (plastikler, kauçuklar, katalizör taşıyıcılar, kimyasal sensörler, yapıstırıcılar, kağıt, boyalar, kaplamalar, sızdırmazlık malzemeleri ve yalıtım malzemeleri) üretiminde dolgu ve katkı maddesi olarak ve bazı malzemelerin (film nanokompozitler ve silikon karbür gibi) mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilir (Bałdyga vd., 2012; Kulikovskiy vd., 2008; Wang vd., 1997).

Serpantinler ayrıca CO_2 baca gazını kararlı magnezyum karbonatlara dönüştürmede umut verici bir teknik olan karbondioksit (CO_2) yakalama ve mineralizasyonla depolama (CCSM) uygulaması için en çekici minerallerdir (Daval vd., 2013; Sanna vd., 2013). CCSM uygulaması iki şekilde uygulanabilir. İlk yöntem, belirli bir sıcaklık ve basınçta mineral ve CO_2 gazının doğrudan reaksiyonunu içerir. İkinci yöntemde ise ilk olarak metal genellikle asitler yoluyla mineralden çözündürülür ve ardından CO_2 ile reaksiyona sokulur. Her iki yöntemde de maksimum verimlilik mineralin yapısına ve bununla birlikte liç ve karbonasyonda kullanılan parametrelere (sıcaklık, katı oranı, tane boyutu, kimyasal derişim, basınç) bağlıdır (Bobicki vd., 2012; Nduagu vd., 2012; Sanna vd., 2012). CCSM, kolay hammadde üretimi (Mg veya Ca bakımından zengin mineraller) ve hammaddenin yeterli rezervlere sahip olması nedeniyle avantajlı bir yöntem olarak görülebilir.

Serpantin veya diğer Mg bakımından zengin minerallerden asit liçi ile Mg ekstraksiyonu üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Arce vd., 2017; Lacinska vd., 2016; Liu vd., 2010). Literatür taramasına göre, kromit zenginleştirme tesisi atıklarından Mg ekstraksiyonunun araştırılmasına yönelik bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada, CCSM uygulaması ve Mg bileşikleri üretiminde kullanılmak üzere büyük potansiyel taşıyan ve ağırlıklı olarak lizardit içeren bir kromit zenginleştirme tesisi atığından maksimum Mg ekstraksiyon verimi elde etmek için liç koşullarının optimizasyonuna odaklanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H_2SO_4) iki farklı çözücü olarak ayrı ayrı kullanılmıştır. Liç sıcaklığı, katı oranı, asit derişimi ve liç süresinin Mg ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri ayrı ayrı incelenmiş ve optimum liç koşulları belirlenmiştir. Liç mekanizmasını açıklamak için ayrıca kinetik çalışmalar yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Başlangıç numunesi (kromit zenginleştirme tesisi atığı), Harmancık-Bursa/Türkiye’de bulunan CVK/Ogelman Madencilik firmasının kromit zenginleştirme tesisi atık stoklarından toplanmıştır. Numune, homojen olması için birkaç farklı noktadan toplanmıştır. Toplanan numuneye kırma, öğütme veya eleme gibi herhangi bir ön işlem yapılmamıştır. Hidroklorik asit (HCl, %35-37) ve sülfürik asit (H_2SO_4 , %95-97) Merck firmasından, Almanya’dan satın alınmıştır.

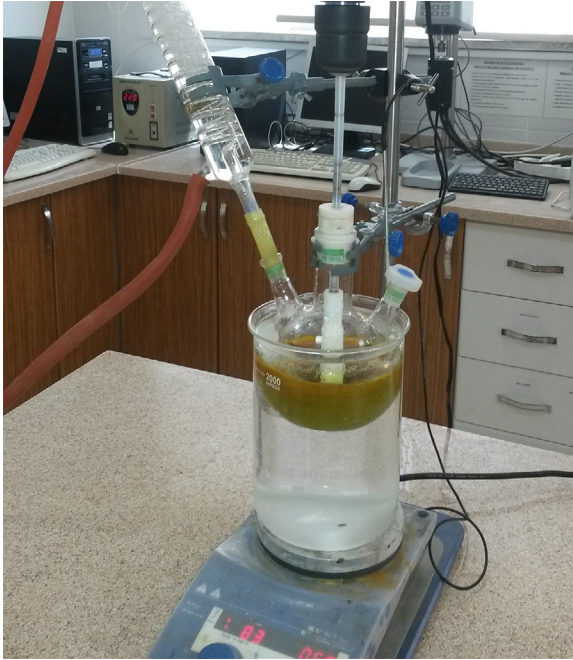
2.2. Karakterizasyon Teknikleri

Başlangıç numunesinin ve liç kalıntısının mineralojik bileşimini belirlemek için 40 kV’de Cu-Ka radyasyonuna (λ : 1.54184 Å) sahip Shimadzu XRD-6000 cihazı kullanılmıştır. Numuneler önce 100°C’de 24 saat kurutulmuş, ardından laboratuvar ölçekli bir halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve son olarak XRD analizi yapılmıştır. Liç işleminden önce ve sonra örneklerin morfolojisi LEO 1430 VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Numuneler 100°C’de 24 saat kurutulduktan ve laboratuvar ölçekli bir halkalı değirmen kullanılarak öğütüldükten sonra Rigaku ZSX Primus II XRF spektrometresi (6 ayda bir kalibre edilmiş) kullanılarak analizler yapılmış ve numunelerin kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Tane boyutu dağılımları (kümülatif elek altı eğrisi) bir dizi

retsch eleği (150-1.000 μm) kullanılarak sulu eleme yoluyla belirlenmiştir.

