

T. C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO EKSTRAKSİYON ARTIĞINDAN ÇİNKO VE
KURŞUNUN GERİ KAZANILMASI**

M. Deniz TURAN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN

ELAZIĞ

2002

116603
116607

T. C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO EKSTRAKSİYON ARTIĞINDAN ÇİNKO VE
KURŞUNUN GERİ KAZANILMASI**

M. Deniz TURAN

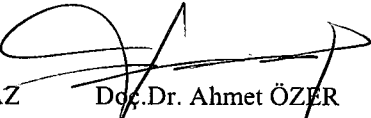
YÜKSEK LİSANS TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 09/01/2003 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oy birliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.


Yrd.Doç.Dr. H.Soner ALTUNDOĞAN
J. Üyesi (Danışman)


Yrd.Doç.Dr. Osman YILMAZ
J. Üyesi


Doç.Dr. Ahmet ÖZER
J. Üyesi

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2003 tarih ve 3/2 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİNKO EKSTRAKSİYON ARTIĞINDAN ÇİNKO VE KURŞUNUN
GERİ KAZANILMASI

M. Deniz TURAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

2002, Sayfa: 78

Karbonatlı cevherlerden liç-elektroliz yöntemiyle metalik çinko üretimi sırasında bir yan ürün olarak elde edilen ekstraksiyon artıkları, önemli oranlarda çinkonun yanında kurşunu da içerirler. Bu artıklar yüksek çinko ve kurşun içeriği nedeniyle bu metaller için kaynak olarak düşünülebilir. Benzer metalurjik artıklardan değerli metallerin hidrometalurjik yöntemlerle kazanılması yaygın olarak araştırılmaktadır.

Bu çalışmada, Kayseri’de bulunan Çin-Kur tesislerinden temin edilen çinko ekstraksiyon artığından (ÇEA) çinko ve kurşunun kazanılması araştırıldı. Bu amaçla, ana bileşenler olarak % 24.64 Pb, % 11.30 Zn, % 8.34 Fe ve % 5.21 S içeren ÇEA’dan bir birini takip eden iki ekstraksiyon kademesinden oluşan bir işlemle, Zn ve Pb’un ekstraksiyonu için optimum şartlar belirlendi. Birinci kademede, Zn’nun çözelti ortamına alınması için ÇEA’nın konsantre sülfürik asitle kavrulmasını takip eden bir su liçi uygulandı. Optimum Zn ekstraksiyon şartları olarak, H_2SO_4 /ÇEA oranının 1, kavurma sıcaklığının 200 °C, kavurma süresinin 30 dk, liç sıcaklığının 25 °C ve liç süresinin 60 dak olduğu belirlendi. Bu şartlar altında, Fe ve Zn’nun sırasıyla % 46.04 ve % 86.32’si ekstrakte edilebilirken, liç çözeltisinin Pb konsantrasyonunun 8 mg/l civarında olduğu belirlendi. Birinci kademe işleminden elde edilen katı ürün olan ikincil

Çinko ekstraksiyon artığının (İEA) yapılan kimyasal analizlerinde % 30.56 Pb, % 1.60 Zn, % 4.69 Fe ve % 7.31 S içerdiği belirlendi. Bu artık Pb'un kazanılması için klorür liçi deneylerinden oluşan ikinci kademe ekstraksiyon işlemlerine tabi tutuldu. İEA'nın NaCl çözeltileriyle liç edilmesiyle önemli ölçüde Pb'un ekstrakte edildiği şartlar, 20 g/l İEA/zelti oranı, 200 g/l NaCl konsantrasyonu, 25 C liç sıcaklığı ve 10 dak liç süresi olarak belirlendi. Bu şartlarda İEA'dan Pb ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 89.34 ve % 17.49 olurken liç çözeltisindeki Fe'in konsantrasyonu 1-2 mg/l civarında olmuştur.

Sonuç olarak Zn ve Pb'nun, önerilen bu iki kademeli geri kazanma işlemiyle önemli oranda ekstrakte edilebildiği ifade edilebilir. Birinci kademede elde edilen liç çözeltisinden metalik Zn'nun, takip eden bir dizi arıtım ve derişikleştirme işlemiyle, elektrolitik olarak üretilmesi mümkün görünmektedir. Diğer taraftan, İkinici kademede elde edilen çözeltideki Pb'un ise bir sülfür ktrmesiyle, pirometalurjik olarak değerlendirilmeye uygun olan zengin bir kurşun sülfür konsantresi halinde kazanılabileceği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Çinko, Kurşun, inko ekstraksiyon artığı, Metal kazanma, Sülfatlaştırıcı kavurma, Klorür liçi

ABSTRACT**MASTER THESIS****RECOVERY OF ZINC AND LEAD FROM ZINC EXTRACTION RESIDUE****M. Deniz TURAN**

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Material Engineering

2002, Page: 78

Zinc production residues, obtained as a by product in production of metallic zinc by leach-electrowin process from carbonated ores, contain significant amount of lead besides zinc. These residues can be considered as a source for zinc and lead due to their high zinc and lead content. The recovery of valuable metals is extensively investigated from such metallurgical residues by means of hydrometallurgical techniques.

In this study, recovery of zinc and lead from zinc extraction residue (ZER) obtained from Çin-Kur plant (Kayseri) was investigated. For this purpose, by using a process including subsequent two extraction stage, optimum conditions were determined for extraction of Pb and Zn from ZER that contains 24.64 % Pb, 11.30 % Zn, 8.34 % Fe and 5.21 % S as major components. In the first stage, ZER was roasted with concentrated H_2SO_4 and then subjected to leach operation by water in order to bring Zn into the solution. The optimum conditions for Zn extraction were determined as H_2SO_4 /ZER ratio= 1, 200°C of roasting temperature, 30 min of roasting time, 25 °C of leaching temperature and 60 min of leaching time. Under these conditions, while 46.04 % of Fe and 86.32 % of Zn could be extracted, it was found that the Pb concentration of leach solution is about 8 mg/l. It was determined that the secondary zinc extraction residue (SZER), which is solid product obtained from first stage extraction, contains 30.56 % Pb, 1.60 % Zn, 4.69 % Fe and 7.31 % S by chemical

analyses. This residue was subjected to second stage extraction studies including chloride-leaching experiments in order to recovery of Pb. The conditions for significant Pb extraction obtained from SZER by NaCl leaching were determined as 20 g/l of SZER/solution ratio, 200 g/l of NaCl concentration, 25 °C of leaching temperature and 10 min of leaching time. Under these conditions, while the Fe concentration of leach solution was about 1-2 mg/l, extraction yields of Pb and Zn were 89.34 % and 17.49 %, respectively.

As a conclusion, it can be stated that the significant amounts of Zn and Pb could be extracted separately by using this two-staged recovery process. The production of metallic Zn from the leach solution obtained at first stage seems possible by following subsequent cleaning and concentration treatments. On the other hand, it can be said that the Pb in the second stage leach solution could be recovered by means of a sulphide precipitation as a reach lead sulphide concentrate which is suitable for pyrometallurgical evaluation.

Key Words: Zinc, Lead, Zinc extraction residue, Metal recovery, Sulphating roasting, Chloride leaching

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinde, deneysel çalışmalarım için gerekli imkanın sağlanmasında ve sonuçların değerlendirilmesinde büyük yardımını gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. H.Soner ALTUNDOĞAN'a teşekkür ederim.

Çalışmama değerli bilgileriyle katkıda bulunan ve bölüm imkanlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e, teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca sürekli desteklerini hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Mustafa AKSOY'a ve Öğr.Gör. Türker GÜLER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve Devlet Planlama Teşkilatı tarafından desteklenen FÜBAP-609 ve 97K120990 nolu projeler kapsamında yürütülmüştür. Adı geçen projelerle sağlanan maddi destekten dolayı Fırat Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkür ederim.

Deneylerim boyunca yardımlarını esirgemeyen laborant Atilla ASLAN'a da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	X
TABLoların LİSTESİ.....	XII
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	4
2.1.Çinko ve Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.2.Tabiatta Bulunuşları.....	5
2.3.Kullanım Alanları.....	6
2.4.Çinko Metalurjisi.....	7
2.4.1.Konsantre etme.....	8
2.4.2.İzabe.....	8
2.4.3.Kavurma.....	10
2.4.4.Yatay retort işlemi.....	12
2.4.5.Dikey retort işlemi.....	13
2.4.6.Elektrotermik proses.....	13
2.4.7.Yüksek Fırın Prosesi.....	15
2.4.8.Rafinasyon.....	17
2.4.9.Çinkonun oksitlenmiş cevherden ve yan ürünlerden elde edilmesi.....	17
2.4.10.Elektrolitik çinko üretimi.....	20
2.5.Kurşun Metalurjisi.....	21
2.5.1.Konsantre etme.....	22
2.5.2.İzabe.....	22
2.5.3.Rafinasyon.....	25

2.6.Endüstriyel Artıklardan Çinko ve Kurşunun Geri Kazanılması	
Çalışmaları.....	27
3.MATERYAL VE METOD.....	38
3.1.Çinko Ekstraksiyon Artığının Temini, Hazırlanması ve Analizi.....	38
3.2.Deneysel Çalışma.....	40
3.2.1.Sülfatlaştırıcı kavurma deneyleri.....	40
3.2.2.NaCl liçi çalışmaları.....	42
3.3.Çözeltilerin Analizi.....	43
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1.Çinko Ekstraksiyon Artığının Kimyasal ve Mineralojik	
Karakterizasyonu.....	45
4.2.Sülfatlaştırıcı Kavurma Çalışmalarının Sonuçları.....	47
4.3.NaCl Liçi Çalışmalarının Sonuçları.....	57
5. SONUÇLAR.....	63
6. KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Çinko metalurjisi ve ilgili prosesler.....	9
Şekil 2.2. Kavurmada kullanılan farklı fırın tipleri.....	11
Şekil 2.3. Yatay ve dikey retort işleminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.4. Elektrotermik prosesle çinko üretimi.....	15
Şekil 2.5. Çinko-kurşun izabesinde kullanılan yüksek fırın sistemi.....	16
Şekil 2.6. Çinko tasfiyesinde kullanılan destilasyon sistemi.....	18
Şekil 2.7. Kurşun metalurjisi ve ilgili prosesler.....	23
Şekil 2.8. Çinko ekstraksiyon artığından elde edilen konsantreden eş zamanlı kurşun, çinko, gümüş ve kükürt kazanımı için önerilen akım şeması.....	31
Şekil 2.9. Çinko ekstraksiyon artığının değerlendirilmesi için önerilen sistemlere ait akım şemaları.....	32
Şekil 2.10. Hurda akülerden ve diğer hurdalardan ikincil kurşun üretimi.....	34
Şekil 2.11. Atık kurşunlu akülerden kurşunun geri kazanılması için döner fırın prosesi.....	35
Şekil 2.12. Hurda akülerden kurşunun kazanılması için geliştirilmiş hidrometalurjik prosesler.....	36
Şekil 4.1. Çinko ekstraksiyon artığının (ÇEA) XRD difrakyogramı.....	46
Şekil 4.2. ÇEA'dan metallerin asit liçi ile ekstraksiyonuna H ₂ SO ₄ miktarının etkisi ve elde edilen Pb konsantrasyonları.....	47
Şekil 4.3. ÇEA'dan metallerin asit liçi ile ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi ve elde edilen Pb konsantrasyonları.....	48
Şekil 4.4. ÇEA'dan metallerin H ₂ SO ₄ liçi ile ekstraksiyonuna ön kavurma sıcaklığının etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları.....	50
Şekil 4.5. ÇEA'dan metallerin H ₂ SO ₄ kavurmasıyla ekstraksiyonuna kavurma sıcaklığının etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları.....	51

Şekil 4.6. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna H_2SO_4 miktarının etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları.....	54
Şekil 4.7. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna kavurma süresinin etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları.....	55
Şekil 4.8. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları.....	56
Şekil 4.9. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları.....	57
Şekil 4.10. İÇEA'dan metallerin NaCl liçi ile ekstraksiyonuna NaCl konsantrasyonunun ve İÇEA dozunun etkisi.....	59
Şekil 4.11. İÇEA'dan NaCl liçi ile metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi...	61
Şekil 4.12. İÇEA'dan NaCl liçi ile metallerin ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi.....	61
Şekil 5.1. ÇEA'dan Zn ve Pb'nin kazanılması için önerilen prosesin akım şeması.....	65

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Çinko ve Kurşunun Bazı Önemli Özellikleri.....	5
Tablo 4.1. Çinko Ekstraksiyon Artığının (ÇEA) Kimyasal Bileşimi.....	46
Tablo 4.2. ÇEA'dan H ₂ SO ₄ Kavurması-Su Liçi Sonrası Elde Edilen Bakiyelerin Kimyasal Analizleri.....	53



1.GİRİŞ

Endüstrinin en çok ihtiyaç duyduğu metallere olan çinko ve kurşun, tabiatta genellikle birlikte bulunurlar. Bu metallerin üretimine de kullanılan cevherler büyük oranda sülfürlü cevherler olmakla beraber, oksitli ve karbonatlı cevherlerden de üretim söz konusudur. Çinko ve kurşunun metalurjik üretimleri genellikle birlikte ele alınır. Zira bu metallerin metalurjik üretim yöntemleri birbiriyle kombine haldedir. Bunun yanında çinko ve kurşun üretimi yine cevherlerde sıklıkla bir arada bulunabilen gümüş ve kadmiyum gibi değerli metallere de yakından ilişkilidir. Dolayısıyla metalurjik üretim sırasında bu gibi değerli metallerin de önemli oranda zenginleşerek bir yan ürün olarak ortaya çıkması söz konusu olabilmektedir. Tabiatta bulunan cevherlerin bu kompleks durumu nedeniyle bu metallerin metalurjik üretim prosesleri de oldukça kompleks bir yapı arz etmektedir. Bu üretim prosesleri içerisinde bu metalleri içeren çok çeşitli artıkların oluşması da kaçınılmazdır. Ayrıca demir ve bakır gibi büyük miktarlarda gerçekleştirilen metalurjik üretimler sırasında elde edilen baca tozları ve liç bakiyeleri gibi çeşitli artıklar önemli oranlarda çinko ve kurşun içerdiğinden, bu artıkların da birer kaynak olarak düşünülmesi mümkündür.

İkincil kaynakların kullanımı gerek çevresel duyarlılık açısından, gerekse ekonomi açısından önemlidir. İkincil kaynakların değerlendirilmesinin çevresel açıdan önemi, metalurjik artıkların ve hurda metallerin önemli bir kirlilik unsuru olmaları ve ağır metallerin toksisitesi yüksek kirleticiler olmasındandır. Örneğin, otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılan asitli ve kurşunlu akülerin metalin tekrar üretilmesi amacıyla değerlendirilmesi, meydana gelebilecek kurşun kirliliğinin önlenmesi açısından oldukça yararlıdır. Benzer şekilde metalurjik prosesler sırasında oluşan baca tozları, liç artıkları, cüruflar ve liç çözeltilerinin arıtılması sırasında elde edilen rafinasyon artığı kekler önemli miktarlarda toksik metalleri içerdiğinden bunların da çeşitli geri kazanım prosesleriyle değerlendirilmeleri veya en azından çevresel açıdan zararsız hale getirilmeleri bir zorunluluk olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle artan metal tüketimi nedeniyle, çoğu metal için günümüzde düşük tenörlü cevherlerden metal üretimi yapma zorunluluklarının ortaya çıkması, bu artıkların da değerlendirilmesini önemli hale getirmektedir.

Oksitli ve karbonatlı cevherlerden Waelz fırını yöntemi kullanılarak elde edilen çinko oksit kalsinesinin sülfürik asit ile liçi sonrası çinko sülfatça zengin bir liç çözeltisi elde edilmektedir. Bu liç çözeltisi, elektrolitik olarak çinko üretiminde kullanılabilmesi için bir dizi arıtım işlemine tabi tutulur. Arıtılmış konsantre liç çözeltisinden metalik çinko elektoliz yöntemiyle elde edilir. Bu üretim süreci boyunca çeşitli artıklar oluşmaktadır. Waelz fırınında cevherden çinko oksitçe zengin ürünün elde edilmesi sırasında oluşan Waelz cürufu, bu oksidin klinkerleştirilerek yoğunluğunun artırılması için teksif fırınlarındaki işlem sırasında oluşan tozlar ve bu tozların liçi sonrası elde edilen yüksek kurşun içeriğine sahip ekstraksiyon artıkları, ana kalsinenin liçi sonrası elde edilen çinko ve kurşun içeriği yüksek ekstraksiyon artığı ve çinko sülfat çözeltisinin arıtımı sırasında elde edilen arıtım kekleri bu artıkların başında gelir. Bu artıklar içerisinde miktarcı en büyük olan ve içerdiği çinko ve kurşun miktarları bakımından da büyük öneme sahip olan artık, ana kalsinenin liçi sırasında elde edilen ve döner filtrelerde liç çözeltisinden ayrılarak alındığı için “döner filtre keki” olarak da adlandırılan çinko ekstraksiyon artığıdır. Bu yöntem kullanılarak ülkemizde bir dönem çinko üretimi yapan Çin-Kur Çinko-Kurşun Metal Sanayii A. Ş.’nin çalıştığı dönemlerde günde yaklaşık 100 ton civarında çinko ekstraksiyon artığını sahada depolanmak üzere attığı ve tesis sahasında yüz bin tonlarla ifade edilebilecek artığın biriktiği bilinmektedir. Bu artık yaklaşık % 20-25 kurşun yanında % 10 civarında çinko içermektedir. Çin-Kur tesislerinde atılan liç artıklarının kirlilik potansiyelinin araştırıldığı bir çalışmada yapılan testlerde bu artıklardan çözeltiliye geçen metal miktarlarının müsaade edilen limitlerin üzerinde olduğu ve bu artıkların özel şartlar altında stoklanması gerektiği belirtilmektedir (Altundoğan vd., 1998).