2.3. Liç Deneyleri

Liç deneyleri, termo kontrollü bir su banyosuna daldırılmış laboratuvar ölçekli üç boyunlu bir cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Karıştırma mekanik bir karıştırıcı kullanılarak yapılmış ve yüksek sıcaklıklarda sıvı kaybını önlemek için spiral bir kondansatör (soğutucu) kullanılmıştır.



Şekil 1- Liç deneylerinde kullanılan termo kontrollü cam reaktör.

İncelenen liç parametreleri ve bunların kullanılan değer aralıkları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1- İncelenen liç parametreleri.

Asit derişimi (M)	Liç süresi (dakika)	Katı oranı (ağırlıkça, %)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
2	30	10	25
4	60	20	45
6	90	30	65
	120	40	85
	150		

Liç deneyleri seyreltilmiş HCl ve H_2SO_4 asitleri ayrı ayrı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve deneylere asit derişimi etkisinin araştırılmasıyla başlanmıştır.

Asit derişimi optimize edildikten sonra liç süresinin, katı oranının ve sıcaklığın etkileri araştırılmış ve optimum değerler belirlenmiştir. Tipik bir çalışmada, başlangıç numunesi (lizardit) öncelikle fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun uzaklaştırılması için 100°C 'de 24 saat kurutulmuştur. Belli bir miktarda kurutulmuş numune içerisinde 200 mL seyreltilmiş asit (HCl veya H_2SO_4) bulunan cam reaktöre eklenmiştir. Daha sonra sıcaklık belirli bir dereceye yükseltilmiş ve karıştırma mekanik olarak 800 rpm’de başlatılmıştır. Belirli liç süresinin sonunda karıştırma durdurulmuş ve katı/sıvı ayrımı vakumlu filtrasyon ile gerçekleştirilmiştir. Liç kalıntısı daha sonra sırasıyla distile su ile yıkanmış, 100°C 'de 24 saat kurutulmuş, halkalı değirmen kullanılarak öğütülmüş ve ardından kimyasal ve mineralojik bileşimi belirlemek için XRF ve XRD cihazları ile analiz edilmiştir. Mg ekstraksiyon verimi denklem 1 kullanılarak XRF analiz verilerine göre belirlenmiştir.

$$\text{Verim, \%} = \frac{(B*b - A*a)}{B*b} * 100 \quad (1)$$

Burada, B: beslenen (başlangıç) numune miktarı (g), b: beslenen numunenin Mg içeriği (ağırlıkça, %), A: katı liç kalıntısı miktarı (g), a: katı liç kalıntısının Mg içeriğidir (ağırlıkça, %).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Başlangıç Numunesi Karakterizasyonu

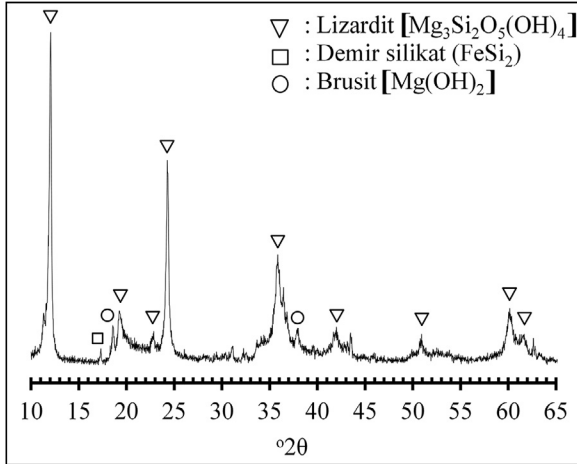
Başlangıç malzemesinin (kromit zenginleştirme tesis atığı) tane boyutu dağılımına göre kimyasal bileşimi XRF analizinden elde edilmiştir (Çizelge 2). Veriler, numunenin serpantin minerallerinin varlığını gösteren yüksek oranda SiO_2 ve MgO (toplamda $> \%74$, ağırlıkça) içerdiğini göstermiştir. Numunenin ayrıca ağırlıkça yaklaşık $\%7,1$ oranında demir oksit içerdiği tespit edilmiştir. Tane boyut dağılımına göre Mg, Si ve Fe içeriklerinin homojen dağılım gösterdiği sonucuna varılmıştır (Çizelge 2). Bu sonuç tane boyutuna göre bir ön zenginleştirmenin gerekli olmadığını ve liç deneylerinin tüm numuneye uygulanması gerektiğini göstermiştir.

Başlangıç numunesinin XRD difraksiyonu (Şekil 2), numunenin ağırlıklı olarak serpantin minerali olan lizardit-1T [$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] ile az miktarda demir silikon (FeSi_2) ve brusit [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] minerallerinden oluştuğunu ortaya koymuştur.

Çizelge 2- Başlangıç numunesinin tane boyutu dağılımına göre kimyasal bileşimi.

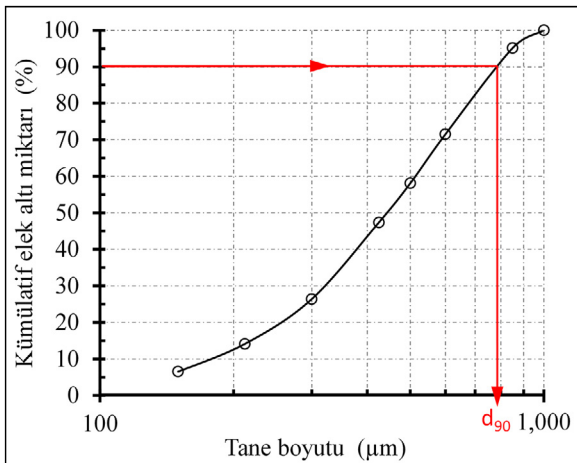
Bileşen	Miktar (%)							
	Başlangıç numunesi	-1.000+850 µm	-850+600 µm	-600+500µm	-500+425 µm	-425+300 µm	-300+212 µm	-212 µm
MgO	39,30	39,27	39,17	39,30	39,55	39,67	39,64	39,38
SiO ₂	35,23	35,31	35,02	35,29	35,52	35,57	35,76	34,86
Fe ₂ O ₃	7,08	7,08	7,00	7,01	7,01	6,81	6,78	7,02
KK	14,94	14,86	15,12	14,73	14,63	14,88	15,16	14,34

KK: kızdırma kaybı.



Şekil 2- Deneylerde kullanılan başlangıç numunesinin XRD difraksiyonu.

Tane boyutu dağılımı (Şekil 3, kümülatif elek altı grafiği), başlangıç numunesi tanelerinin 100-1.000 µm boyut aralığında homojen olarak dağıldığını ortaya çıkarmıştır. Dağılım eğrisinden belirlenebilen d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri, numunede belirli bir tane boyutundan daha küçük tanelerin kümülatif miktarlarını (% 10-

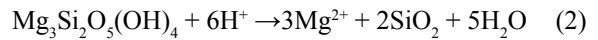


Şekil 3- Başlangıç numunesi tane boyutu dağılım eğrisi (kümülatif elek altı eğrisi).

50-90) göstermektedir. Örnek olarak, numunenin d_{90} 'ı, numunenin %90'ının 790 µm'den küçük tane boyutuna sahip tanelerden oluştuğu anlamına gelmektedir.

3.2. Liç Deneyleri

Serpantin, tetrahedral silikat (SiO₂) ve oktahedral brusit (MgOH₂) tabakalarından oluşan 1:1 yapısında sulu bir magnezyum demir filosilikat mineralidir (Park ve Fan, 2004). Serpantin minerallerinin liçi, brusit katmanlarının çözünmesi ve geriye amorf silikat katmanlarının kalması ile sonuçlanır (Yoo vd., 2009). Brusit tabakalarının çözünme hızının sıcaklık, asit derişimi ve liç süresinin artması ile artması, katı oranının artmasıyla da azalması beklenmektedir. HCl ve H₂SO₄ asitleri ortamında serpantin minerallerinin çözünme reaksiyonu denklem 2'ye göre açıklanabilir.

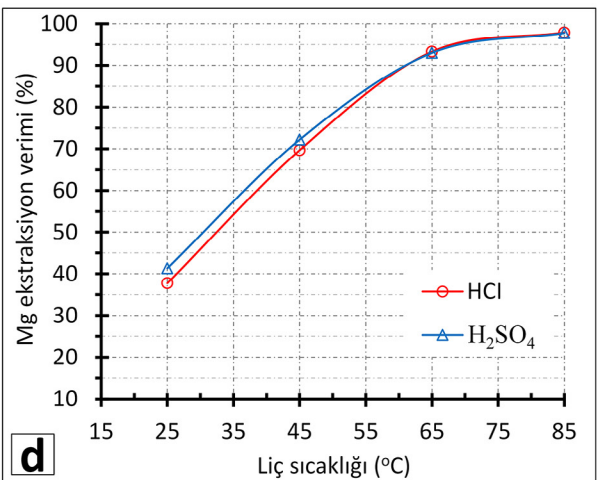
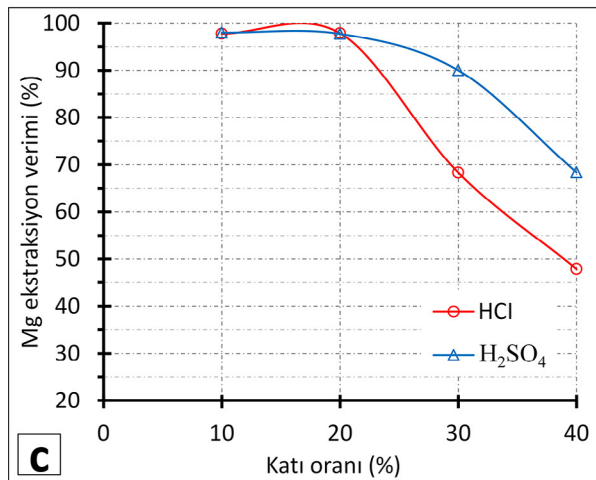
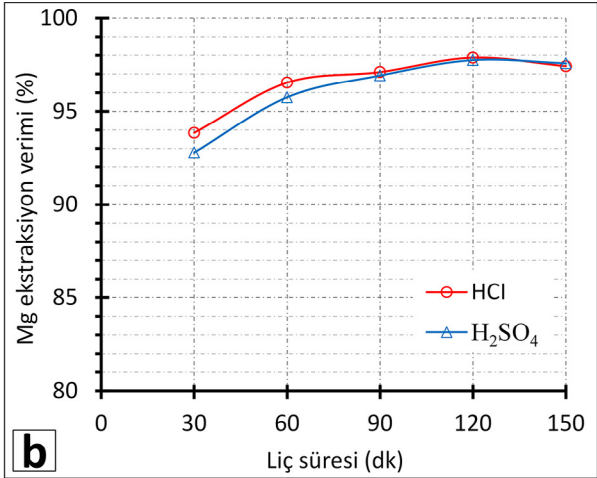
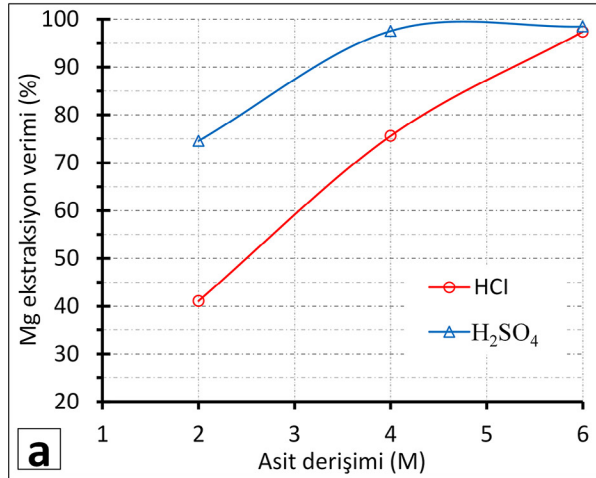