Çeşitli metalurjik artıklardan metallerin geri kazanılması için yapılan çalışmaların çoğunluğu, yüksek yatırım ve işletme maliyetleri gerektirmeyen hidrometalurjik üretim yöntemlerinden oluşmaktadır. Bu araştırmaların bir kısmı endüstriyel ölçüde uygulama alanı bulmuş olup, en yaygın metot metalin sülfat veya klorürler gibi çözünür tuzlara dönüştürülerek kazanılmasıdır. Değerli metalleri genellikle oksitleri halinde içeren metalurjik artıklar, sülfatları veya klorürleri oluşturacak reaktiflerle muameleye tabi tutulurlar. Bu kazanma prosesleri genellikle direkt liç etme şeklinde uygulanabileceği gibi, metalin önce çözünür tipten bileşiklerine dönüştürülmesini takip eden bir liç işlemi şeklinde de uygulanabilir. Kullanılacak

yöntemin seçiminde göz önünde bulundurulması gereken önemli bir husus da, liç çözeltisinden metalin üretimi sırasında probleme yol açan safsızlıkların mümkün mertebe çözeltiye geçmesinin önlenmesidir.

Çinko ve kurşun için kaynak teşkil edebilecek endüstriyel artıklardan, söz konusu metallerin kazanılması için de araştırılan yöntemlerin büyük çoğunluğu hidrometalurjik liç proseslerini içermektedir. Bu tip artıklardan çinkonun ekstraksiyonu için en yaygın olarak araştırılan liç reaktifleri arasında sodyum hidroksit (Xia ve Pickles, 1999a, 1999b, 2000; Youcai ve Stanforth, 2000a, 2000b; Nagib ve Inoue, 2000), nitrik asit (AbdelBasir ve Rabah, 1999; Altundoğan vd., 2002), sülfürik asit (AbdelBasir ve Rabah, 1999, Zeydabadi vd., 1997), hidroklorik asit (AbdelBasir ve Rabah, 1999; Nagib ve Inoue, 2000) sayılabilir. Kurşunun ekstraksiyonu için araştırılan başlıca reaktifler ise hidroklorik asit, asetik asit (Nagib ve Inoue, 2000), nitrik asit (Altundoğan vd., 2002), sodyum klorür (Raghavan vd., 1998; Raghavan vd., 2000; Andrews vd., 2000), demir (III) klorür (Andrews vd., 2000) ve amonyaklı amonyum sülfat çözeltisidir (Schwartz ve Etsell, 1998). Ayrıca özellikle bakır üretimi sırasında açığa çıkan curuflardan çinko, bakır, nikel ve kobalt gibi metallerin ekstraksiyonu için bir sülfatlaştırıcı kavurmayı takiben sülfatlaşan metallerin bir su veya asit liçi ile ekstraksiyonunun araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Yapılan bu çalışmalarda sülfatlaştırma vasıtası olarak sülfürik asidin (Sukla vd., 1986), amonyum sülfatın (Sukla vd., 1986; Tümen, 1994), piritin (Kayadeniz ve Sağdık, 1981; Tümen ve Bailey, 1990), demir (II) sülfatın (Linblad, 1977) ve demir (III) sülfatın (Altundoğan ve Tümen, 1997) kullanılabilme imkanları araştırılmıştır.

Bu çalışmada da çinko ekstraksiyon artığından iki kademedede çinko ve kurşunun ekstraksiyonu üzerine çeşitli şartların etkileri araştırılmıştır. Birinci kademedede sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilen bir kavurma işlemi takip eden su liçi ile çinkonun ekstraksiyonu amaçlanırken, bu kademededen elde edilen ikincil liç artığından sodyum klorür liçi ile kurşunun ekstraksiyonu amaçlanmıştır. İki kademeli ekstraksiyon işleminin tercih edilme nedeni, birinci kademedede sülfatlaşma ile çinkonun ekstraksiyonu gerçekleştirilirken, kurşun sülfatın çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle liç çözeltisine geçişinin önlenmesi ve kurşun içeriği yüksek ikincil bir artık elde edilebilmesidir. Bu ikincil artıktan da bir sodyum klorür liçi ile kurşunun ekstrakte edilebileceği düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Çinko ve Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

(Kirk-Othmer,1964;Demir vd,1980)

Çinko, atom numarası 30 ve atom ağırlığı 65.38 olan bir metaldir. Beş kararlı izotopu olan çinko, periyodik tablonun II B grubunda bulunur. Saf çinkonun 25°C'deki yoğunluğu 7.31 g/cm³ dür. Buharlaşma ısısı 426 kcal/kg olup, erime sıcaklığı 906-907°C'dir.

Çinko mavimtrak beyaz renkte parlak bir metal olmakla beraber nemli havada yükseltgenerek parlaklığını yitirir. Dış yüzeyinde oluşan tabaka ile havadan daha fazla etkilenmez. Oda sıcaklığında kırılğan olan çinko, 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta toz haline getirilebilir.

Safsızlıklar çinkonun mekanik özelliklerine çok etkiler. % 0.12 kadar demir, levha ve tel halinde çekilmesini zorlaştırır. Mohs cetvelinde sertliği 2.5'dir. Çinko içerisinde yabancı maddelerin çinkonun çözünmesini kolaylaştırmaları, çinkonun bu maddelerle bir galvano pili teşkil etmesine dayanır.

Çinko pasifleşerek havadan etkilenmese de elektropozitif yük almaya çok yakın olduğundan seyreltik asitlerde çok kolay hidrojen açığa çıkararak çözünür.

Çinko, saf suda hiç çözünmediği halde, kuvvetli bazlarda sulu amonyak ve amonyum klorür içerisinde kolaylıkla çözünür. Karbondioksit, çinkoyu oksidine yükseltir.

Çinko pek çok iyon için aktif bir indirgeyicidir. İndirgeme gücüne bir örnek olarak nitrik asitle etkileşimi verilebilir. Bu durumda sadece çinko nitrat yerine, azot oksitler ve azot gazı yan ürün olarak oluşmaktadır. Sıcak alkali çözeltilerde çinko, çinkatları oluşturarak çözünür.

Kurşun, atom numarası 82, atom ağırlığı 207.19 olup periyodik tablonun IV. grubunda bulunur. Kurşun, bariz bir mavilik arz eden gümüş görünüşünde parlak bir metaldir. Rutubetli havada taze kesilmiş yüzeyi, bazik bir karbonatın teşekkülü sebebiyle donuklaşır ve bu sebepten dolayı gri görünür. Yoğuluğu en yüksek olan metallerden biri olup, 16 °C'deki yoğunluğu 11.34 g/cm³'dür. Yumuşak, kolaylıkla dövülebilen, kesilebilen ve tel haline getirilebilen bir metaldir.

Kurşun, bulunduğu grubun karakteristik oksidasyon sayıları olan +2 ve +4 oksidasyon sayılarının her ikisine de sahip olabilir. +2 oksidasyon basamağındaki bileşikler daha ziyade bazik karakterlidir. +4 oksidasyon basamağındaki bileşikler ise asidiktir.

Metalik kurşun erime sıcaklığının üstünde, fakat 545 °C'nin altında ısıtıldığı takdirde litarj olarak bilinen Pb_3O_4 bileşiğini, sıcaklık 545 °C'nin üzerine çıkarılacak olursa kurşun monoksiti (PbO) meydana getirir. Kurşun kükürt, flor ve klorla doğrudan doğruya birleşerek kurşun (II) bileşiklerini meydana getirir. Kurşun, aktivite sırasında hidrojenin üstünde bulunmasına rağmen, seyreltik asitlerde, çok yavaş bir şekilde hidrojen açığa çıkarır. Nitrik asitte ise çok çabuk okside olur. Sodyum hidroksit ve diğer bazik çözeltilerden hidrojeni açığa çıkarır ve kendisinde plumbat bileşiğine dönüşür.

Çinko ve kurşunun önemli bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

2.2. Tabiatta Bulunuşları (McGraw-Hill,1987)

En yaygın olarak tabiatta bulunan çinko minerali çinko blend veya marmatit olarak da adlandırılan sfalerittir (ZnS). Çinkonun yer kabuğunun yaklaşık %0.0005-0.002 'sini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Tabiatta bulunan diğer önemli çinko mineralleri kalamın veya simitsonit formlarında çinko karbonat ($ZnCO_3$), villemite (Zn_2SiO_4), zinkit (ZnO) ve

Tablo 2.1.Çinko ve Kurşunun Bazı Önemli Özellikleri (McGraw-Hill,1987;Kirk-Othmer,1971)

Fiziksel Özellik	Pb	Zn
Erime Sıcaklığı, °C	327.43	419.5
Kaynama Noktası, °C	1740	904
Spesifik Gravitesi	11.344 (20 °C)	7.133 (25 °C)
Isı Kapasitesi, cal/g °C	20° C'de 0.0306 500 °C'de 0.0370	25-420 °C katı 5.35+2.40·10 ⁻³ T 420-907 °C sıvı 7.5
Erime Gizli Isısı, cal/g	5.86	30.0
Buharlaşma Gizli Isısı, cal/g	203	420.62

franklinit $[(Zn, Fe, Mn)O(Fe, Mn)_2O_3]$ formundaki oksitlerdir. Ayrıca önemli miktarda çinko, kurşun cevherlerinin işlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilir.

Nabit kurşun tabiatta çok nadiren bulunur. Tabiatta en yaygın olarak bulunan kurşun mineralleri galen (PbS), serüzit ($PbCO_3$) ve anglesittir ($PbSO_4$). En yaygın ve bol bulunan galen olup serüzit ve anglezit daha azdır.

Kurşun cevherleri tabiatta genellikle gümüş ve çinko ile birlikte bulunur. Kurşun cevherlerinde bulunması muhtemel diğer metaller, bakır, arsenik, antimon ve bizmuttur. Dünyadaki arsenik, antimon ve bizmut üretiminin büyük çoğunluğu kurşun cevherlerinden yapılır.

Ticari kurşun cevherlerindeki kurşun içeriği genellikle %10'lar civarında olup %3'lere kadar düşebilir. Üretim sırasında cevher yaklaşık %40 kurşun içerecek şekilde bir zenginleştirmeye tabi tutulur.

Dünyada kurşun daha çok A.B.D, Meksika, Avustralya ve Kanada da bulunurken çinko, A.B.D, Belçika, Kanada, Almanya, Rusya ve Meksika da bulunur (Çataltaş,1967).

2.3.Kullanım Alanları (Kirk-Othmer,1971;Çataltaş,1967)

Çinko, günümüzde demir, alüminyum ve bakırdan sonra metal ürünleri içinde kullanım yoğunluğu bakımından dördüncü sıradadır. Çinkonun en önemli kullanımı, alaşımlarının üretimi ve diğer metaller üstünde koruyucu kaplama olarak kullanılmasıdır.

Çinko galvanizi, demir veya çelik levha banyosunda erimiş çinko içine daldırılarak veya erimiş çinko püskürtülerek sağlanır. Galvaniz banyosunda küçük miktarlardaki diğer mineraller eklenerek tabakaların kalitesi ve aşınım mukavemeti artırılmış olur.

Çinkonun diğer önemli kullanımı pirinç alaşımı dökümleridir. Levha ve şerit halindeki çinko, kuru piller, çinko bileşiklerinin üretimi ve kimyasal işlemler için redüksiyonda kullanılır. Çinkonun diğer kullanım alanları, kiremit yapımı, lithografik levhalar, tapalar, parça çubuklar ve tel kaplamaların imali olarak sayılabilir. Radyoaktif

Zn ⁶⁵, tıpta metabolik çalışmalarda kullanılır. Ayrıca çinko kaplamalı alaşımlar aşınma oranını azaltmaktadır.

Kurşun ise yumuşaklığı, erime sıcaklığının düşüklüğü ve kimyasal maddelerden az etkilenmesi sebebiyle, çeşitli ve geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kurşun genellikle diğer metalik elementlerle birlikte kullanılır. Alaşım oluşturmak için genellikle antimon ve kalay kullanılır. Kablo koruyucu alaşımlarında, elektrikle ilgili elemanları ve telefon kablolarını nemden korumak için kullanılır.

Kurşun özellikle otomotiv sanayinde akülerin imalinde % 6 antimon katkısıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Asitli akülerde elektrik enerjisinin depolandığı hücrelerde kurşun levhalar kullanılmaktadır.

Kurşunun petrol endüstrisinde kullanımı, zehirli etkisi nedeniyle gün geçtikçe azalmaktadır. Halen bu sektörde üretim yapan tesislerin % 20 'si kurşun kullanmaktadır.

2.4.Çinko Metalurjisi

Çinkonun metalurjik üretim metotları kullanılan cevherin türüne ve tenörüne bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Bütün metalurjik işlemlerde kullanılan çinko cevherini basitçe madenden çıkan çinko cevherleri ve metalurjik işlem için kayda değer oranda bünyesinde çinko bulunduran ikincil kaynaklar olarak sınıflandırabiliriz.

Ticari değere sahip çinko içeren cevherler esasen sülfür (örneğin sfalerit, ZnS) formunda bulunur. Çinko oksit, silikat ve karbonat bunların diğer elementlerle kompleks kombinasyonlarının olduğu oksitli bazı cevherler, minör kaynaklar olarak ortaya çıkmaktadır. Büyük miktarlarda kurşun, kadmiyum ve demir, daha az miktarlarda bakır, gümüş, altın, arsenik ve en az olarak da antimon, kalay, indiyum, germanyum ve galyum çinko cevherlerinde bulunan genel safsızlıklardır. Ekstraktif metalurjik operasyonların esas gayesi çinkoyu bu safsızlıklardan ayırmaktır. Prosesin diğer bir önemi, bu safsızlıkların çinko ekstraksiyonu sırasında yan ürün olarak kazanılmasıdır (Kirk-Othmer,1971; McGraw-Hill,1987).

Madenden çıkan ve sülfürleri şeklinde bulunan çinko cevheri öncelikle temel cevher hazırlama işlemlerine tabi tutulur. Bu anlamda cevher öncelikle kırma, öğütme ve filtrasyon gibi bir dizi işlemde geçirilerek gang minerallerinden ayrılıp çinko konsantresi elde edilir. Daha sonra bu konsantre bir metalurjik işlemle metale

indirgenir. Son olarak metal ileri derecede rafine edilerek ticari olarak kullanılabilen alaşımları elde edilebilir.

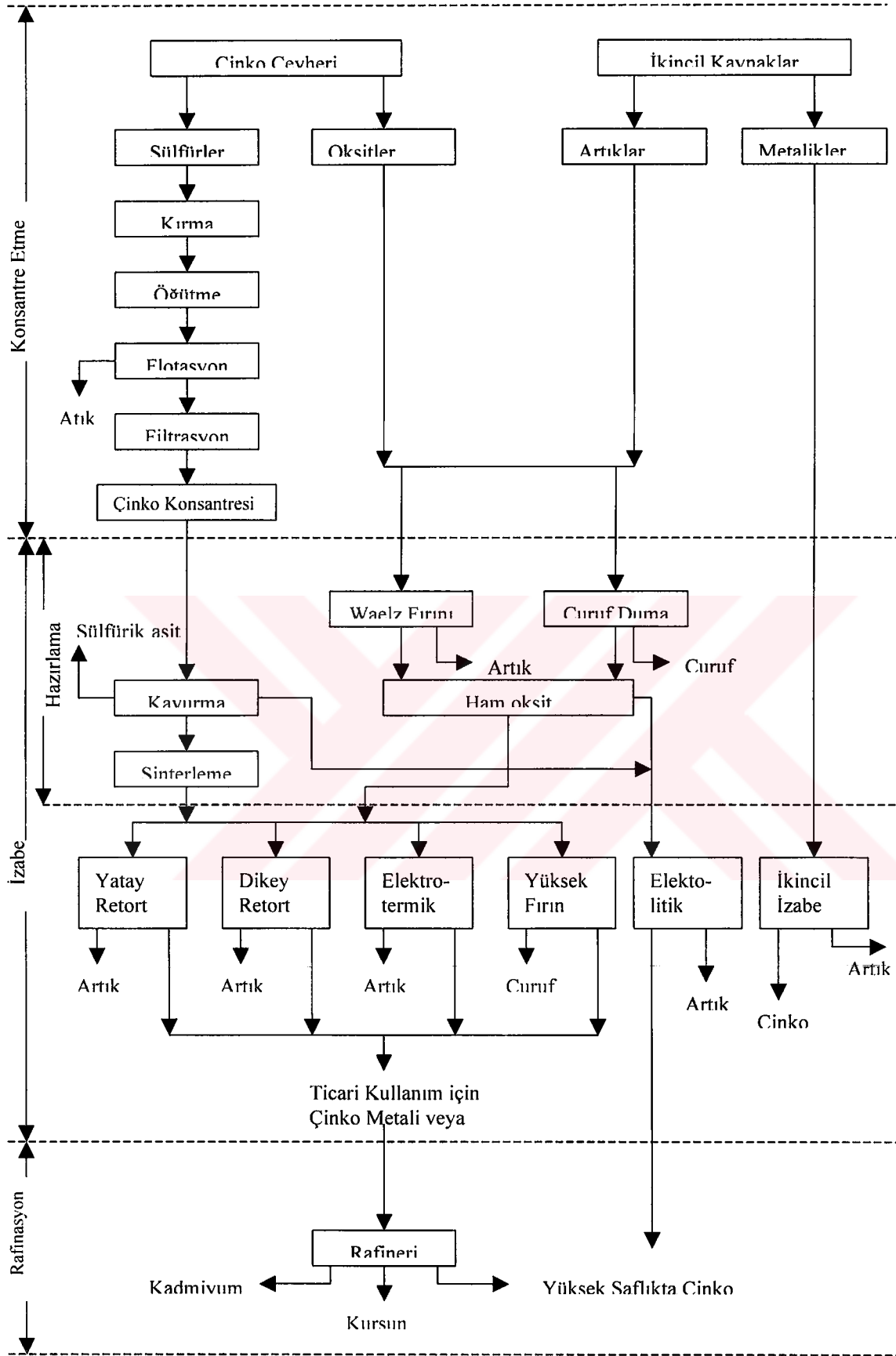
Çinkonun oksitli cevherlerine flotasyonun uygulanması güçlüğünden dolayı bu tür cevherler direkt izabe işlemine tabi tutulur. Böylece oksitli çinko cevherleri daha sonra uygulanacak olan rafinasyon işlemi için hazır hale getirilir. Şekil 2.1 Çinko metalurjisi ile ilgili çeşitli prosesleri göstermektedir (McGraw-Hill,1987). Görüldüğü üzere çinkonun metalurjik üretimi çeşitli temel işlemlerden oluşmaktadır. Bu temel işlemlerin önemli olan bazılarını sırasıyla inceleyelim.