Asit derişiminin etkisi deneyleri yapılırken (Şekil 4a) liç süresi, katı oranı ve liç sıcaklığı sırasıyla 120 dakika, %20 ve 85°C olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4a, asit derişiminin Mg çözünme hızı üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Asit derişiminin 2 M'dan 4 M'a yükseltilmesi, Mg ekstraksiyon verimlerinin HCl ve H₂SO₄ asitler için sırasıyla ~%41'den ~%75'e ve ~%75'ten ~97'ye artmasına neden olmuştur. 4 M asit derişimine kadar H₂SO₄ ortamındaki Mg ekstraksiyon veriminin aynı derişimlerde HCl ortamına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin de H₂SO₄ asidinin iki kat daha fazla H⁺ iyonu içermesidir. Mg çözünme miktarı H₂SO₄ ortamında 4 M'da sabitlenirken, HCl ortamında 6 M derişimine kadar yükselmiştir. Sonuç olarak, diğer parametreler sabit tutulduğunda, çözünme ortamında 4 M H₂SO₄ veya 6 M HCl derişimlerinde asit varlığının lizardit mineralinden ağırlıkça ~%98 Mg'u çözündürmeye yeterli olduğu tespit edilmiştir.

Liç süresinin etkisi deneylerinde asit derişimleri, katı oranı ve liç sıcaklığı sırasıyla 4 M H₂SO₄, 6 M HCl, %20 ve 85 °C olarak sabit tutulmuştur. Liç süresinin 60. dakikasına kadar olan sürede Mg çözünmesinin hızla arttığı, ancak daha sonra devam eden sürelerde çözünme hızının biraz yavaşladığı ve sonuç olarak 120. dakikada sabitlendiği tespit edilmiştir (Şekil 4b). Liç işleminin erken aşamalarında hızlı çözünmeden sonra çözünme hızının yavaşlaması diğer çalışmalar tarafından da rapor edilmiştir (Lacinska vd., 2016; Yoo vd., 2009). İlk 60 dakikadaki yüksek çözünme hızı, boyut küçültme ile açığa çıkan serbest MgOH₂ yüzeyleri ile hidronyum (H₃O⁺) iyonlarının kolay ve hızlı karşılaşması sonucu reaksiyonun hızlı bir şekilde başlamasıyla açıklanabilir. Serbest MgOH₂ yüzeylerinin hızlı çözünmesinden sonra H₃O⁺ iyonları katmanlar arasında kılcal difüzyon ile çözünme sürecini daha yavaş iletir. Verilen parametrelerde maksimum Mg ekstraksiyonu (~%98) elde etmek için optimum liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Şekil 4c, katı oranının Mg ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Deneylerde asit derişimleri, liç süresi ve liç sıcaklığı sırasıyla 4 M H₂SO₄, 6 M HCl, 120 dakika ve 85°C olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4c'de verilen eğriden deneyler için optimum katı oranının ağırlıkça %20 olduğu belirlenmiştir. Katı oranının %30 ve %40'a yükseltilmesi Mg ekstraksiyon veriminde yüksek bir düşüşe neden olmuştur. Katı oranı %10 ve %20'de tutulduğunda Mg ekstraksiyon verimi hemen hemen aynı seviyede kalmıştır.

Mg ekstraksiyon verimi üzerine liç sıcaklığının etkisi araştırılırken asit derişimleri, liç süresi ve katı oranı sırasıyla 4 M H₂SO₄, 6 M HCl, 120 dakika ve %20 olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4d, sıcaklığın Mg ekstraksiyon verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve sıcaklıktaki artışın çözünme oranının yüksek oranda artmasına neden olduğunu ortaya çıkarmıştır. Buna benzer sonuçlar diğer



Şekil 4- Mg ekstraksiyon verimi değışim eğrileri; a) asit derişimi etkisi, b) liç süresi etkisi, c) katı oranı etkisi ve d) liç sıcaklığı etkisi.