2.4.1. Konsantre etme

Çinko sülfür cevherleri genellikle maden bölgesinde zenginleştirilir. Öncelikli olarak cevher kırılır ve minerallerin gang mineralinden ayrılmasının temini için serbestleşebilmeleri için öğütülür. Çinko cevherlerinin kırma aşamasında genellikle standart tip çeneli, döner ve konik kırıcılar kullanılır. Daha sonra yapılan öğütme işlemi ise çinko ve gang mineralinin tane serbestleşme boyutunun çok küçük olmasından dolayı çoğunlukla bilyalı değirmenlerde yapılır ve kırılmış cevher -325 mesh'e kadar indirilir. Bu tane boyutu aynı zamanda daha sonra uygulanacak olan köpük flotasyonun uygulanabilmesi için de gerekli tane boyutudur (Kirk-Othmer, 1971). Çinko cevheri flotasyonla zenginleştirildiği zaman, % 50 'in üzerinde çinko ve %2.5'in altında kurşun tenörlü konsantreler elde edilebilmektedir (Cankut, 1972).

2.4.2. İzabe (Cankut,1972; Kirk-Othmer, 1971; McGraw-Hill,1987; Tulgar,1987)

Çinko metalurjisinde yer alan izabe işlemi, sülfürlü minerallerden bakır üretiminde uygulanan izabeden oldukça farklıdır. Buradaki temel gaye sülfür halindeki çinkoyu oksidine dönüştürdükten sonra indirgeme işlemine tabi tutarak metalik çinkonun eldesidir. Bu nedenle sülfürlü cevherlerden üretim sırasında, indirgeme işleminden önce okside dönüştürmek amacıyla bazı hazırlık işlemleri uygulanır. Bu işlemlerin başında kavurma operasyonları gelir.



Şekil 2.1. Çinko metalurjisi ve ilgili prosesler (McGraw-Hill, 1987)

2.4.3. Kavurma

Çinko metali elde etmek için çinko konsantresinin kavurma ile oksidasyon işlemi kısmi veya tek kademeli kavurma yapmak suretiyle yürütülür. Bu işlemlerin temel gayesi sülfürlü çinko cevherinin aşağıdaki temel reaksiyon gereği oksidine dönüştürülmesidir.

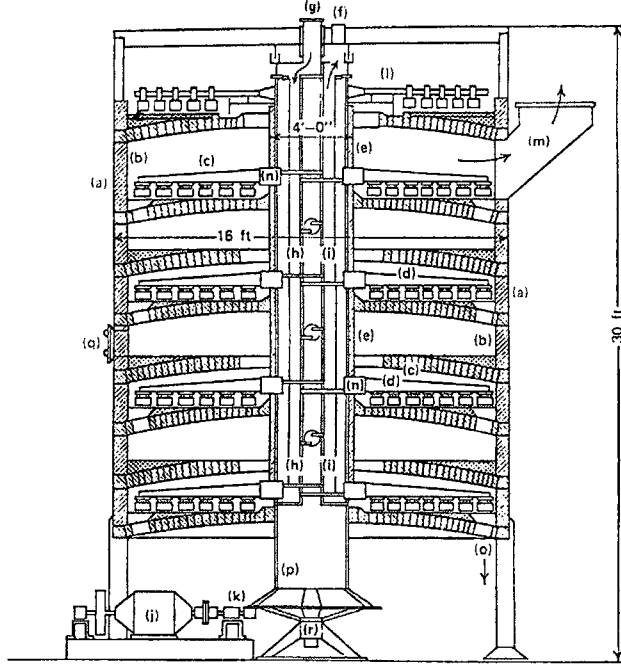


Kavurma operasyonu ile kükürdün sistemden tamamen uzaklaştırılması istenir. Zira kavurmadan sonra geriye kalacak herhangi bir miktardaki kükürt, kendi ağırlığının iki misli kadar çinko bağlar. Bu da takip eden izabe işlemlerinde çinko kaybına neden olacaktır.

Gerek kısmi gerekse tek kademeli kavurma tatbik edildiğinde, kullanılan fırın genellikle üst üste konulmuş çok hazneli tiptedir. Çok katlı fırının yanında flaş kavurma cihazları ve akışkan yataklı kavurucular kullanılır. Çok katlı fırınlarda kavurma üst üste dizili katlardan cevherin dökülmesiyle gerçekleştirilir. Bu cihazlarda besleme üstten yapılırken alttan yükselen kavurma gazlarıyla temas eden cevherler oksit halinde yanar. Flaş kavurucular ise ara katları çıkartılmış, yanma bölgesinin geniş tutulduğu ve beslemenin süspansiyon halinde beslendiği kavurucular olarak düşünülebilir. Akışkan yataklı kavurucular basınçlı yanma havasıyla beslemenin akışkanlaştırılarak kavrulduğu sistemlerdir. Bu kavurma sistemleri Şekil 2.2.'de görülmektedir.

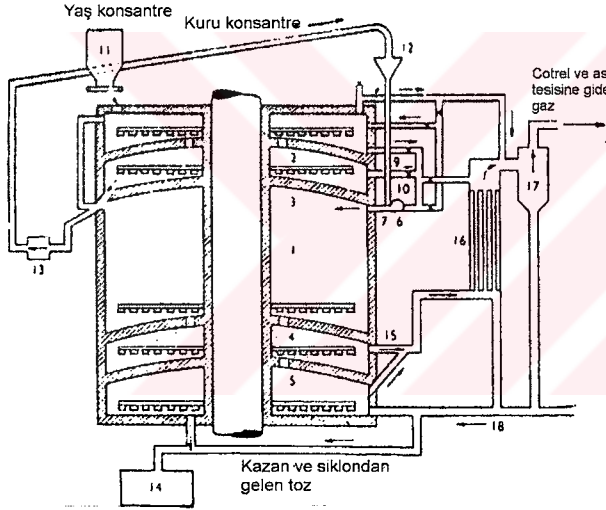
Kısmi kavurmayla malzemedeki kükürt oranı %8-12 'ye indirilir. Bu işlem için gerekli sıcaklık 700-800 °C'dir. Tek kademeli kavurmada ise daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulur ve gerekli ısı bir ateşleme kutusundan temin edilir. Tek basamaklı kavurmada işlem 1000 °C'de gerçekleştirilir. Bu arada bazı yan reaksiyonların meydana gelmesi mümkündür. Bunlardan en önemlisi çinko oksit ile demir oksidin reaksiyonu sonucu çinko ferritin oluşumudur. Ayrıca bir miktar çinkonun sülfatasyonunda mümkündür.

Çinko metalurjisinde kullanılan yöntemlerden biride sinterlemedir. Sinterleme iç yanmalardan ötürü meydana gelen oksidasyon etkisinin kütle tarafından emilen havanın yardımıyla cevher tabakasına dağılmasını sağlayan bir kavurma metodu olarak tarif edilebilir.



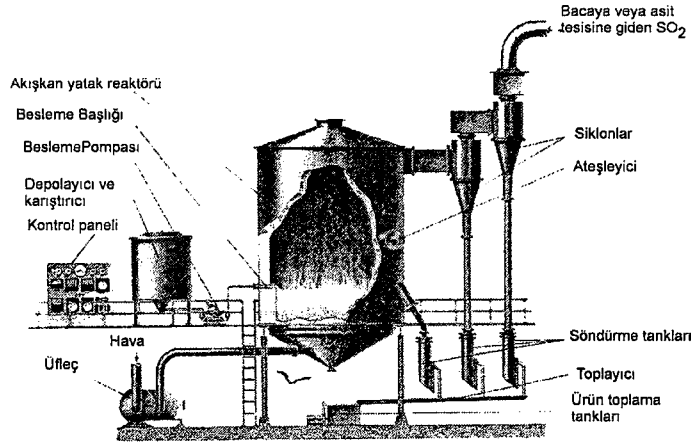
- a-fırın kabuğu
b-refrakter sır
c-yığın kolu
d-Yığın ağzı
e-merkez şaft
f-hava çıkışı
g-hava girişi
h-hava dağıtıcı
i-deşarj edici
j-motor
k-Dişli kutusu
l-kurutma haznesi
m-gaz çıkışı
n-kol tutucu
o-kalsine deşarj
p-şaft yatağı
q-izleme kapısı
r-ana taşıyıcı

(a)



1. yanma odası
2-3. kurutma hazneleri
4-5. toplama hazneleri
6. vantilatör
7. brülör,
8-9-10. gaz dolaşımı
11-12 yaş ve kuru konsantre deposu
13. değirmen
14. kalsine deposu
15. gaz çıkışı
16. kayıp ısı kazanı
17. siklon
18. konveyör

(b)



(c)

Şekil 2.2. Kavurmada kullanılan fırınlar (a) Çok katlı, (b) Flaş (c) Akışkan yataklı fırınlar

Cevher, işlem esnasında kısmen ergitilerek ince ve düzenli bir pasta haline getirilir. Gözenekli yapının temini için kalsineye mazot veya kok karıştırılır. Sinterleme ve hazneli fırında yapılan kavurma arasındaki fark, şarjın cevher taneciklerinin karıştırılmasını önleyerek ince bir tabaka halinde işleme tabi tutulmasından ve elde edilen ürünün ince, gözenekli ve hücreli bir kütle olmasından ileri gelir. Bu işlemler Dwight-Loyd cihazı olarak bilinen sinterleme cihazlarında gerçekleştirilir. Sinterlenmiş ürün, artık indirgenme işlemine hazır hale gelmiştir. Okside edilmiş çinkonun indirgenmesi, yatay retort, dikey retort, elektrotermik yöntem veya yüksek fırın proseslerinden herhangi biriyle gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda oksitli cevherlerden Waelz prosesi yöntemiyle elde edilen zenginleştirilmiş oksidik ürün veya ikincil kaynaklardan elde edilen oksidik ürün de bu yöntemlerden herhangi biriyle değerlendirilebilir. Bu bölümde bu yöntemlere kısaca değinilecektir.

2.4.4.Yatay retort işlemi

Bu metot bilinen en eski çinko izabe metodu olup, indirgeme işlemi retort olarak bilinen ateşe dayanıklı, kile kok veya silisyum karbür katılmasıyla elde edilen yatay kaplarda gerçekleştirilir. Bu retortlar gazla veya kömürle ısıtılan bir alev fırını içerisine yatay olarak yerleştirilir.

Çinko metalurjisinde kullanılan retort fırınları sürekli olarak 800 ile 1500 °C arasında değişen yüksek sıcaklıklara maruz kalır. Fırının bu sıcaklığa devamlı surette dayanabilmesi için, fırın astarlarının yüksek kaliteli refrakter malzemeden imal edilmiş olması gerekir. Refrakterlerin maruz kaldığı en ağır şartlardan biri de, yüksek sıcaklık altında ağır yük ile eritme ısısının bir araya gelmesidir. Bu şartlara maruz kalan fırın bölgelerinde silika tuğla kullanılır.

Yatay retort fırınının şarjını, sinterlenmiş konsantre ile karışım halindeki kömürden oluşan besleme teşkil eder. Karbon, çinko oksidin oksijeniyle birleşerek metalik çinkoyu açığa çıkarır. Açığa çıkan çinko retortun soğuk olan kondansatör kısmında toplanır. İşlem sırasında meydana gelen esas reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.





Fırın sıcaklığı 1400 °C 'ye kadar yükseltilir. Karbonun çinko oksidi indirgeme işlemi 1200 °C'e ulaşmadan başlamaz. Kondansatör sıcaklığının çok iyi ayarlanması gerekir. Zira, sıcaklık çok düşük olduğu takdirde çinko buharı kondansatörden yoğunlaşmadan geçer. Bu işlemler sonunda kondansatörde yoğunlaşan çinko genellikle üç, kısmen de daha az retort kırılmasını sağlamak için beş periyotta alınır. Bu boşaltma sırasında ilkinde çinko miktarının %40'ı, ikincisinde %50 'si ve sonuncu boşaltmada ise %10'u alınır. Saflaştırılmış metal, kalıplara dökülür.

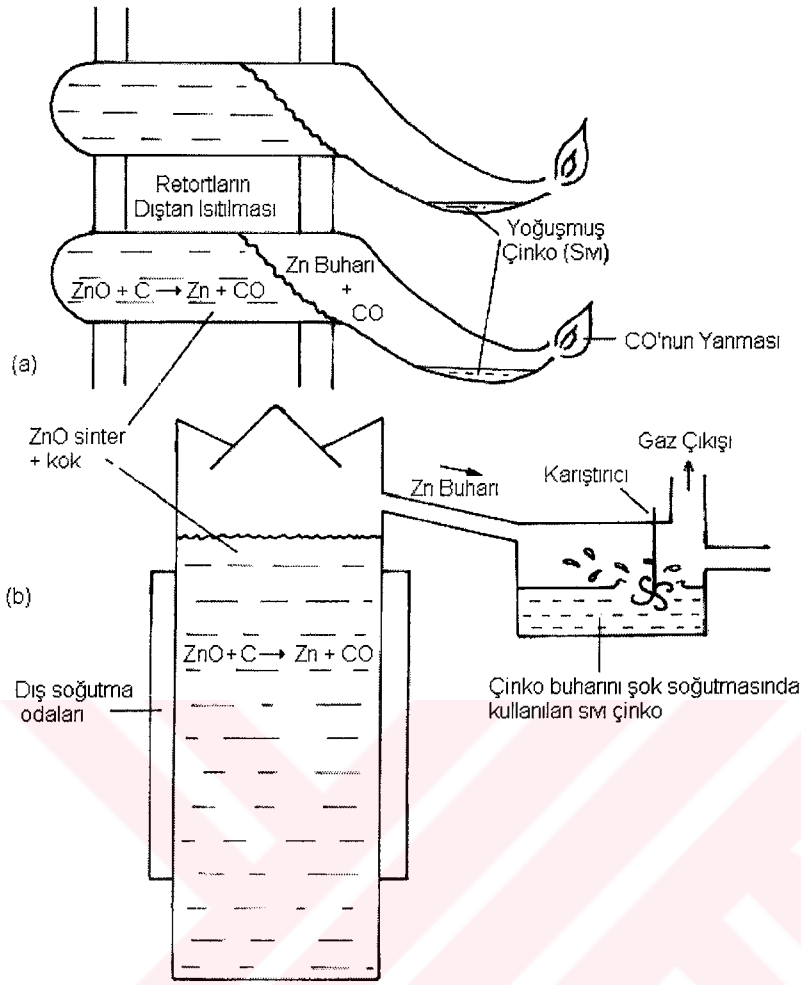
2.4.5. Dikey retort işlemi

Dikey retort işlemi, prensip olarak yatay retort işleminden çok farklı olmayıp kullanılan sistem dikey bir fırın içerisine yerleştirilmiş retorttan ibarettir. Sinterlenmiş cevher kömürle karıştırılarak melas gibi bağlayıcılar yardımıyla briketlenir ve önce bir koklaştırma işlemine tabi tutulur. Retortlardan gelen sıcak redükleme gazları koklaştırma işlemi için gerekli sıcaklığı elde etmek için kullanılır. Sıcak briketler, dolu olan düşey retortun üstünden yüklenir ve artık, devamlı olarak tabandan dışarı alınır. Yatay retort işleminde gerçekleşen reaksiyonlara benzer reaksiyonlarla indirgenme sağlanır ve çinko buharı retortun üst kısmındaki kondansatörlerde yoğunlaşır.

Dikey retort işleminin yatay retort işlemine göre çeşitli avantajları vardır. Bunlar, daha az işçilik gerektirmesi, zamandan tasarruf sağlaması, ısı veriminin yüksek oluşu ve metal veriminin yüksek oluşudur. Yatay ve dikey retort proseslerinde kullanılan cihazlar ve oluşan reaksiyonlar Şekil 2.3'de gösterilmektedir.

2.4.6. Elektrotermik proses (McGraw-Hill,1987;Tulgar,1987)

Bu proseste kullanılan fırın aslında dikey bir retort fırınıdır. Elektrotermik fırınlar, 2.5 m çapında 11.5 ile 12 m yüksekliğinde silindirik şekle sahip rezistanslı fırınlardır. Sinterlenmiş konsantre ve kok karışımı fırının tepesinden sürekli olarak beslenir. Şarjı



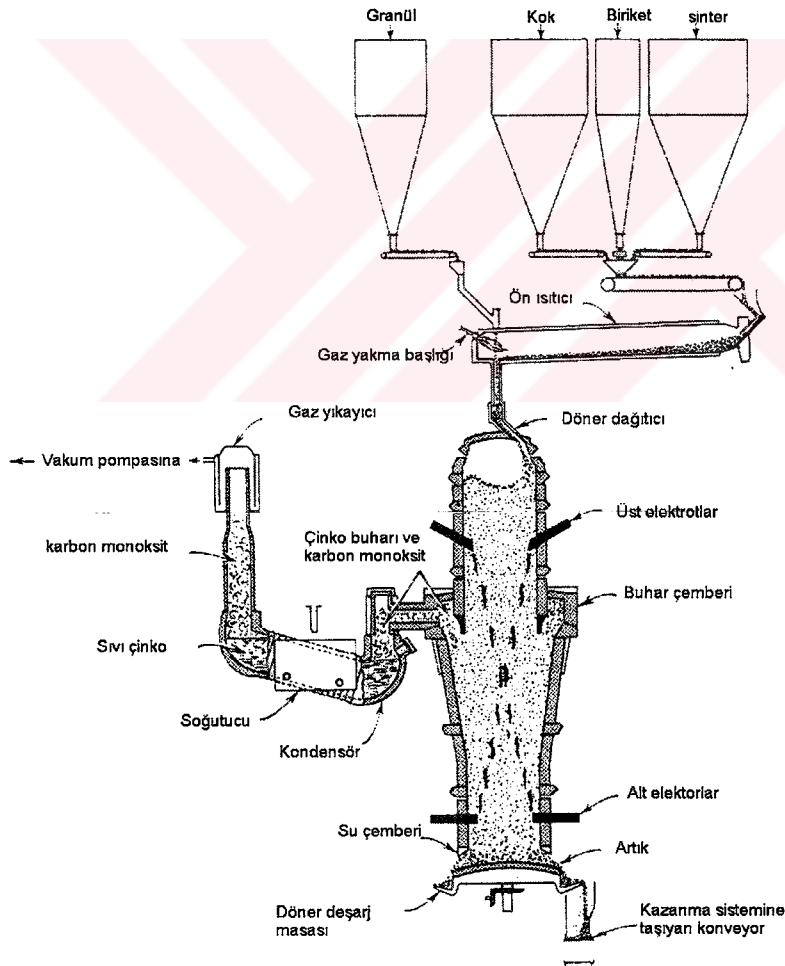
Şekil 2.3. Yatay (a) ve dikey (b) retort işleminin şematik gösterimi (Moore, 1981)

oluşturan malzemeler iyi bir şekilde karıştırılmalı ve prosesin yan ürünü olan karbon monoksit ile ısıtılmış bir diğer fırında önceden ısıtılmalıdır. Zira, ısıtma işleminin amacı daha sonra gelecek olan redükleme işlemini kötü yönde etkileyen kömürdeki rutubeti ve uçucu maddeleri gidermek içindir. Fırında gerekli olan ısı beslenen şarja uygulanan elektrik akımıyla sağlanır. Şarj bir direnç gibi davranarak sıcaklığın yükselmesi gerçekleşir. Bunun için onaltı adet büyük çaplı grafit elektrot kullanılır. Bu elektrotların sekizi tepeye sekizi de tabana yakındır. Fırında ısı, elektrotlar arasında meydana gelen arklerden dolayı ve dolaysız bir şekilde yayılmak suretiyle şarja intikal eder. Bu prosesinde fırın sıcaklığı 1200 °C'ye çıkarılmaktadır. Fırında indirgeme işlemi gerçekleşirken, artıklar sürekli olarak fırın tabanından alınır. Çinko buharı ve gazdan

oluşan karışım, ısıyı düşürmek amacıyla su ile soğutulan bir banyodan geçirilir ve metalik halde kondense edilir. Alternatif olarak çinko buharı çinko okside dönüştürülebilir ve torbalı fitrelerde toplanarak kauçuk ve boya endüstrisinin kullanımına arz edilebilir. Kullanılan elektrotermik izabe fırınının yapısı Şekil 2.4’de görülmektedir.

2.4.7.Yüksek fırın prosesi

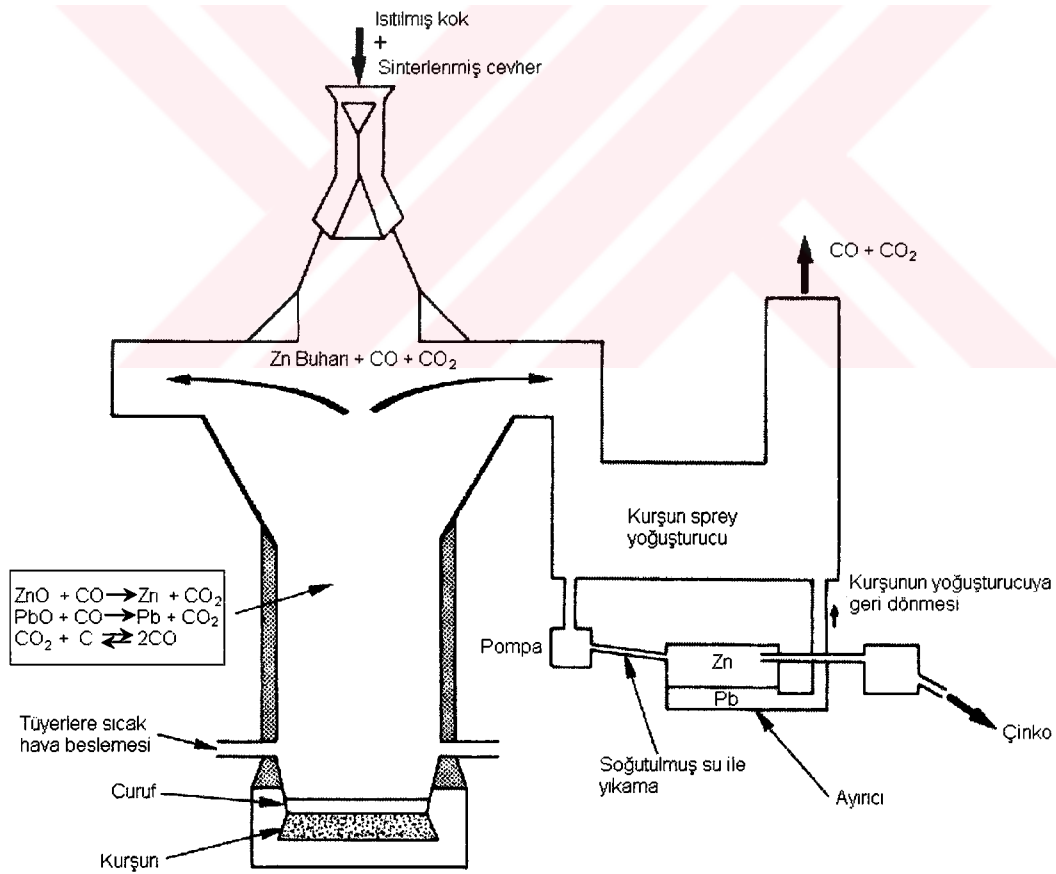
Çinko üretiminde kullanılan yüksek fırının dizaynı, kurşun izabesinde kullanılan proses den alınmıştır. Yirminci yüzyılın en önemli metalurjik gelişmelerinden sayılan bu sistemde PbO ve ZnO eş zamanlı olarak indirgenebilme olanağına sahiptir. Esasen çinko



Şekil 2.4.Elektrotermik prosesle çinko üretimi (Kirk-Othmer, 1971)

üretiminde yüksek fırın prosesinin hayata geçirilmesi dikey retort fırınında gerekli ısının dolaylı olması ve işlemin yüksek bakım masrafları gerektirmesinin yanında sermaye ve işletme masraflarının nisbeten düşük olduğu büyük bir ünitenin kurulması ihtiyacından doğmuştur (Tulgar,1987).

Fırın alt bölgesinde hava tüyerleri bulunup, gerekli ısı besleme karışımının karbon içeriğinin yanmasıyla sağlanır. Fırının tepesinde sinterlenmiş kurşun, çinko konsantresi ve curuf yapıcı flaks malzeme beslenir. Safsızlıklar curufa alınırken, kazanılabilir çinko külçesi ve bakır içeren mat, bu kademede curuftan ayrılır. Karbon monoksit içeren çinko buharı, erimiş kurşun kütlesi içerisine püskürtülür ve çinko ani bir soğumaya maruz bırakılır. Çinko, kurşundan daha az yoğun olduğu için erimiş metal banyosunun üstünde toplanır. Daha sonra çeşitli yöntemlerle çinko banyodan ayrılır. Bu proses de curuf genellikle % 2-3 çinko ve % 0.5 kurşun içerir. Kullanılan yüksek fırın sistemi Şekil 2.5’de görülmektedir.



Şekil 2.5. Çinko-kurşun izabesinde kullanılan yüksek fırın sistemi (Davies ve Oelmann, 1985)

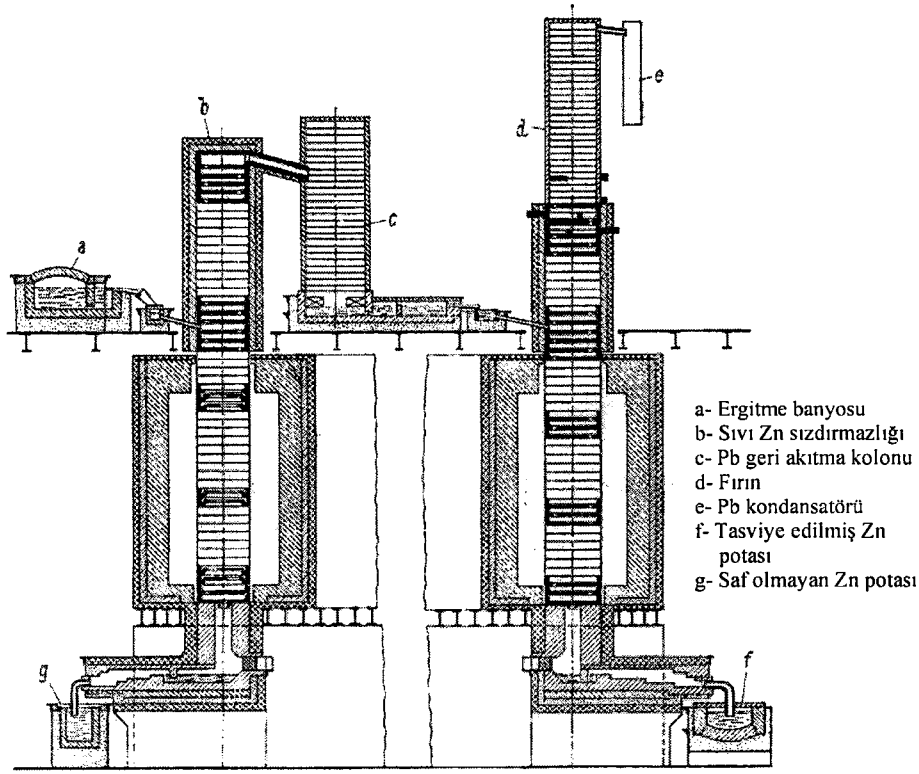
2.4.8. Rafinasyon (Cankut, 1972; McGraw-Hill, 1987; Tulgar, 1987)

Çeşitli karbon indirgeme proseslerinde elde edilen çinkonun saflığı önemli ölçüde izabe hazırlama basamakları sırasında uygulanan işlemlere bağlıdır. Elde edilen ürünün saflığına bağlı olarak farklı amaçlar için kullanımı da mümkün olabilir. Bu nedenlerden dolayı yüksek safiyette çinko elde etmek için mutlaka bir rafinasyon prosesinin uygulanması gerekir. Düşük safiyetteki çinko metalinin saflaştırılması için en uygun yöntem bir geri devirli rafinasyon kolonunda gerçekleştirilen fraksiyonlu destilasyondur. Zira metalik çinkoda safsızlık olarak bulunması muhtemel olan bakır, kurşun ve demir gibi metallerin kaynama sıcaklıklarının çinkoya göre farklı olmasından faydalanılır.

Tipik bir rafinasyon sistemi iki kurşun ayırma kolonunu takiben bir kadmiyum ayırma kolonundan ibaret üç kolonlu bir birimdir. Kurşun kolonu, kurşunun yanında demir ve kaynama noktası yüksek diğer safsızlıkların konsantrasyonunu temin ederken çinko ve kadmiyum gibi düşük kaynama noktasına sahip metallerin buharlaşarak kadmiyum kolonuna geçmesini sağlar. Kadmiyum metali de bu kolonda buharlaşır ve kolonun tepesinde kondanse edilerek elde edilir. Bu sırada yaklaşık % 99.995 saflıktaki çinko metali kolonun altından elde edilmiş olur. Kolonlar, üst üste yerleştirilmiş ve özel bir biçime sahip tablalardan ibarettir. Kolonlar, silisyum karbür tuğlalarla imal edilmiş olup tablalar da refrakter bir malzemeden yapılmıştır. Buharlaşma için gerekli olan ısı, kolonun alt tarafından sisteme dahil edilir. Kullanılan destilasyon sistemi Şekil 2.6'da görülmektedir.

2.4.9. Çinkonun oksitlenmiş cevherden ve yan ürünlerden elde edilmesi

Çinko, cevherde mevcut mineral önceden flotasyon yolu ile konsantre edilmedikçe retort usulü tatbikiyle sülfür cevherinden verimli bir şekilde elde edilemez. Düşük tenörlü yataklardan elde edilen kalamın $[Zn(OH)_2 \cdot SiO_3]$, villemite (Zn_2SiO_4), zinkit (ZnO) v.s. gibi oksitlenmiş çinko cevherinin flotasyon ile ekonomik bir şekilde konsantre edilmeleri üzerinde çalışılmaktan günümüze kadar kaçınılmıştır.



Şekil 2.6. Çinko tasfiyesinde kullanılan destilasyon sistemi (Cankut, 1972)

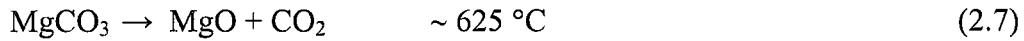
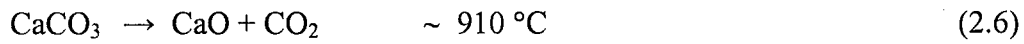
Oksitlenmiş çinko ve elektroliz artıklarına ilaveten, kurşun izabesinden elde edilen çinkolu curuflar, çinko izabesinden gelen retort artıkları ve baca tozları gibi büyük miktarlardaki izabehane yan ürünlerinin de, çinkonun kazanımı için işleme tabi tutulmaları gerekir.

Bu cevher ve artıklara tatbik edilecek en ekonomik usulün fırın metotları olduğu tespit edilmiştir. Böyle bir işlem sonucu çinko, gaz faza geçirilerek oksit halinde elde edilir. Gaz faza geçirme işlemi için fırın metotları kullanılır ve en yaygın olarak kullanılan yöntem Waelz Prosesidir. Bu proses, esasen bir çinko oksit üretim prosesi olarak bilinir ve proses büyük çaplı ve uzun döner bir fırında beslemenin pirometalurjik olarak işlendiği bir sistemden ibarettir. Fırının beslemedeki, çinko, kadmiyum, antimon, arsenik, kalay ve bizmutu gaz faza geçirme etkinliği oldukça yüksektir. Bu nedenlerden ötürü, çeşitli oksitlenmiş ve sülfürlü çinko cevherleri, fiziksel zenginleştirme sonrası elde edilen artıklar, flotasyon artıkları, çinko içeren demir cevherleri, elektrolitik çinko liç artıkları, çinko retort artıkları, kurşun üretim artıkları, kalay cevherleri ve curufları, arsenikli ve antimonlu altın cevherleri Waelz fırınında başarıyla işlenebilir.

Waelz fırınına verilen şarjlardaki çinko miktarı %8-35 arasında değişmektedir. Karbonatlı cevherlerde,



Bu reaksiyon ile sadece hidrat ve karbonatlar parçalanmış olur. Bu kalsinasyon işlemi 450 °C'de olmaktadır. Fakat cevherdeki diğer karbonatlarında kalsine olması gerekmektedir.



Demirce zengin cevherler yeteri ölçüde kırılıp öğütüldükten sonra minimum %20 oranında kömür tozu ile karıştırılıp kalsine edilir ve önemli ölçüde manyetite (Fe_3O_4) dönüşür. Bu da manyetik ayırıcılarla ayrılabilir.

Waelz metodunda söz konusu kimyasal reaksiyonlar,



Malzemede mevcut suyun dışarı atılması, silikatların ayrışması, radyasyon ile ısı kayıpları gibi hususlar fırının sıcaklığını devamlı korumak için sisteme dışardan ısı verilmesini zorunlu kılar. Fırın içinde erişilebilecek maksimum sıcaklık, malzemenin yumuşama noktası ile sınırlanmıştır. Zira şarj malzemesi eridiği anda redükleme işlemi durur.

Fırın boşluğunda Zn, Pb ve Cd tekrar oksitlenerek eksoz fanı emişiyle toz halinde fırını çıkış noktasından terk ederler.





Elde edilen ve takriben %60 ZnO içeren ZnO + PbO + CdO karışımına Waelz oksit adı verilir. Fırının son bölgesinde curuf teşekkül eder. İndirgenme bölgesinde kısmen indirgenmiş demir oksitleri kalsiyum oksit ve silis ile birleşerek demir, kalsiyum silikatlar haline geçerek curuf halinde fırını terk eder.

Fırından çekilen gazlarla birlikte fırın dışına alınan Waelz oksit, sıcaklık düşürülerek 600-150°C'de tutulur ve silolara alınır. Waelz fırınlarında elde edilen Waelz oksidin direkt olarak satılması mümkün olduğu gibi elektrolitik olarak çinko üretiminde de kullanılabilir. Eğer elektrolitik olarak çinko üretiminde kullanılacaksa, liç ve elektroliz tesislerinde kolay işlenmesi için yoğunluğunun arttırılması ve bu arada da bazı safsızlıklardan arındırılması gerekir. Bu işlem genellikle teksif fırınları adı verilen döner fırınlarda, fuel-oil ile ısıtma yapılarak 900 °C civarındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra 600 kg/m³ olan oksitler karışımın yoğunluğu 1500-2000 kg/m³'e yükselir. Bu sırada oksitteki kurşun ve kadmiyumun bir kısmı uzaklaşmış olur. Ayrıca elektroliz için zararlı olan klor ve flor gibi safsızlıkların bir kısmı da elimine edilir. Klinkerleşen malzeme fırını terk eder. Buna kalsin adı verilir. Kalsin, bilyalı değirmenlerde öğütülerek hidrometalurjik olarak değerlendirilmeye hazır duruma getirilir.

2.4.10. Elektrolitik çinko üretimi

Çinko içeren cevherlerin ve artıkların değerlendirilmesinde uygulanan diğer bir yöntem hidrometalurjik üretim yöntemidir. Hidrometalurjik yöntemle esasen pirometalurjik olarak işlenmesi ekonomik olmayan oksidik yapılı cevherler ve konsantreler ile çeşitli metalurjik proseslerden elde edilen kayda değer oranda çinko içeren artıklar işlenir. Özellikle oksitli ve karbonatlı cevherlerden Waelz yöntemiyle elde edilen kalsineler hidrometalurjik olarak işlenebilmektedir. Bazı durumlarda sülfürlü cevherlerin bir kavurma işlemini takiben hidrometalurjik olarak işlenmesi de mümkündür.

Hidrometalurjik çinko üretiminde uygulanan işlem esasen seyreltik sülfürik asit çözeltisiyle gerçekleştirilen bir liç işlemi sonrası elde edilen çözeltiden çinkonun elektroliz yöntemi ile yüksek safiyette çinko metali halinde kazanılmasıdır. Liç işleminin çeşitli uygulama şekilleri olmakla beraber, meydana gelen temel reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Şüphesiz liç sırasında kullanılan kalsinenin özelliklerine bağlı olarak liç çözeltisine başta demir, kobalt, nikel, kadmiyum, kurşun olmak üzere safsızlık oluşturan metallerin geçmesi söz konusudur. Bu safsızlıklar daha sonra uygulanacak olan elektroliz işleminde probleme neden olduğundan uygulanan arıtım prosesleriyle giderilirler. Bunun için genellikle demirin giderilmesi amacıyla liç işleminin, kademeli ve artan pH'daki çözeltilerle gerçekleştirilerek, bu metallerin hidrolize uğraması temin edilir. Diğer metallerin ise genellikle sementasyon teknikleriyle çöktürülmesi yoluna gidilir. Bu amaçla sementasyon vasıtası olarak çinko metali kullanılır. Böylece liç çözeltisinin arıtımı sırasında çinko konsantrasyonu da bir miktar artmış olur.