çalışmalarda da bildirilmiştir (Sanna vd., 2013; Yoo vd., 2009; Teir vd., 2007). Sıcaklığın 25°C'den 65°C'ye yükselmesi, Mg ekstraksiyonunda -%40'tan ~%92'ye doğrusal bir artışa neden olmuştur. Bu sonuç, artan sıcaklıkla MgOH₂ tabakaları üzerindeki asitlerin artan reaktivitesine bağlı olabilir. Sıcaklığa göre çözünme hızının değişimi hem HCl hem de H₂SO₄ asitleri için aynı olduğu gözlenmiştir. Yaklaşık %98 Mg ekstraksiyon verimi elde etmek için optimum liç sıcaklığı 85°C olarak belirlenmiştir.

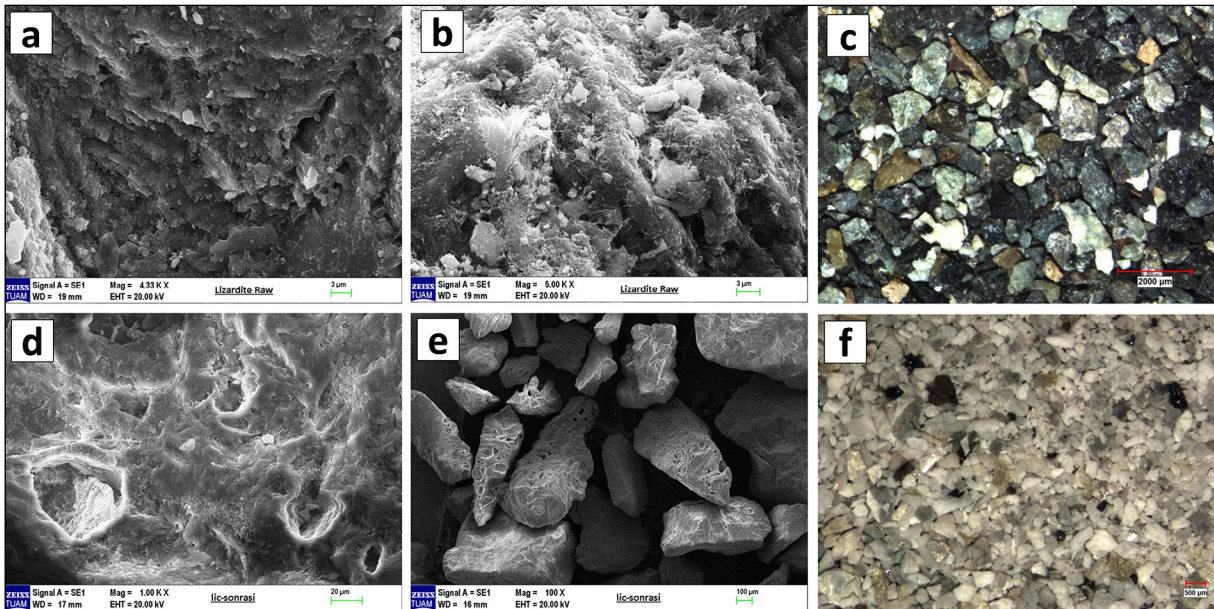
Sonuç olarak, liç sıcaklığı, asit derişimi, katı oranı ve liç süresi gibi liç koşulları için optimum değerler sırasıyla 85°C, 6 M HCl, 4 M H₂SO₄, 20% ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında gerçekleştirilen liç deneylerinde 50 g başlangıç numunesi kullanılmış ve sonuç olarak 21,3 g katı liç kalıntısı elde edilmiştir. Buna göre, 28,7 g katının tamamen çözündüğü tespit edilmiştir.

3.3. Başlangıç Numunesi ve Liç Kalıntısının Karakterizasyonu

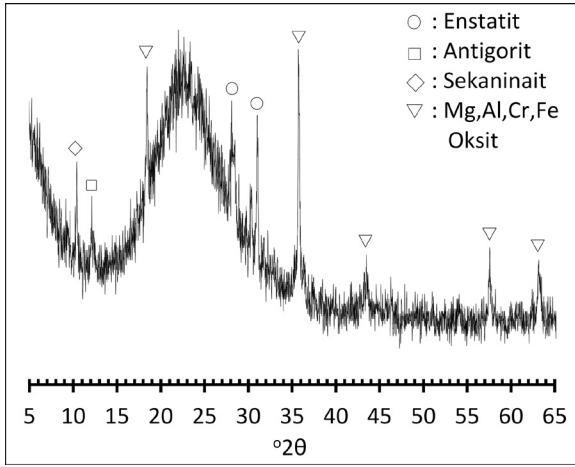
SEM mikrografları (Şekil 5a, b) ve optik mikroskop fotoğrafları (Şekil 5c) başlangıç numunesinin genel olarak pürüzlü yüzeylere sahip olduğunu, açık ve koyu yeşil renkli tanelerden oluştuğunu ve köşeli kenarları ile tabakalı morfolojiye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Şekil 5d ve şekil 5e, lizardit mineralinin liç edilmesi sonucunda MgOH₂ katmanlarının

çözünmesi ile geriye gözenekli morfolojiye sahip tanelerin kaldığını göstermiştir. Bununla birlikte, liç kalıntısı tanelerin ağırlıklı olarak beyaz renkli olduğu ve büyük boyutlarda kaldığı da tespit edilmiştir (Şekil 5f). Çözünme reaksiyonu orijinal tane boyutunu büyük ölçüde etkilememiş ancak, liç kalıntısı taneleri el ile test edildiğinde çok daha yumuşak olduğu gözlenmiştir. Bu, ara katmanlardaki MgOH₂ tabakalarının çözünmesinin bir sonucu olarak ince silikat tabakalarının küçük basınç altında çökmesiyle açıklanabilir.

Şekil 2'deki başlangıç numunesinin XRD difraksiyonunda beliren lizardit pikleri, kristal yapıdaki çözümlerin bir sonucu olarak liç kalıntısı XRD difraksiyonunda (Şekil 6) kaybolmuştur. Diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Arce vd., 2017; Sanna vd., 2013). Arce vd. 2017, serpantin mineralleri içeren asbest lifi (sterile) üretimi atıklarının asitle liçini araştırmış ve sonuç olarak liç kalıntısının XRD difraksiyonu, brusit ve klinokrizotilin kırınım piklerini göstermemiştir. Sanna vd. 2013 çalışmasında, amonyum hidroksit çözücü kullanılarak serpantin liç koşulları araştırılmış ve bunun sonucunda 140°C'de amorf malzeme elde edilmiştir. Optimum parametrelerdeki liç kalıntısının XRD difraksiyonu (Şekil 6), kalıntının ağırlıklı olarak amorf silikattan ve az miktarlarda enstatit (MgSiO₃), antigorit [Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄], sekaninait [(Fe²⁺, Mg) 2Al₄Si₅O₁₈] ve Mg, Al, Cr, Fe oksit minerallerinden



Şekil 5- Başlangıç numunesinin SEM ve optik mikroskop görüntüleri (a,b,c): liç öncesi, (d,e,f): liç sonrası.



Şekil 6- Liç kalıntısının XRD difraksiyonu.

oluşturduğunu göstermiştir. 20:22,5° de ortalanmış geniş pik noktası, yüksek miktarlarda amorf silikati temsil eder (Fedoročková vd., 2016; Wang vd., 2006).

3.4. Liç Kinetiği ve Mekanizması

Lizarditten Mg'un çözünme mekanizması, liç deneyleri verilerine ve lizarditin dokusal özelliklerine

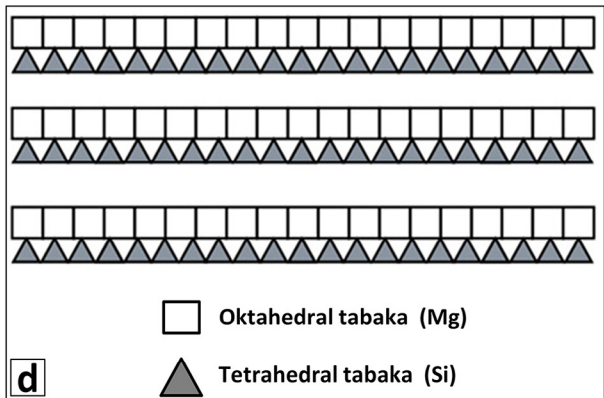
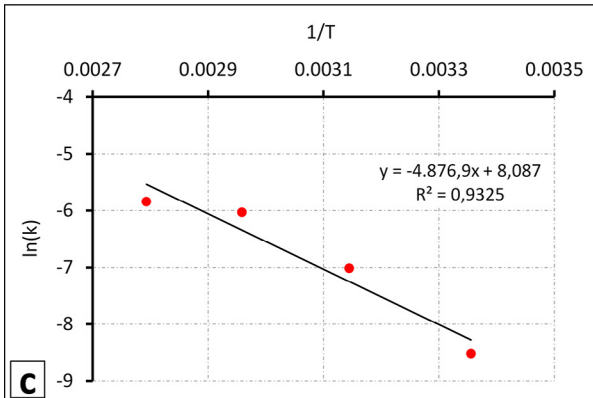
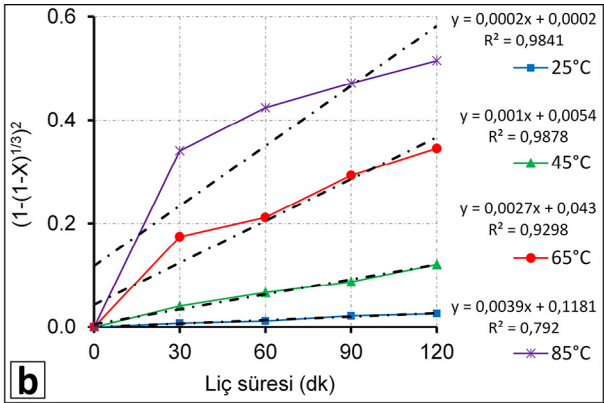
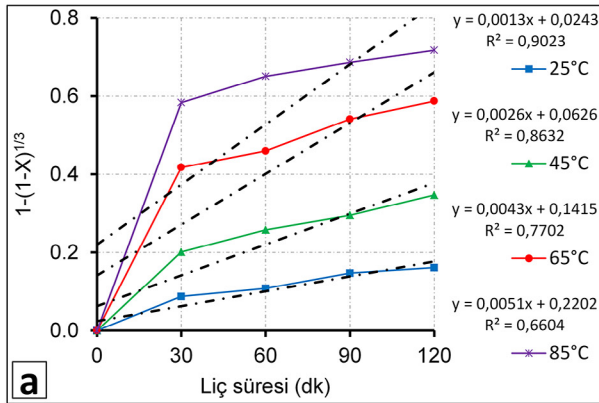
göre yorumlandı. Lizardit mineralinin dokusal yapısı (Şekil 7d, Mevel, 2003) tabakalı 1:1 (tetrahedral Si tabakası: oktahedral Mg tabakası) kristal yapı gösterir. Liç mekanizması, reaksiyon kimyasal olarak kontrol ediliyorsa denklem 3, difüzyon kontrollü ise denklem 4 ile tanımlanır. Tepkime oranını belirleyen mekanizma olan denklemin sol tarafındaki eğrinin lineere çok yakın olması ve çizilen eğrinin eğiminin görünen hız sabitine eşit olması beklenir (Levenspiel, 1972).