Son olarak arıtılmış çinko sülfat çözeltisi elektroliz işlemine tabi tutulur. Elektroliz için kullanılan hücreler, genel olarak kurşun astarlı hücrelerdir. Elektroliz işleminde çinkonun kazanılma verimini etkileyen faktörlerden bazıları, çözeltinin saflığı, birikme süresi, çinkonun aside olan oranı ve çözelti sıcaklığıdır. Çözelti sıcaklığının kontrolü önemli bir fonksiyondur. Zira, çözeltide bulunan safsızlıkların akım verimine olan etkisi, sıcaklığın yükselmesiyle doğru orantılıdır.

2.5.Kurşun Metalurjisi

Kurşunun metalurjik üretim prosesleri esasen pirometalurjik yöntemleri kapsar. Ticari öneme sahip olan en önemli kurşun mineralleri galen (PbS), serüzit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Kurşun cevherleri genellikle çinko cevherleriyle birlikte bulunurlar ve galen genellikle önemli oranlarda gümüş ve altın içerir. Bu nedenlerden ötürü kurşunun metalurjisi oldukça fazla sayıda saflaştırma ve ayırma proseslerini içeren

karmaşık bir yapıya sahiptir. Kullanılan cevherin veya hammaddenin özelliklerine bağlı olarak bu proseslerin sayısı artabilir. Şekil 2.7’de kurşunun metalurjik üretiminde yer alabilecek önemli prosesler ve bu proseslerin kurşun üretimiyle ilgileri görülmektedir.

Kurşunun pirometalurjik üretimi diğer pek çok metal üretim prosesinde olduğu gibi esasen üç ana kademede incelenebilir. Bunlar cevherin konsantre edilmesi, izabe ve rafinasyon kademeleridir. Şimdi bu kademeleri daha detaylı olarak inceleyelim.

2.5.1.Konsantre etme

Kurşun üretiminde ilk kademe olan konsantrasyonun gayesi cevherin kurşun içeriğinin artırılmasıdır. Bu işlem çinko ve demir minerallerinden kurşunun ayrılmasıyla gerçekleştirilir. Ham cevher öncelikle kırılır ve bir kuru öğütme işlemiyle tane boyutu -325 mesh’e indirilir. Bu fraksiyonda kurşun cevheri daha sonra köpük flotasyonu işlemine tabi tutulur.

Flotasyon prosesi sırasında, çinko mineralleri, demir bileşikleri ve toprak bileşenleri bastırılır ve bunlar daha sonra ileri bir ayırma işlemiyle kazanılır. Kurşunun flotasyonu esnasında kullanılan kimyasallar, sodyum karbonat, kireç, bakır sülfat, çam yağı, ksantatlar ve sodyum siyanür olarak sıralanabilir. Bunlar, flotasyon işlemine tabi tutulacak her ton kurşun cevheri için 0.025 ile 2.5 kg arasında tüketilir (McGraw-Hill,1987).

2.5.2. İzabe

İzabeden önce, kurşun konsantresi genellikle yüksek tenörlü ham cevherle veya kireç taşı ve baca tozları gibi devrettirilen ara ürünlerle belli oranlarda karıştırılır. Bu materyaller, homojen ve iyi boyutlandırılmış bir izabe beslemesi oluşturulmak üzere peletlenir. Daha sonra besleme, kükürdün önemli bir kısmını gidermek üzere bir sinterleme işlemine tabi tutularak nisbeten daha büyük aglomeratlar haline getirilir (McGraw-Hill,1987).

Şekil 2.7. Kurşun metalurjisi ve ilgili prosesler (McGraw-Hill, 1987)

Sinterleme işlemi çinko metalurjisindekine benzer şekilde gerçekleştirilir. Sülfürlü cevherde kükürdün giderilmesi amacıyla yapılan sinterleme de, meydana gelen yüksek sıcaklık, cevheri mat haline dönüştürmekte ve kavurma işleminin verimli bir şekilde ilerlemesine engel olmaktadır. Bu sorunu gidermek amacıyla iki kademeli sinterleme prosesi uygulanabilir. Öncelikle cevher düşük sıcaklıkta sinter makinesinden düşük bir hızla geçirilerek kükürtte bir ön azaltma yapılır. Malzemenin ikinci geçirilişinde ise ortamda yeterli oranda kükürt olduğundan yanma sağlanır ve cevher yüksek fırına beslemek için hazır hale getirilmiş olur (Tulgar,1987).

Ağırlığının yaklaşık %9 'u kadar karbon içeren sinterleme ürünü, yüksek fırına üst noktasından beslenir. Şarjın yüksek fırına beslenmesinin fiziksel durumu ve şekli hemen hemen şarjdaki bileşikler kadar önemlidir. Zira mükemmel bir yanmanın temin edilmesi için yukarı doğru çıkan gaz akımının aşağı inen şarjın içine üniform bir şekilde dağılması gerekir. Şarj fırın içinde aşağı doğru ilerlerken büyük ölçüde sıcaklık farkına maruz kalır. Yapıdaki karbonun yanması ile açığa çıkan ısı yardımıyla ve oluşan karbon monoksidin indirgen etkisiyle, kurşun oksit metalik hale indirgenir. Bu sırada sisteme verilen havada bulunan oksijen karbon ile birleşerek karbon dioksidi oluşturur. Bu işlem yüksek fırınlarda gerçekleştirilir. Kavurma ve indirgeme sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Kavurma sırasında kurşun sülfatın oluşumu istenmez. Çünkü izabe sırasında kurşun sülfat karbonla tekrar kurşun sülfür oluşturmak üzere indirgenir. Kükürdün bakıra olan afinitesinin, demire karşı olan afinitesinden daha yüksek olması sebebiyle, demir sülfür kükürtle beraber bakıra geçerek mat'ı oluşturur. Şarjdaki kükürt miktarı düşük olduğu takdirde mevcut bakır, kurşun ile bir araya gelir (Tulgar,1987). Kavurmada oluşan kurşun oksidin indirgenmesi, kokun yanması sonucu oluşan karbon monoksit tarafından gerçekleştirilir.

Kurşun için diğer bir üretim şekli de alev fırınlarında veya reverberlerde gerçekleştirilen yöntemdir. Bu yöntemde de kavurmadan gelen kısmen okside olmuş ve sülfatlaşmış üründen aşağıdaki reaksiyonlar gereği metalik kurşun elde edilir.



Bu reaksiyonların yanında yine kurşun oksidin indirgen atmosfer etkisiyle metalik kurşuna dönüşmesi söz konusudur.

Yukarıda bahsedildiği şekilde elde edilen kurşun külçesi, cevherde bulunan gümüş, altın, bakır, bizmut, antimon, kalay ve arsenik yanında bazı diğer minör elementleri içerir. Bu arada oluşan curuflar esasen çinko, demir, silika ve diğer gang materyallerini içerir. Oluşan baca tozlarında ise önemli oranlarda kurşun ve çinko yanında kadmiyum ve indiyum gibi metaller de bulunur.

2.5.3.Rafinasyon (McGraw-Hill,1987)

Safsızlıkları içeren kurşun külçesi, yaklaşık 350 °C 'ye soğutulduğunda dros adı verilen bir kabuk teşekkül eder. Bu dros kurşun yanında önemli oranda bakır içerir. Düşük sıcaklıkta bakırın kurşundaki çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle, bakırın önemli bir kısmı segregasyona uğrar. Yüksek bakır içeriğine sahip olan dros ayrılarak alınır ve bakırın kalanı ise banyoya kükürt ilave edilerek uzaklaştırılır. Bu basamakta kurşunun bakır içeriği % 0.01'e kadar düşürülür. Eğer önemli oranlarda kalay mevcut ise, kurşun külçesi hava gönderilerek tekrar 600 °C 'ye kadar ısıtılır ve kalay içeren ikinci bir dros elde edilerek uzaklaştırılır. Daha sonra kurşun külçesi rafineriye gönderilir.

Yüksek fırından gelen curuf, genellikle çinkoyu buharlaştırarak kurşunun geri bırakılması yoluyla işlenir. Bu işlemde arta kalan curuf atılır. Sinterleme tesisinden ve yüksek fırından gelen baca tozları torbalı filtrelerde veya çöktürücülerde toplanır ve yüksek fırına şarjla birlikte verilmek üzere geri devrettirilir.

Önemli oranlarda gümüş, altın ve diğer metalleri içeren bakırı alınmış kurşun külçesi, iki önemli prosesden biri kullanılarak tekrar rafine edilir. Bu yöntemlerden en yaygın olanı pirometalurjik teknikleri içerir. Diğer yöntem ise elektrolitik saflaştırma tekniğidir. Elektrolitik yöntem esasen külçenin bizmut içeriği yüksek olduğunda kullanılmaktadır.

Pirometalurjik yöntemde ilk adım, arsenik, antimon ve kalayın uzaklaştırılması için uygulanan yumuşatma işlemidir. Bu işlem küçük bir reverber fırınında hava üflenerek 700-750 °C sıcaklığa ısıtmak suretiyle söz konusu elementlerin oksidasyonu sağlanarak gerçekleştirilir. Elde edilen antimon ve kurşun içeriği yüksek curuf daha sonra kokla indirgenerek antimon-kurşun alaşımı elde edilir ve bu haliyle satılabilir. Bu safsızlıkların uzaklaştırılması için uygulanan diğer yaygın metot Harris Prosesidir. Bu yöntemde, sıvı kurşun külçesi kostik soda ve sodyum nitrat içerisine püskürtülür. Bu şekilde arsenik, antimon ve kalay yükseltgenerek sodyum tuzlarını oluşturur. Bunlar banyodan sıyrılarak alınırlar. Bu üç element yaş kimyasal yöntemlerle bu bileşiklerden kazanılabilir.

Bu noktadan sonra uygulanan rafinasyon prosesi gümüş ve altının ayrıldığı Parks çinko-gümüş giderme prosesidir. Bu metot, kurşunun aşırı çinko ile doyurulması neticesinde değerli metallerin çözünürlüğünün azalması prensibine dayanır. Çinko ile intermetalik bileşikler oluşur ve bunlar katı bir kabuk veya dros şeklinde yüzeyde yüzerler ve kolayca uzaklaştırılırlar. Benzer işlemin iki veya üç tekrarından sonra, altın ve gümüş önemli ölçüde uzaklaşmış olur. Gümüşü giderilmiş kurşun esasen kurşun ve çinkonun ötektik karışımıdır ve çinko genellikle vakum destilasyonu ile ayrılır. Bunun için karışım vakum altında 600 °C 'ye ısıtılarak çinko buharlaştırılır. Bazı tesislerde çinko giderme işlemi metalden klor gazı geçirilerek çinko klorür oluşturmak suretiyle gerçekleştirilir. Elde edilen artık esasen safsızlık içeren bir gümüş-altın alaşımıdır.

Yüksek miktarlarda bizmut içeren kurşun, bazı amaçlar için uygun değildir ve bizmut içeriği % 0.1 'in üzerinde olduğunda giderme ekonomik bir işlem olarak görülür. Bizmut Betterton-Kroll prosesi olarak bilinen ve esasen erimiş metal kütesinin kalsiyum ve magnezyum ile muamelesinden oluşan bir prosesle giderilebilir. Kalsiyum ve magnezyum, bizmut ile birleşir ve dros olarak ana kütleden ayrılabilir. Ayrıca bizmut içeriğinin % 0.001'in altına düşürülmesini temin eden sodyum ile çöktürme prosesi de mevcuttur. Bunların dışında elektrolitik yöntemle de bizmutun giderilmesi mümkün

olmakla beraber, bu yöntem ancak bizmut içeriğinin % 0.5'in üzerinde olması durumunda ekonomiktir. Bu şekilde uygulanan rafinasyon işlemleriyle % 99.99 saflıkta kurşunun elde edilmesi mümkündür.

Buraya kadar anlatılan bölümlerde cevherlerden çinko ve kurşunun üretim yöntemleri verilmeye çalışılmıştır. Daha önce de değinildiği gibi başta metal üretimi olmak üzere, çeşitli endüstrilerden elde edilen artıklar önemli oranlardaki çinko ve kurşun içerikleri nedeniyle, bu metaller için birer kaynak olarak düşünülebilir. Şimdi endüstriyel artıklardan bu metallerin kazanılması konusunda yapılan çalışmaların derlenmesiyle elde edilen bilgiler verilecektir.

2.6. Endüstriyel Artıklardan Çinko ve Kurşunun Geri Kazanılması

Çalışmaları

Gerek oksitli ve karbonatlı gerekse sülfürlü cevherlerden çıkarak elektrolitik metotlarla çinko üretimi sırasında elde edilen artıklar, başta kurşun ve çinko olmak üzere pek çok değerli metal için bir kaynak olarak düşünülebilir. Ayrıca bu artıkların toksik metalleri içermesi ve bu metaller yönünden kirlilik potansiyellerinin yüksek olması nedeniyle gelişigüzel olarak tabiata atılmaları da büyük sakıncalar doğurmaktadır. Bu nedenlerden ötürü bu tip artıkların değerlendirilmeleri büyük önem arz eder.

Elektrolitik çinko üretimi sırasında oluşan ve önemli metal içerikleri nedeniyle yüksek kirlilik potansiyeline de sahip olan artıkların başında cevherin zenginleştirilmesi ve kavrulması sırasında oluşan curuflar ve baca tozları ile elde edilen kalsinenin liçi sonrası arta kalan ekstraksiyon artıkları gelmektedir. Bunların dışında, elde edilen liç çözeltisinin arıtılması sırasında oluşan çeşitli kekler de, miktarca az olmakla beraber, içerdikleri kıymetli metaller nedeniyle değerlendirilmeye değerli artıklardır. Şüphesiz ki en önemli artık olarak, yüksek miktarda değerli metal içeriği ve büyük miktarlarda atılması sebebiyle, liç sonrası genellikle döner filtreler kullanılarak ayrılarak atılan ekstraksiyon artıkları düşünülebilir.

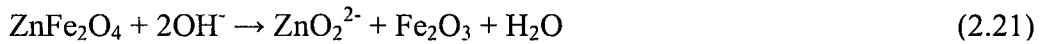
Bu artıklar önemli miktarlarda kurşun ve çinkonun yanında kadmiyum, gümüş gibi değerli metalleri de kayda değer oranlarda içerirler. Şüphesiz liç artıklarındaki

değerli metallerin bulunuş şekli ve miktarları önemli ölçüde kullanılan cevherin karakterine ve kullanılan üretim metotlarına bağlıdır. Yapılan çalışmalar hem oksitli hem de sülfürlü cevherlerden elde edilen kalsinelerin sülfürik asit ile liçi sonrası elde edilen liç artıklarındaki kurşunun büyük ölçüde $PbSO_4$ formunda olduğu (Altundoğan vd., 1998; Nakamura vd., 1995; Raghavan vd., 2000), kısmen de PbO ve PbO_2 formunda olduğu belirtilmektedir (Raghavan vd., 2000).

Waelz yöntemiyle elde edilen kalsinenin liçi sonrası ayrılan çinko ekstraksiyon artığında çinkonun hangi mineral halinde olduğu tam olarak ortaya konmamış olup, sülfürlü cevherlerin kavrulması sonucu elde edilen kalsinelerin liçi sonucu oluşan artıklarda çinkonun önemli ölçüde çinko ferrit yapısında ($ZnO.Fe_2O_3$) olduğu belirtilmektedir (Nakamura vd., 1995; Youcai and Stanforth, 2000b).

Büyük miktarlarda atılan bu liç artıklarının değerlendirilmesi için son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bir çalışmada çinko ekstraksiyon artığından çinkonun pirometalurjik olarak kazanılmasının araştırıldığı belirtilmektedir. Çinko ekstraksiyon artığının karbon varlığında $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında ısıtılmasıyla çinko oksidin % 90'dan fazlasının buharlaştırılabildiği ve ortama ilave edilen CaO ve SiO_2 'nin erime sıcaklığını düşürdüğü belirtilmektedir (Nakamura vd., 1995).

Kavrulmuş çinko sülfür konsantrelerinin liçi sonrası elde edilen artıklarda çinko ferrit halinde bulunan çinkonun alkali ortamda ekstraksiyonu için yapılan bir çalışmada, 4-12 M arasındaki konsantrasyonlarda $NaOH$ çözeltisiyle ve $26-93\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda çinko ferritin ancak %9'unun bozundurulabildiği belirtilmektedir. Ayrıca bu çalışmada ferrit halindeki çinkonun ekstraksiyonunun, liç süresiyle ve sodyum hidroksit konsantrasyonu ile arttığı, ancak liç çözeltisindeki viskozite artışıyla sınırlandırıldığı belirtilmektedir. Meydana gelen toplam reaksiyonun ise aşağıdaki gibi olduğu vurgulanmaktadır (Xia ve Pickles, 1999a).



Aynı araştırmacılar, elektrik ark fırını tozlarında zinkit (ZnO) ve ferrit halinde bulunan çinkonun mikro dalga ile kostik soda ortamında liçini araştırdıkları çalışmada ise % 90'lar civarında Zn ekstraksiyon verimlerinin elde edilebildiğini belirtmektedirler. Ayrıca bu durumda artıktaki ZnO yapısındaki çinkonun tamamen, ferrit yapısındaki

ise kısmen ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Xia ve Pickles, 2000). Diğer bir çalışmada aynı araştırmacılar elektrik ark fırın tozlarını kostik soda ile kavurmak suretiyle ferrit yapısındaki çinkonun, sodyum çinkat yapısına dönüştürülebildiğini ve takip eden bir liç işlemiyle çinkonun %95 oranında ekstrakte edilebildiğini belirtmektedir. Ayrıca tozda bulunan kurşun, kadmiyum ve kromunda sırasıyla % 85, % 89 ve % 37 oranında ekstrakte edilebildiği ancak kavurma sırasında % 3 'lük bir su ilavesiyle bu oranların % 65, % 89 ve % 80 olarak gerçekleştiği belirtilmektedir (Xia ve Pickles, 1999b).

Benzer bir çalışmada sentetik olarak hazırlanmış çinko ferrit, kostik soda ile eritişe tabi tutulduktan sonra elde edilen ürün tekrar kostik soda ile liç edilmiştir. Bu şekilde ferrit yapısındaki çinkonun % 90'a varan oranlarda ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Youcai ve Stanforth, 2000a). Aynı araştırmacılar elektrik ark fırını tozlarıyla benzer bir çalışmayı gerçekleştirerek, bir hidroliz prosesini takiben uygulanan kostik soda ile eritiş ve liç işlemleri sonrası çinkonun % 90'dan fazlası ve kurşunun da % 80 kadarının ekstrakte edilebildiğini belirtmektedirler (Youcai ve Stanforth, 2000b).

Pirinç üretimi sırasında elde edilen curuflardan çinko, bakır ve kurşun gibi metallerin hidrometalurjik tekniklerle kazanılmasının araştırıldığı bir çalışmada, metallerin alkali veya asidik ortamlarda çözünme etkinliği üzerine bir yükseltgen olarak hidrojen peroksit varlığının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada hidrojen peroksit varlığında yapılan asit liçiyle çinko, kurşun ve bakırın sırasıyla % 95, % 80 ve %93 civarında ekstrakte edildiği belirtilmektedir. Gerçekleştirilen liç çalışmalarında kullanılan asidik liç vasıtalarının ekstraksiyon etkinliğinin, nitrik asit > hidroklorik asit > sülfürik asit sırasıyla arttığı belirtilmektedir. Ayrıca amonyum hidroksit-hidrojen peroksit içeren ortamlarda yapılan liç ile % 99 Cu, % 97 Zn ve % 5 oranında Pb ekstrakte edildiği belirtilmektedir (Abdel Basir ve Rabah, 1999).

Yüksek fırın baca tozları yüksek oranda çinko içerebilmektedir. Bir çalışmada yüksek fırın baca tozlarından sülfürik asit liçi ile çinkonun yaklaşık % 80'inin kazanılabildiği belirtilmektedir (Zeydabadi vd., 1997).

Çinko drosundan bir asit liçiyle çinko, kurşun ve alüminyumun kazanılması amacıyla yapılan çalışmada, sülfürik asit ve hidroklorik asit liçini içeren iki kademeli bir liç yöntemi izlenmiştir. Bu yöntemle, droslardan çinko, alüminyum ve kurşunun

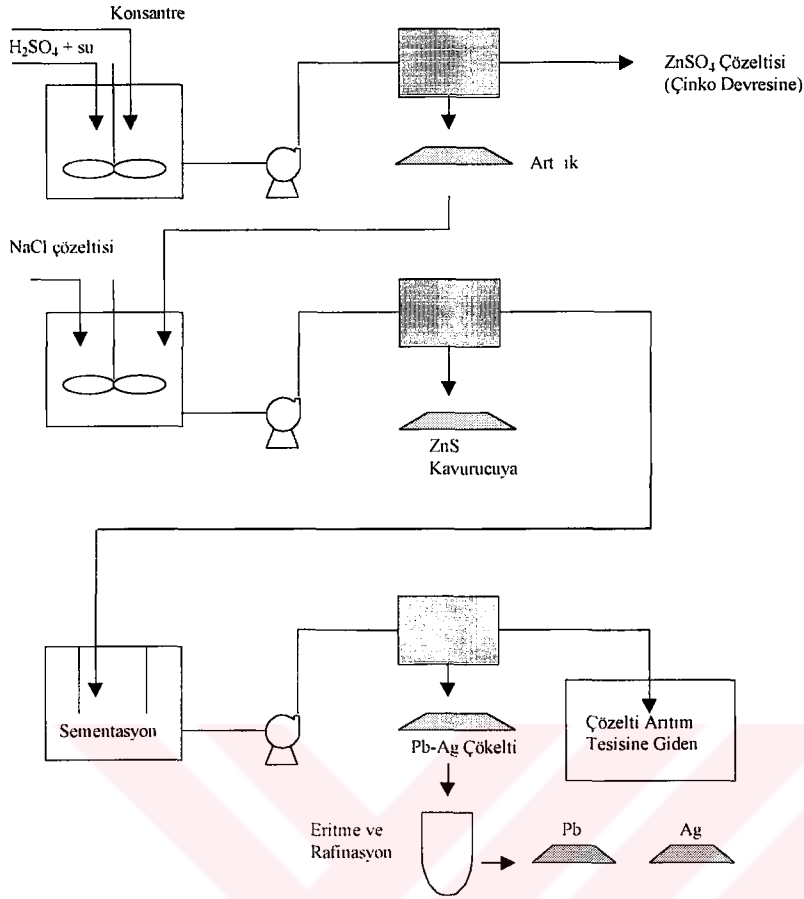
sırasıyla % 99.1, %99.4 ve %99.5 oranlarında ekstrakte edilebildiği belirtilmektedir (Brakat, 1999).

Nagib ve Inoue (2000), evsel atık yakma tesislerinden elde edilen uçucu küllerdeki çinko ve kurşunu kazanmak için asit ve alkali liç tekniklerini araştırdıkları çalışmalarında sülfürik asit liçinin çinko ekstraksiyonu için uygun olduğunu, hidroklorik ve asetik asit liç yöntemlerinin ise hem çinkonun hem de kurşunun birlikte ekstraksiyonuna imkan sağladığını belirtmektedirler. Ayrıca seyreltik hidroklorik asit çözeltisiyle yıkanmış uçucu külün sodyum hidroksitle liç edilmesi sonucunda kurşun ve çinkonun sırasıyla % 97 ve % 68 oranında liç edilebildiği belirtilmektedir.

Çinko üretimi sırasında kalsinelerin sülfürik asit liçi sonrası elde edilen ekstraksiyon artıklarında büyük çoğunlukla kurşunun, kurşun sülfat halinde bulunması nedeniyle, kurşun sülfattan kurşunun eldesi amacıyla yapılmış çalışmalar mevcuttur. Yapılan bir çalışmada kurşun sülfatın ve esasen kurşun sülfattan oluşan liç artığının kömür ile termal olarak işlenmesi incelenmiş ve kömür varlığının kurşun sülfatın bozunma hızını arttırdığı ve bozunma sıcaklığını da düşürdüğü belirtilmektedir (Boyanov ve Dimitrov, 1998).

Bir çalışma da kurşun sülfatın kalsiyum klorür ve magnezyum klorür çözeltisindeki liç kinetiği incelendiği belirtilmektedir. Her iki materyalle gerçekleştirilen liç olayının difüzyon ve kimyasal kontrollü karmaşık mekanizmaya sahip olduğu ve liç işlemi sonunda kurşunun $PbCl_4^{2-}$ kompleksi şeklinde çözelti ortamına alınmasının mümkün olduğu belirtilmektedir (Sinadinovic vd., 1997).

Raghavan vd. (1998) çinko liç artığından flotasyonla zenginleştirilerek elde edilen konsantreden, kurşun ve gümüşü kazanırken, çinko içeriği yüksek diğer bir konsantre elde etmek üzere yaptıkları çalışmada, bir asit liçi uygulayarak çinkonun ekstraksiyonunu takiben elde edilen artığın da NaCl ile liçinin mümkün olduğunu ve liç sonrası oluşan çözeltiden kurşun ve gümüşün sementasyonla kazanılabileceğini belirtmektedirler. Önerilen akım şeması Şekil 2.8'deki gibidir. Şekilden görüldüğü gibi flatasyonla zenginleştirilmiş liç artığı önce çinkonun geri kazanılması için bir sülfürik asit liçine tabi tutulmaktadır. Buradan elde edilen liç çözeltisi çinkonun geri kazanılması için değerlendirilmek üzere çinko devresine yollanırken, oluşan artık ikinci kademede NaCl liçine tabi tutulmaktadır. Liç sonrası elde edilen katı artık önemli ölçüde ZnS içerdiğinden tekrar değerlendirmek üzere bir kavurma işlemine tabi tutulmaktadır. Liç

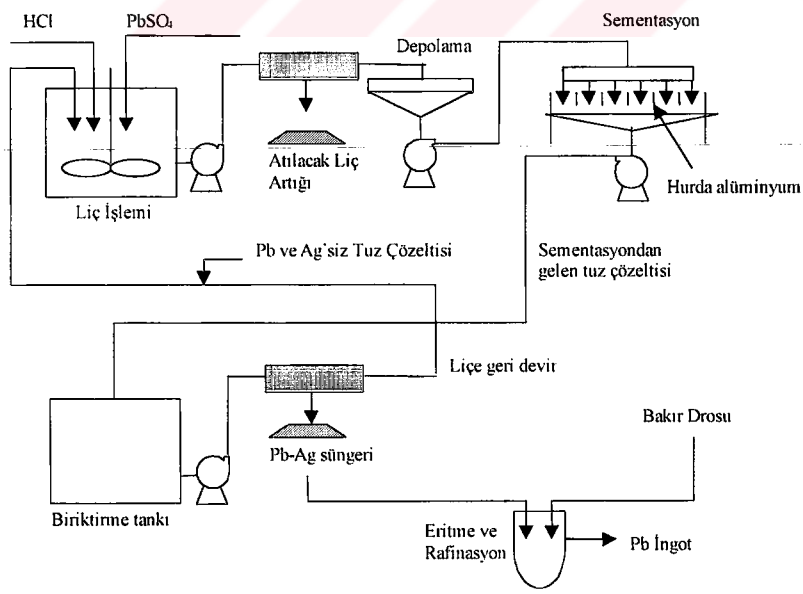
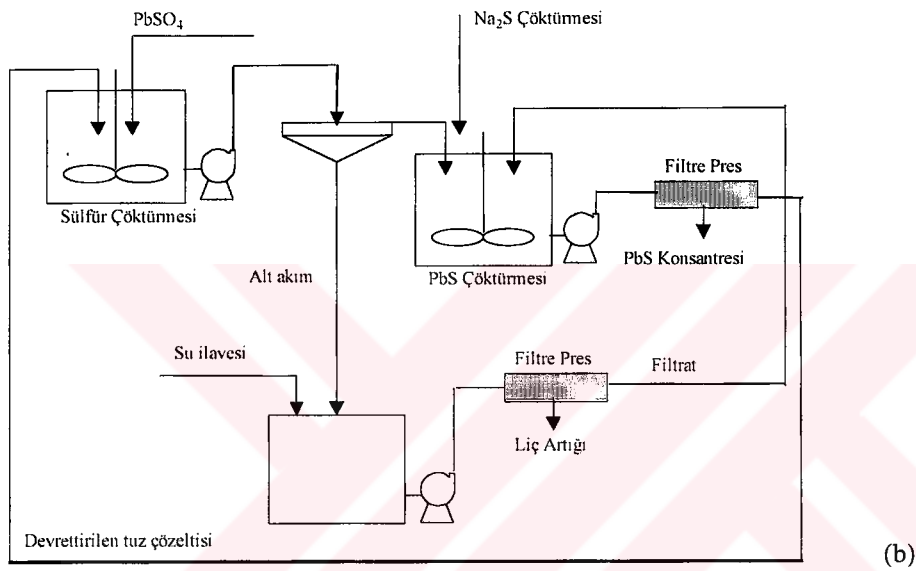
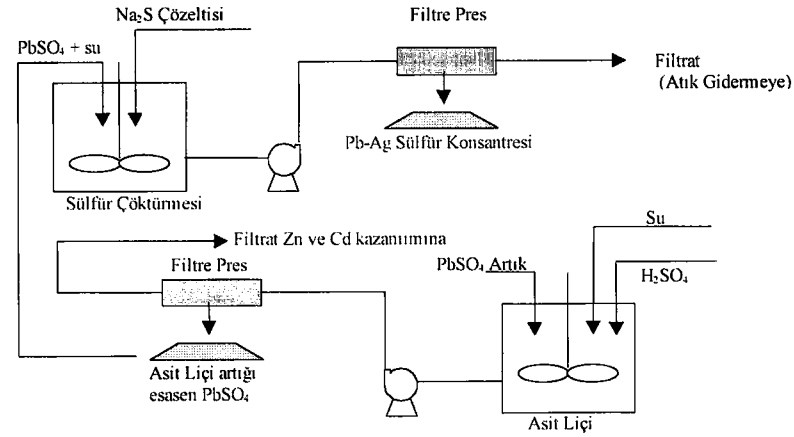


Şekil 2.8. Çinko ekstraksiyon artığından elde edilen konsantreden eş zamanlı kurşun, çinko, gümüş ve kükürt kazanımı için önerilen akım şeması (Raghavan vd., 1998).

çözeltisi ise Pb ve Ag'nin kazanılması için sementasyona tabi tutulmaktadır. Sementasyonla elde edilen çökeltinin Pb ve Ag ayırımı için pirometalurjik olarak işlenmesi önerilmektedir.

Aynı araştırmacılar kurşun içeren farklı elektrolitik çinko üreten tesislerden gelen liç artıklarından ve akü artıklarından kurşun ve gümüşün geri kazanılması için yaptıkları bir çalışmada, söz konusu materyalleri NaCl liçine tabi tutarak ekstraksiyon verimi üzerine çeşitli parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda kurşunun % 90-95'inin, gümüşün de % 60-70'inin geri kazanılabildiği belirtilmektedir (Raghavan vd., 2000). Bu araştırmacılar tarafından önerilen alternatif geri kazanma sistemlerine ait akım şemaları Şekil 2.9'da görülmektedir. Şekil 2.9.a'da görülen sistem esasen kurşun sülfattan oluşan liç artığının önce çinko ve kadmiyum gibi metallerin kazanılması için sülfürik asitle liçini takiben elde edilen katı artığın sodyum sülfürlü

(a)



Şekil 2.9. Çinko Ekstraksiyon artığının değerlendirilmesi için önerilen sistemlere ait akım şemaları (Raghavan vd., 2000)

ortamda liçiyile, artıkdaki kurşunun kurşun sülfür haline dönüştürülmesini amaçlamaktadır. Bu şekilde kurşun içeriği yüksek ve pirometalurjik olarak değerlendirilebilecek bir konsantrenin elde edilmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir. Şekil 2.9.b'deki sistem ise artığın bir tuzlu çözelti liçi sonrası elde edilen kurşun klorürlü çözeltiye Na_2S ilavesi yapılarak yine bir kurşun konsantresi eldesi şeklindedir. Ayrıca sistemin, tuz çözeltisinin geri devir ettirilerek kullanılmaya uygun olduğu belirtilmektedir.

Şekil 2.9. c'deki sistem ise artığın asidik vasattaki klorür liçi sonrası elde edilen çözeltinin sementasyon ile değerlendirilmesi ve bu şekilde kurşunun ve gümüşün süngerimsi bir çökelek halinde kazanılması şeklindedir. Kurşun-gümüş çökeleğinin daha sonra pirometalurjik olarak işlenmesinin mümkün olduğu ve tuz çözeltisinin geri devrinin de mümkün olduğu belirtilmektedir.

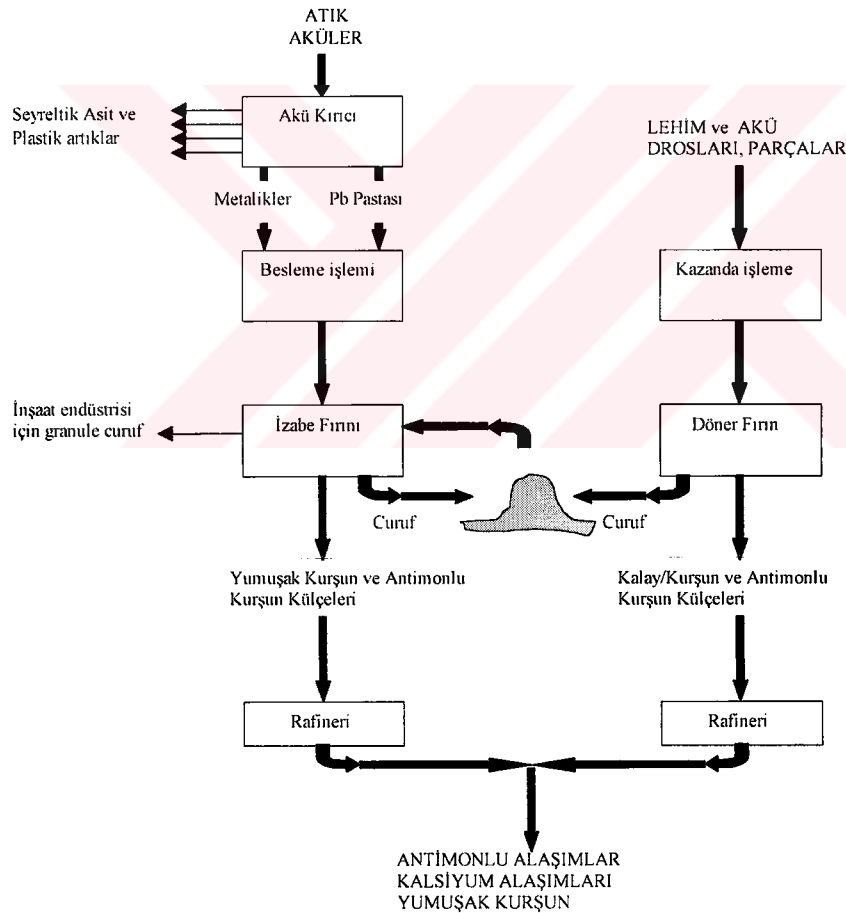
Çinko ekstraksiyon artığı keklerin metallerin geri kazanımı dışında farklı amaçlar için kullanımının araştırıldığı çalışmalarda mevcuttur. Bir çalışmada önemli ölçüde jarosit yanında kayda değer oranlarda çinko içeren ekstraksiyon artığının seramik üretiminde kullanım imkanlarını ortaya koymak üzere sinterleşme karakteristiklerinin incelendiği belirtilmektedir (Montanaro, 2001).

Bir artığın başka bir proses artığıyla arıtımı hem ekonomik hem de çevresel duyarlılık açısından oldukça önemlidir. Bir çalışmada çinko ekstraksiyon artığında bol miktarda bulunan kurşunun sulu ortamdaki kromatla etkileşmesi sonucu kurşun kromat oluşmak suretiyle oldukça etkin bir gidermenin gerçekleştirilebildiği belirtilmektedir Bu yöntemin Cr(VI) içeren atık suların arıtımında alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceği düşünülmektedir (Günaydın vd., 1999).