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k \cdot t \quad (3)$$

$$(1 - (1 - X)^{1/3})^2 = k \cdot t \quad (4)$$

Burada, X: çözülmüş Mg fraksiyonu (verim/100), k: görünen hız sabiti (min⁻¹) ve t: reaksiyon süresi (dk).

Şekil 7a ve 7b'de verilen eğriler Mg'un H₂SO₄ asitte çözünmesi deneylerinden elde edilen verileri sırasıyla denklem 3 ve 4'te kullanarak oluşturuldu. Eğriler incelendiğinde, dört sıcaklık değeri için difüzyon kontrollü (Şekil 7b) çözünme kabul edildiğinde çizilen eğrilerde korelasyon katsayısı olan r² değeri 1'e daha yakın bir sonuç vermiştir. Elde edilen verilere göre



Şekil 7- a,b) denklem 3 ve denklem 4'e göre sırasıyla Mg çözünme sonuçlarının grafiği, c) ln(k)- 1/T diyagramı ve d) lizardit kristal yapısı.

reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir. Lizardit mineralinden Mg ekstraksiyonu, kırma ve öğütme sonrası açığa çıkan serbest oktahedral brusit ($Mg(OH)_2$) yüzeylerinin hızla çözünmesi ile başlar. Çözünmenin ilk aşaması yüzeyde gözeneklerin oluşmasına neden olur ve daha sonra tetrahedral silikat tabakaları arasında kılcal kanal oluşumu ile devam eder. Bundan sonra H_3O^+ iyonları, kılcal difüzyon ile çözünme sürecini daha yavaş ilerletir. Luce vd. (1972), iyonların mineral kafesteki veya bir ürün tabakasındaki difüzyonunun magnezyum silikatların çözünmesi için hız kontrol mekanizması olduğunu bildirmiştir. Yapılan bu açıklama bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile iyi bir uyum içindedir. Apostolidis ve Distin (1978), serpantinden Mg'un çözünmesini yavaşlatan aynı nedenleri bildirmişlerdir.

Rozalen ve Huertas (2013), krizotilin çözünmesini araştırmış ve çözünmenin büyük ölçüde stokiyometrik olmadığını ve Mg tabakasının silikat tabakasından on kat daha hızlı çözündüğünü bildirmişlerdir. Bu, uyumsuz liç prosesine bağlanabilir. Uyumsuz liç prosesi, çözülmüş Si iyonlarının tanelerin yüzeyine çökmesinin bir sonucu olabilir (Teir vd., 2007). Si açısından zengin bir tabakanın oluşumu kılcal kanallar yoluyla sürekli Mg çözünmesini önleyebilir. Bu da çözünme hızının neden zamanla yavaşladığını açıklar (Wang and Maroto-Valer, 2011). Lizarditten Mg'un çözünme hızı, oluşan kılcal kanallar boyunca Mg^{2+} , H_3O^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının difüzyonuyla da kontrol edilmiştir. Bu sonuçlara göre serpantin minerallerinin liç işleminin hemen hemen tüm oktahedral Mg tabakalarının ve çok az miktarda tetrahedral Si tabakalarının çözünmesi ile tamamlandığı söylenebilir. Serpantin mineralinin çözünmesi sonunda amorf silikat katı halde kalırken, Mg kation olarak solüsyona alınmıştır. Aktivasyon enerjisi (EA) Arrhenius denklemi (Denklem 5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$k = A \cdot \exp^{-E_A/R.T} \quad (5)$$

Burada, k: görünen hız sabiti (min^{-1}), A: frekans faktörü, R: gaz sabiti (8.314 J/molK) ve T: reaksiyon sıcaklığıdır (K).

Denklem 5'in her iki tarafının logaritması alındığında ve frekans faktörü A: 1 olarak kabul edildiğinde denklem 6 elde edilir. Şekil 7c'de verilen eğrinin eğimi $\ln k.T$ değerini (-4.876,9) verir ve bu

değer denklem 6'ya yerleştirildiğinde aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$\ln k = \frac{-E_A}{R.T} \quad (6)$$

Liç işleminin optimum koşullardaki aktivasyon enerjisi 40,55 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

4. Sonuçlar

XRF ve XRD analizleri, kromit zenginleştirme tesisi atık örneğinin ağırlıklı olarak Mg bakımından zengin lizardit mineralinden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Numunedeki Mg ve diğer elementlerin tane boyut dağılımına göre homojen olarak dağıldığı yapılan kimyasal analiz ile tespit edilmiştir. Bir cam reaktör kullanılarak HCl ve H_2SO_4 asitleri ayrı ayrı kullanılarak lizarditten Mg'un ekstraksiyonu başarılı bir şekilde araştırılmıştır. Sıcaklık, asit derişimi, katı oranı ve liç süresi gibi liç koşulları için optimum değerler sırasıyla 85°C, %20, 6 M HCl - 4 M H_2SO_4 ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Her iki asit için maksimum Mg ekstraksiyon verimi, ağırlık olarak yaklaşık %98 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, ağırlıklı olarak lizardit içeren kromit cevherlerinin potansiyel olarak CCSM için ve Mg bileşiklerini üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir. Lizardit liçi, çeşitli uygulamalarda kullanılabilen esas olarak amorf silikattan oluşan katı bir kalıntı bırakmıştır. Kinetik çalışmalar, lizarditten Mg çözünmesinin Jander denklemini takip ettiğini ortaya çıkarmıştır. Tetrahedral silikat tabakaları arasında oluşan kılcal kanallar boyunca Mg^{2+} , H_3O^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının difüzyonu reaksiyon hızını kontrol etmiştir.