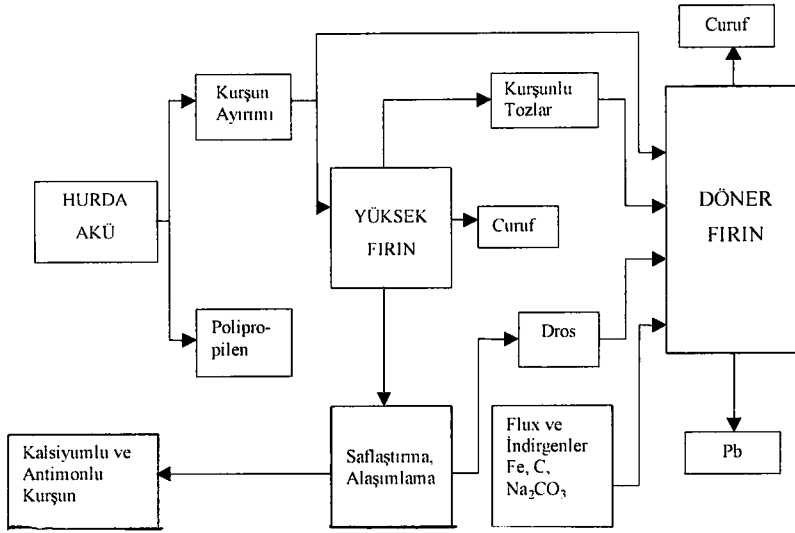
Kurşun metali için en önemli ikincil kaynaklardan biri kullanılmış akü artıklarıdır. Kurşunun toksisitesi yüksek bir metal olması ve artan çevresel duyarlılığın yanında yüksek oranda kurşun içermeleri nedeniyle akü artıklarının bu amaç için değerlendirilmesi zorunluluk olarak ortaya çıkmaktadır. Dünyanın bazı bölgelerinde bahsedilen nedenlerden dolayı, kurşun ihtiyacının önemli bir kısmı akü artıkları ve benzer endüstriyel artıklardan karşılanmaktadır. Örneğin, yayınlanmış bir veri olarak, Malezya'nın 1996 yılı itibariyle kurşun tüketimi 70000 ton olarak gerçekleşirken, bu miktarın 36000 tonunu geri kazanılmış kurşun oluşturmaktadır (Philips ve Lim, 1998).

Aynı çalışmada ikincil kurşun üretimi için hali hazırda uygulanan yöntemin genel akım şeması Şekil 2.10'daki gibi olduğu belirtilmektedir.

Hurda kurşunlu ve asitli akülerden kurşunun döner fırın prosesiyle geri kazanılması için kullanılan prosesin akım şeması Şekil 2.11'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi hurda akülerin metalik ve plastik kısımları bir ayırma işlemine tabi tutulduktan sonra, elde edilen metalik hurdalar kısmen bir yüksek fırına kısmen de bir döner fırına beslenir. Yüksek fırından elde edilen ergimiş ürün bir rafinasyona tabi tutularak, antimonlu bir alaşım elde edilirken oluşan dros, yine yüksek fırından alınan baca tozlarıyla beraber döner fırına beslenir. Burada ortama ilave edilen indirgenler, sodyum karbonat ve flaks malzemeye meydana gelen bir dizi reaksiyon sonucu metalik kurşun ve curuf elde edilmektedir (Guerrero vd., 1997).



Şekil 2.10. Hurda akülerden ve diğer hurdalardan ikincil kurşun üretimi (Phillips ve Lin, 1998).

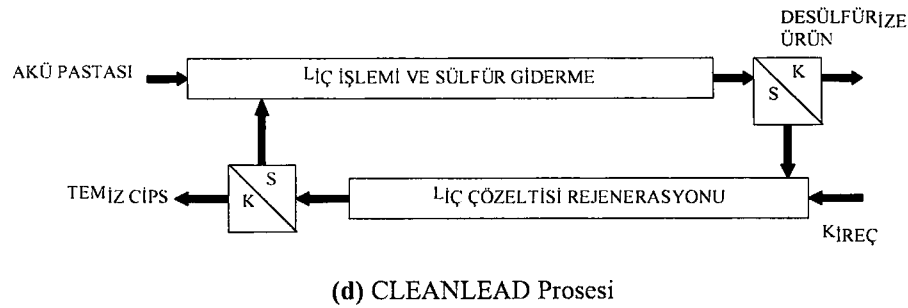
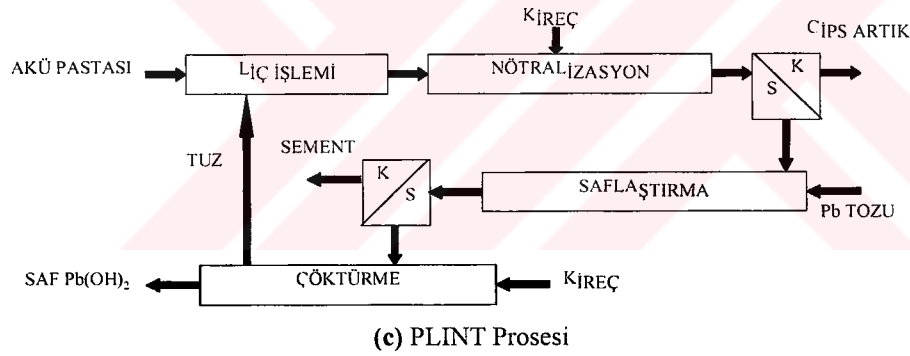
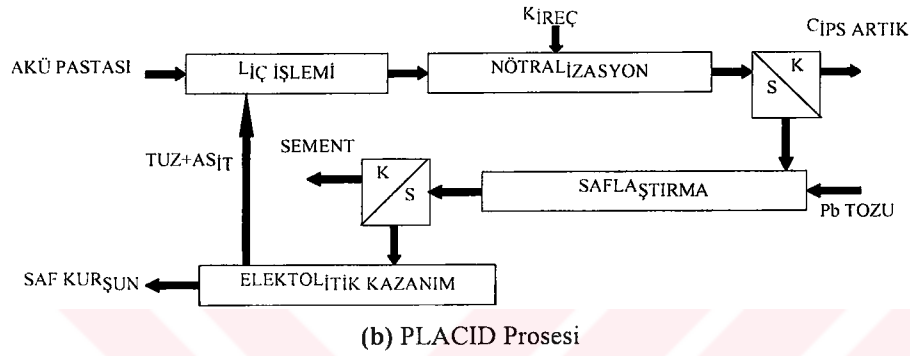
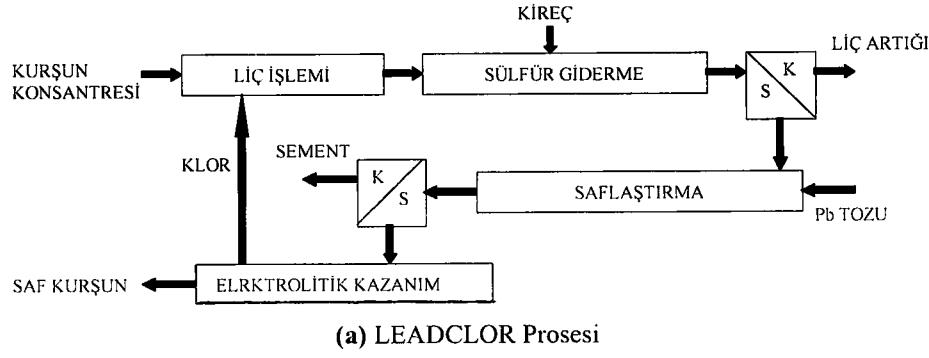


Şekil 2.11. Atık Kurşunlu akülerden kurşunun geri kazanılması için döner fırın prosesi (Guerrero vd., 1997).

Rabah ve El-Sayed (1995) çinkonun, atık kuru pillerden, çinko drosundan ve çinko külünden geri kazanılmasını araştırdıkları çalışmalarında pirometalurjik ve hidrometalurjik geri kazanma prosesleri uyguladıklarını belirtmektedirler. Çalışmada kuru pil artıklarının % 10 amonyum klorür varlığında 600 °C’de eritmek suretiyle metalik çinkonun % 90’a varan oranlarda kazanılabildiği, eritme prosesinden elde edilen artığın çinko külü ve çinko drosuyla birlikte bir asit liçini takip eden bir seri işleme tabi tutulmasıyla saf çinko oksitten oluşan bir ürünün elde edilebildiği vurgulanmaktadır. Hidrometalurjik proses ile çinkonun yaklaşık % 99 oranında kazanılabildiği belirtilmektedir.

Andrews vd. (2000) yaptıkları bir çalışmada kurşunlu akülerden ve kurşun içeren diğer artıklardan kurşunun kazanılması için geliştirilmiş olan bir dizi hidrometalurjik proses önermektedirler. Araştırmacılar, söz konusu proseslerin pilot ölçüde uygulandığını ve yüksek oranlarda başarılı olduğunu belirtmektedirler. Bu proseslere ait blok diagramlar Şekil 2.12’de görülmektedir.

Şekil 2.12.a’da görülen ve LEADCLOR prosesi olarak adlandırılan prosesin genellikle % 40-45 Pb içeren konsantrelere uygulanabilir olduğu belirtilmektedir. Liç vasıtası olarak demir (III) klorürün kullanıldığı belirtilen prosesde elektroliz sırasında



Şekil 2.12. Hurda akülerden kurşunun kazanılması için geliştirilmiş hidrometalurjik prosesler (Andrews vd , 2000)

oluşan klor gazının demir (II) klorürü yükseltgemek amacıyla kullanıldığı ve bu prosesle elde edilen kurşunun % 99.99 gibi bir yüksek safiyete sahip olduğu belirtilmektedir. Şekil 2.12.b’de görülen ve PLACID olarak adlandırılan prosesde liç vasıtası olarak seyreltik asit içeren tuz çözeltisi kullanılmaktadır. Kurşun sülfatın tuzla reaksiyonu sonucu kurşun klorür ve sodyum sülfat oluşmaktadır. Ortama ilave edilen kireç yardımıyla da cips oluşmaktadır. Şekil 2.12.c’de görülen proses ise PLINT prosesi olarak adlandırılmakta olup, burada PLACID prosesinden farklı olarak liç çözeltisindeki kurşun elektroliz yerine daha sonra kömürle indirgenerek metalik hale dönüştürülmek üzere kurşun, hidroksit halinde kazanılmaktadır. Son olarak Şekil 2.12.d’de görülen ve CLEANLEAD olarak adlandırılan proses, esasen yüksek saflıkta cipsi yan ürün olarak elde etmek üzere bir alkali liç işlemini içermektedir (Andrews vd., 2000).

Schwartz ve Etsell (1998) yaptıkları bir çalışmada kullanılmış akülerden kurşun sülfatın amonyaklı amonyum sülfat çözeltisiyle liç edilebileceğini belirtmektedirler. Ayrıca liç sonrası elde edilen çözeltiden kurşunun nikel metali yardımıyla semente edilmek suretiyle kazanılabileceğini belirtmektedirler.

Bu çalışmada da karbonatlı cevherlerden kalsine eldesi-liç-elektroliz yöntemiyle çinko üretimi sırasında liç kademesinde elde edilen çinko ekstraksiyon artığından çinko ve kurşunun kazanılması araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Çinko Ekstraksiyon Artığının Temini, Hazırlanması ve Analizi

Deneylerde kullanılan çinko ekstraksiyon artığı (ÇEA) Kayseri’de bulunan ve karbonatlı çinko cevherlerinden kavurma-liç-elektroliz yöntemiyle çinko üreten ÇİNKUR tesislerinden temin edildi.

“Kurşun keki” olarak da adlandırılan çinko ekstraksiyon artığı, Waelz Oksit olarak bilinen çinko oksit içeriği yüksek ara ürünün bir dizi hazırlık işlemleri uygulandıktan sonra sülfürik asit ile liçile çinkonun kazanılması sırasında arta kalan ve döner filtrelerde yıkandıktan sonra fabrika sahasında depolanan artıktır.

Tesis sahasında bulunan yığınlardan örnekleme usulleriyle alınan yaklaşık 10 kg ağırlığındaki ve yaklaşık % 90’ı 270 meshlik elekten geçebilen çinko ekstraksiyon artığı, içerdiği nemin giderilmesi için önce oda sıcaklığında ince bir şekilde yayılarak 2 gün süre ile kurutuldu. Kuruma sırasında kekleşerek topaklar oluşturan örnek, bilyalı değirmende kısa süreli olarak öğütüldü. Elde edilen ince malzeme 200 mesh’lik elekten elendi. Elek üzerinde kalan az miktardaki malzeme de öğütülerek tamamı 200 meshlik elekten geçirildi.

-200 mesh boyut fraksiyonuna sahip olan örnek çözünür komponentlerin uzaklaştırılması için bir yıkama işlemine tabi tutuldu. Yıkama işlemi, çinko ekstraksiyon artığının ağırlıkça 5 katı deiyonize su ile 1 saat süreyle karıştırıldıktan sonra sıvının dekante edilmesiyle yapıldı. Bu işlem 4 kez tekrar edildikten sonra karışım tromp yardımıyla süzüldü ve katı kısım önce oda sıcaklığında kurutuldu. Meydana gelen topaklar tekrar ezilerek dağıtıldı ve karıştırılarak homojenize edildi. Daha sonra da 100°C’deki etüvde 1 gece süreyle kurumaya bırakıldı. Bu şekilde hazırlanan çinko ekstraksiyon artığı örneği, deneylerde kullanılmak üzere kapaklı bir kaptaki muhafaza edildi.

Hazırlanan ÇEA örneğinin kimyasal analizleri aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

ÇEA’nın metalik bileşenler yönünden analizleri LiBO_2 eritisi- HNO_3 çözünürleştirilmesi ile çözelti ortamına alınmasını takiben, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirildi (Bailey ve Wood, 1974). Bunun için kuru ve

temiz bir platin kroze içerisinde 0.1 ± 0.005 g ağırlığında hassas olarak tartılmış ÇEA örneklerine önce 0.5 g civarında LiBO_2 ilave edilerek bir spatül yardımıyla iyice karıştırıldı. Daha sonra bu karışımın yüzeyi tamamen kaplanacak şekilde 0.5 g LiBO_2 tartılarak yüzeye yayıldı. Elde edilen eritişe hazır örnek, sıcaklığı $950-1000^\circ\text{C}$ civarında olan elektrik fırınına konuldu. Eritişin gerçekleştirilebilmesi için fırında 15-20 dak bekletildikten sonra fırından alınan kroze muhteviyatı bekletilmeden içerisinde 60 ml % 15'lik HNO_3 çözeltisi bulunan bir behere aktarıldı. Daha sonra kroze de beher içerisine atılarak, bir manyetik karıştırıcı-ısıtıcı yardımıyla çözünürleştirme işlemine tabi tutuldu. Liç işlemi boyunca karışım kaynamanın olmayacağı bir sıcaklığa kadar ısıtılırken bir yandan da bir manyetik balık yardımıyla karıştırıldı. Bu işleme çözünmemiş madde kalmayınca kadar devam edildi. İşlem bitiminde çözeltiyle temas halinde bulunan kroze, dikkatle ve saf su ile yıkanarak alındı ve çözelti soğumaya bırakıldı. Soğumuş olan çözelti bir balon jojeye aktarılarak 100 ml son hacmine destile su ile tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler, daha sonra atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edildi. ÇEA örneği için 10 paralel örnek ile analizler gerçekleştirildi ve sonuçların ortalamaları alındı.

Örneklerin kükürt içeriklerinin belirlenmesi gravimetrik olarak BaSO_4 yöntemiyle gerçekleştirildi (Erdem ve Baykut, 1968). Bunun için curuf örneklerinden 2.5 g hassas bir şekilde tartılarak bir kapsül içerisinde 30 ml derişik HNO_3 ve 10 ml derişik HCl ile bir gece reaksiyona bırakıldı. Daha sonra bir su banyosu üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen kalıntıya 25 ml derişik HCl ilave edilerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kuru haldeki kapsül içeriği 5 ml derişik HCl ilave edildikten sonra 100 ml kaynar su ile alındı ve mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Kalıntı önce soğuk, sonra sıcak su ile yıkandı. Oluşan süzüntüler ısıtıldı ve 50 ml % 10'luk NH_3 çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Çökeltiyi içeren karışım 70°C 'de 15-20 dak ısıtıldıktan sonra tekrar süzüldü. Alınan süzüntü HCl ile metil oranj indikatörlüğünde nötrale edildi. Nötrale edilmiş bu çözeltiye 100 ml kaynar suda 10 g BaCl_2 'ün çözülmesiyle hazırlanan çözelti yavaş yavaş ilave edilerek BaSO_4 'ün çökmesi sağlandı. Çökme olayının tamamlanması için bir süre bekletilen karışım kül içeriği çok düşük olan ve belli olan bir mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Çökeleği içeren süzgeç kağıdı önce kurutuldu. Sabit tartıma getirilmiş bir porselen krezeye alınan süzgeç kağıdı, önce bek alevinde sonra da kül fırınında 900°C 'de yakılarak elde edilen

kalıntının tartılmasıyla BaSO_4 miktarı belirlendi. Buradan da kükürt miktarı hesaplanarak ve analizde kullanılan örnek miktarı göz önüne alınarak % kükürt içeriği hesaplandı.

ÇEA'nın kızdırma kaybı tayinleri şu şekilde yapıldı. Önce porselen kapsüller $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süreyle ısıtılarak sabit tartıma getirildi. Desikatörde muhafaza edilen krozelerin boş ağırlıkları belirlendi ve 10 g örnek alınarak $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat kızdırmaya tabi tutuldu. Daha sonra desikatörde soğutularak tartıldı ve ağırlıktaki azalma tespit edildi.

3.2. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere ÇEA'dan iki kademeli bir işlemle çinko ve kurşunun geri kazanılması araştırılmıştır. Bunun için birinci aşamada ÇEA, konsantre sülfürik asit ile bir sülfatlaştırıcı kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra su ile liç edilerek çinkonun ekstraksiyonu üzerine çeşitli parametreler araştırıldı. İkinci aşama da ise, optimum şartlarda elde edilen sülfatlaştırıcı kavurma-liç artığından kurşunun sodyum klorür ile liçi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri incelendi. Bu deneylerin yapılışında izlenen yol ve incelenen parametreler her kademe için aşağıda izah edilmiştir.

3.2.1. Sülfatlaştırıcı kavurma deneyleri

Sülfatlaştırıcı kavurmanın amacı ÇEA'da bulunan çinkonun takip eden bir su liçi işlemiyle ekstrakte edilmesini sağlamak ve bu sırada kurşun sülfatın çözünürlüğünün düşük olması özelliğinden faydalanarak, kurşunun liç artığında zenginleşmesini sağlamaktır.