Değinenilen Belgeler

- Apostolidis, C.I., Distin, P.A. 1978. The kinetics of the sulphuric acid leaching of nickel and magnesium from reduction roasted serpentine. *Hydrometallurgy* 3, 181-96.
- Arce, G.L.A.F., Neto, T.G.S., Ávila, I., Luna, C.M.R., Carvalho, J.A. 2017. Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method. *Journal of Cleaner Production* 141, 1324-1336.
- Baldyga, J., Jasińska, M., Jodko, K., Petelski, P. 2012. Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions-Aggregation problem. *Chemical Engineering Science* 77, 207-216.

- Bobicki, E.R., Liu, Q., Xu, Z., Zeng, H. 2012. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 302-20.
- Daval, D., Hellmann, R., Martinez, I., Gangloff, S., Guyot, F. 2013. Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO₂. *Chemical Geology* 351, 245-256.
- Fedoročková, A., Hreus, M., Raschman, P., Sučík, G. 2012. Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid, *Minerals Engineering* 32, 1-4.
- Fedoročková, A., Raschman, P., Sučík, G., Ivánová D., Kavuličová, J. 2016. Utilization of chrysotile-type tailings for synthesis of high-grade silica by controlled precipitation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 37(5), 287-294.
- Kulikovsky, V., Vorlíček, V., Boháč, P., Stranyánek, M., Čtvrtlík, R., Kurdyumov, A. 2008. Mechanical properties of amorphous and microcrystalline silicon films. *Thin Solid Films* 516(16), 5368-5375.
- Lacinska, A. M., Styles, M. T., Bateman, K., Wagner, D., Hall, M.R., Gowing, C., Brown, P. D. 2016. Acid-dissolution of antigorite, chrysotile and lizardite for ex situ carbon capture and storage by mineralization. *Chemical Geology* 437, 153-159.
- Levenspiel, O. 1972. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons. 2,13-29.
- Liu, K., Chen, Q., Hu, H., Yin, Z. 2010. Characterization and leaching behaviour of lizardite in Yuanjiang laterite ore. *Applied Clay Science* 47, 311-316.
- Luce, R.W., Bartlett, R.W., Parks, G.A. 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 35-50.
- Mevel, C. 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335(10-11), 825-852.
- Nduagu, E., Björklöf, T., Fagerlund, J., Wärnå, J., Geerlings, H., Zevenhoven, R. 2012. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralisation - Part 1: Application to Finnish serpentinite. *Minerals Engineering* 30, 75-86.
- Park, A.H.A., Fan, L.S. 2004. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59(22-23), 5241-5247.
- Raza, N., Zafar, Z.I., Najam-ul-Haq, M. 2014. Utilization of formic acid solutions in leaching reaction kinetics of natural magnesite ores. *Hydrometallurgy* 149, 183-188.
- Rozalen, M., Huertas F. J. 2013. Comparative effect of chrysotile leaching in nitric, sulfuric and oxalic acids at room temperature. *Chemical Geology* 352, 134-142.
- Sanna, A., Dri, M., Hall, M.R., Maroto-Valer, M. 2012. Waste materials for carbon capture and storage by mineralisation (CCSM) - A UK perspective. *Applied Energy* 99, 545-554.
- Sanna, A., Wang, X., Lacinska, A., Styles, M., Paulson, T., Maroto-Valer, M.M. 2013. Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO₂ mineral sequestration. *Minerals Engineering* 49, 135-144.
- Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C.J., Zevenhoven, R. 2007. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing* 83, 36-46.
- Wang, Z., Yang, H., Wang, L., Zhao, M. 1997. Preparation of ultrafine SiO₂ with high surface area by the chemical precipitation method. *Materials Science and Engineering* 48, 211-214.
- Wang, L., Lu, A., Wang, C., Zheng, X., Zhao, D., Liu, R. 2006. Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 436-439.
- Wang, X., Maroto-Valer, M.M. 2011. Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation. *Fuel* 90(3), 1229-1237.
- Wilson, S.A., Raudsepp, M., Dipple, G.M. 2006. Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. *American Mineralogist* 91, 1331-1341.
- Wilson, S.A., Dipple, G.M., Power, I.M., Thom, J.M., Anderson, R.G., Raudsepp, M., Gabites, J.E., Southam, G. 2009. Carbon dioxide fixation within mine wastes of ultramafic-hosted ore deposits: examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile, Canada. *Economic Geology* 104, 95-112.
- Yoo, K., Kim, B.S., Kim, M.S., Lee, J., Jeong, J. 2009. Dissolution of magnesium from serpentine mineral in sulfuric acid solution. *Materials Transactions* 50(5), 1225-1230.