Sülfatlaştırıcı kavurma deneylerine geçmeden önce, deney sonuçlarının yorumlanmasına yardımcı olması ve sülfatlaştırıcı kavurmanın çinko ekstraksiyonu üzerine avantajlarının ortaya konması açısından kavurmasız H_2SO_4 liç deneyleri ve farklı sıcaklıklarda sade kavurmayı takiben H_2SO_4 liç deneyleri yapıldı. Bu liç deneyleri 100 ml hacmindeki beherlerde ve bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Bunun için önce 5 g ÇEA, 1.25-15.0 g arasındaki farklı miktarlarda

H₂SO₄ içeren çözeltilerle % 20 pülp oranında 25 °C sıcaklıkta ve 800 devir/dk karıştırma hızında 30 dak süreyle liç deneylerine tabi tutuldu. Ayrıca metallerin ekstraksiyonu üzerine liç sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 5.0 g ÇEA örnekleri 5.0 g H₂SO₄ içeren çözeltilerle aynı şartlarda ve 25-80 °C arasındaki sıcaklıklarda liç deneylerine tabi tutuldu.

Yapılan ön kavurmalı asit liç deneylerinde de 5.0 g ÇEA sabit tartıma getirilmiş kapsüllerde 200-800 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda 60 dk süre ile ısıtıldıktan sonra desikatörde soğutulup ağırlık kayıpları belirlendi. Daha sonra aynı şartlarda 5.0 g H₂SO₄ içeren çözeltilerle liç deneylerine tabi tutuldu. Bu ön çalışmalarda elde edilen liç çözeltilerinde çinko, demir ve kurşun analizleri gerçekleştirildi.

Yapılan sülfatlaştırıcı kavurma deneylerinde, ÇEA'dan çinkonun ekstraksiyonu üzerine öncelikle kavurma sıcaklığının etkisi incelendi. Bunun için gerçekleştirilen kavurma deneylerinin yapılışı şöyledir:

Sabit tartıma getirilmiş porselen kapsüllerde 5.0 g ÇEA örneği tartıldı. Daha sonra örneğin üzerine yeterli miktarda H₂SO₄ içeren % 96'lık çözeltilerden pipetle dikkatlice ilave edildi. Bir cam baget yardımıyla iyice karıştırılan ÇEA-H₂SO₄ karışımı, önceden ısıtılmış fırına yerleştirildi. Önceden belirlenen sürelerde ısıtılan ÇEA- H₂SO₄ karışımı fırından alınarak bir desikatörde soğutuldu. Soğutulmuş karışımı içeren kapsül tartıldıktan sonra, ısıtma sırasında kekleşme meydana geldiği durumlarda oluşan kalsine kapsül içerisinde öğütüldü. Daha sonra karışıma % 20'lik pülp oranı elde edilecek şekilde destile su ilave edilerek liç karışımı elde edildi. Bu liç karışımı, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla belli sıcaklık ve sürelerde 800 devir/dk hızda karıştırıldı. Liç işlemi sonrası karışım tromp yardımıyla mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen liç artığı 20 ml destile su ilave edilerek yıkandı ve bunun süzüntüsü de ana süzüntüye ilave edildi. Bu süzüntünün hacmi ölçüldükten sonra, bir balon jojede 100 ml son hacime tamamlandı. Çözeltinin analize kadar muhafaza edilebilmesi için tamamlama öncesi 1 ml derişik HNO₃ çözeltisi ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler daha sonra çalışmaya konu olan Fe, Pb ve Zn gibi metallerin ekstraksiyon miktarlarının belirlenmesi için analiz edildi. Diğer taraftan elde edilen liç bakiyeleri, gerektiği durumlarda analiz edilmek için, kurutulup öğütüldükten sonra kapaklı kaplarda muhafaza edildi.

Bu şekilde yapılan deneylerle ÇEA'dan metallerin ekstraksiyonuna kavurma sıcaklığı, kavurma süresi, kullanılan H_2SO_4 miktarı gibi kavurma şartlarının ve liç süresi ve liç sıcaklığı gibi liç şartlarının etkileri incelendi. Bunun için önce 5 g ÇEA'nın 5 g H_2SO_4 ile 50-800 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda 60 dk süre ile ısıtılmasını takiben 25°C'de 30 dk süreyle liç edilerek en uygun kavurma sıcaklığı belirlendi. Daha sonra diğer tüm şartlar sabit tutularak ÇEA örneği 1.25-15 g arasında farklı miktarlarda H_2SO_4 ile en uygun sıcaklıkta kavurularak yapılan deneylerle yeterli H_2SO_4 miktarı belirlendi. Belirlenen bu şartlarda 15-240 dk arasında yapılan kavurma deneyleriyle de en uygun kavurma süresi belirlendi. Bu şekilde en uygun kavurma şartları belirlendikten sonra, bu şartlarda elde edilen kalsineler önce 15-240 dk arasında liç deneylerine tabi tutularak en uygun liç süresi belirlendi. Daha sonra en uygun kavurma şartları ve liç süresi kullanılarak 25-80 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılan liç deneyleriyle de sıcaklığın metallerin ekstraksiyonu üzerine etkisi incelendi.

Bu şekilde yapılan deneylerle çinko için en uygun ekstraksiyon şartları belirlendikten sonra, bu şartlarda yapılan 200 civarında deney ile hazırlanan liç bakiyeleri daha sonra kurşunu ekstraksiyonu amacıyla NaCl liçi çalışmalarına konu edilmiştir.

3.2.2. NaCl liçi çalışmaları

ÇEA'nın en uygun şartlarda sülfatlaştırıcı kavurma-su liçi deneylerine tabi tutulması sonucu elde edilen ürün "İkincil Çinko Ekstraksiyon Artığı" olarak adlandırılacak ve bundan böyle İÇEA kısaltmasıyla temsil edilecektir. Uygulanan birinci kademe sülfatlaştırıcı kavurma-su liçi deneyleriyle çinkonun maksimum oranda ekstrakte edildiği şartlarda hazırlanan İÇEA örneğinin öncelikle çalışmaya konu olan metaller yönünden $LiBO_2$ eritisi- HNO_3 çözünürleştirilmesiyle analizi gerçekleştirildi. Ayrıca $BaSO_4$ yöntemiyle bu örneğin kükürt içeriği belirlendi. Daha sonra bu örnekten kurşunun NaCl liçi ile ekstraksiyonu üzerine liç şartlarının etkileri incelendi.

Liç çalışmasında kullanılan çözeltiler NaCl (Riedel De Haan, 13423) tuzunun deiyonize suda çözülmesiyle hazırlandı. Bu şekilde 50-300 g/l konsantrasyonlarında NaCl içeren çözeltiler hazırlandı.

NaCl liç deneyleri, daha önce sülfatlaştırıcı kavurma sonrası uygulanan su liç deneylerine benzer şekilde gerçekleştirildi. Bunu için belli konsantrasyonlarda NaCl içeren liç çözeltileri belli oranlarda İÇEA ile bir erlen içerisinde karıştırıldı. Bu karışımlar bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 800 devir/dk hızında belirli sürelerde karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda yine tromp yardımıyla mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen süzüntülerde metal analizleri gerçekleştirildi.

NaCl liç ile İÇEA'ndan metallerin ekstraksiyonu üzerine öncelikle liç çözeltisi NaCl konsantrasyonunun ve İÇEA dozunun etkisi birlikte incelendi. Bunun için 50-300 g/l konsantrasyonundaki NaCl çözeltileri 5-300 g/l arasındaki dozlarda İÇEA örnekleriyle 25 °C'de 30 dk süreyle liç edildi. Bu deneyler sonunda belirlenen en uygun NaCl konsantrasyonu ve İÇEA dozu kullanılarak aynı şartlarda ve 5-120 dk arasındaki sürelerde deneyler yapılarak liç süresinin etkisi incelendi. Son olarak belirlenen en uygun şartlarda 25-80 °C arasında yapılan liç deneyleriyle metallerin ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkileri incelendi.

3.3. Çözeltilerin Analizi

Orijinal ÇEA örneğinin ve farklı şartlarda elde edilen İÇEA örneklerinin metaller yönünden bileşimlerinin belirlenmesi için LiBO_2 eritisi- HNO_3 çözünürleştirme yöntemiyle hazırlanan çözeltilerde ve liç deneyleri sonrası elde edilen çözeltilerdeki metal analizleri Perkin-Elmer 370 model AAS ile gerçekleştirildi. Bunun için, öncelikle metallerin alevli AAS analizleri için ön görülen lineer tayin aralıklarındaki standartları, cihazın kataloğunda verilen yöntemler ve kullanılması istenen spektroskopik saflıktaki metal bileşikleri kullanılarak hazırlandı (Perkin-Elmer, 1976). Ancak girişimleri önlemek için eritiş çözeltilerinin analizinde kullanılan standartlara analiz sırasındaki konsantrasyonlara eşdeğer oranlarda LiBO_2 , NaCl liç çözeltilerinin analizi sırasında kullanılan standartlara da eşdeğer oranlarda NaCl ilave edildi. Çözeltilerdeki Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn konsantrasyonları bu analizlerle belirlendi. Metallerin AAS ile analizinde kullanılan şartlar Ek.1'de verilmiştir.

Çözeltiler, analizi sırasında gerektiğinde seyreltildi ve bunlar için okunan absorbans değerlerinden, standartlar için elde edilen lineer konsantrasyon-absorbans ilişkileri kullanılarak ve seyrelme oranları da göz önüne alınarak çözeltideki

konsantrasyonlar hesaplandı. Gerek standartların hazırlanmasında gerekse analizler için yapılan bütün seyreltmelerde deiyonize su kullanıldı.

Bu şekilde çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesinden sonra, ÇEA ve İÇEA örneklerinin bileşimi, eritişlerde kullanılan örnek miktarları ve eritiş çözeltisi hacmi göz önüne alınarak bir geri hesap ile belirlendi. Elde edilen bileşimler, ağırlıkça % veya mg/kg olarak ifade edildi. Böylece örneklerin çeşitli metaller yönünden bileşimleri ortaya konmuş oldu.

Benzer şekilde liç çözeltilerinin konsantrasyonları ve hacimleri dikkate alınarak çözeltiye geçen her bir metalin miktarı hesaplandıktan sonra, liç işlemin de kullanılan örneğin bileşimi ve miktarı da göz önüne alınarak metal ekstraksiyon verimleri hesaplandı ve % olarak ifade edildi. ÇEA'nın sülfatlaştırıcı kavurma sonrası su ile liçinden elde edilen çözeltilerdeki Pb miktarları ise mg/l olarak ifade edildi.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Çinko Ekstraksiyon Artığının Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan çinko ekstraksiyon artığı (ÇEA) örneğinin kimyasal bileşimi Tablo 4.1’de görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi karbonatlı cevherlerden kalsine eldesi-liç-elektroliz yöntemiyle çinko üretimi sırasında, liç işlemi sonrası elde edilen ÇEA önemli oranlarda kurşun ve çinko içermektedir. Pb içeriğinin yüksek oluşu başlangıçta cevherde % 2 civarında bulunan Pb’un (Etibank, 1985) uygulanan işlemler sırasında özellikle H_2SO_4 liçinde çözünmeyen $PbSO_4$ ’ın oluşumu nedeniyle ÇEA’da zenginleşmesinden dolayıdır. Ayrıca Zn içeriğinin yüksek oluşunun ise, Waelz oksitin elde edilmesi sırasında çinkonun bir kısmının asit liçiyle çözünmeyen ferrit yapıları oluşturmasından ve oluşan bu bileşiklerin yine ÇEA’da zenginleşerek birikmesinden kaynaklandığını düşündürmektedir.

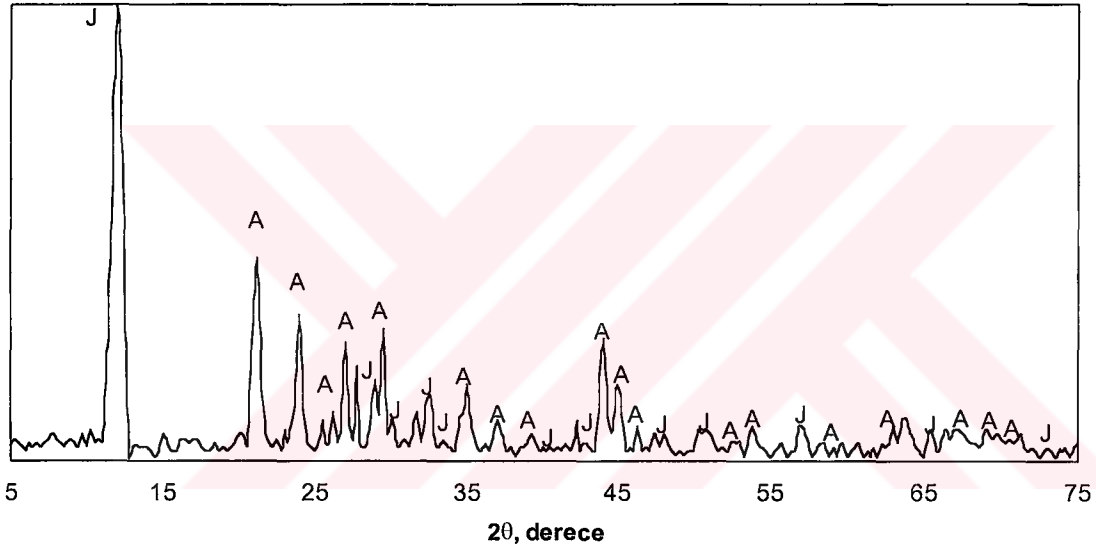
ÇEA örneğinin kızdırma kaybını yüksek oluşu, Çinko oksitli kalsinenin liçi sırasında meydana gelen metal oksit hidrat yapılarına atfedilebilir. ÇEA’nın yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla bu bileşiklerin hidrat suyunu kaybetmesi doğaldır. Ayrıca liç sonrası katı-sıvı ayırımını kolaylaştırmak üzere ortama ilave edilen nişasta ve benzeri organik esaslı maddelerin (Etibank, 1985) de kızdırma kaybının yüksek oluşuna neden olabileceği düşünülmektedir.

Daha önce tarafımızdan yapılan bir çalışmada (Altundoğan vd., 2002) aynı ÇEA örneğinin yapılan mineralojik analizleri sonucu elde edilen XRD difraktogramı Şekil 4.1’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi belirlenen mineral fazları anglesit ($PbSO_4$) ve jibsidir ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). ÇEA’da bulunan Zn ve Fe’nin hangi mineral yapılarında olduğu XRD analizleriyle anlaşılamamaktadır.

Çinko ferritten NaOH eritişiyile Zn ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada (Youcai ve Stanford. 2000a), sentetik çinko ferritin yapılan NaOH liç testlerinde Zn’nun ekstraksiyonunun çok düşük olarak gerçekleştiği belirtilmektedir. Bu durumun elde edilen sentetik çinko ferritin yüksek safiyette olduğunu gösterdiği vurgulanmaktadır. Bu noktadan hareketle, ÇEA benzer şartlarda NaOH liçlerine tabi tutulmuştur. ÇEA’nın çalışmada belirtilen şartlar olan 5.0 M konsantrasyonunda NaOH çözeltileriyle 100 g/l dozunda 8 saat süreyle liç edilmesi sonucu elde edilen çözeltilerin analizi, Zn’nun

Tablo 4.1. Çinko Ekstraksiyon Artığının (ÇEA) Kimyasal Bileşimi

Bileşen	Bileşim, %	Bileşen	Bileşim, mg/kg
Pb	24.64	Cd	370
Zn	11.30	Cu	400
Fe	8.31	Cr	380
Ca	1.50	Co	170
S	5.21		
K. K. (900°C)	19.98		

**Şekil 4.1.** Çinko ekstraksiyon artığının (ÇEA) XRD difrakyogramı (Altundoğan vd., 2002'den)

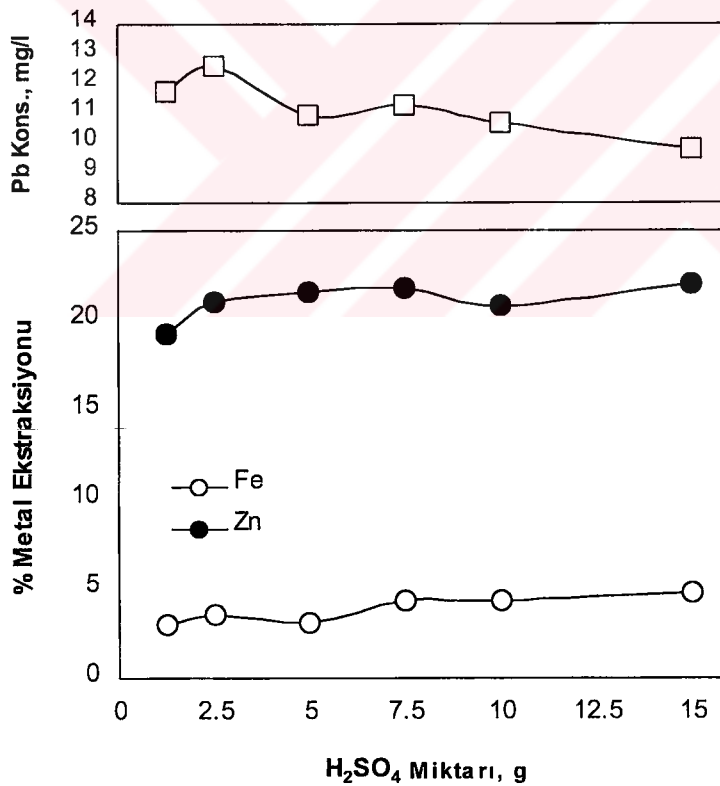
ancak % 1.2'lik bir kısmının çözeltiye alınabildiği göstermiştir. Bu durum ÇEA'daki Zn'nun önemli ölçüde XRD analizleriyle belirlenemeyen bir çinko ferrit yapısında olduğu düşüncesini desteklemektedir.

Cd, Cu, Cr ve Co gibi değerli metaller yönünden yapılan kimyasal analizler ÇEA'nın bu metaller yönünden fakir olduğunu göstermektedir. Analiz sonuçlarından ÇEA'nın ancak Pb ve Zn için birer kaynak teşkil edebileceğini söylemek mümkündür. Bu nedenlerden ötürü, yapılan çalışmalarla Zn ve Pb'nin iki kademeli bir işlemle ekstraksiyonu incelenmiştir. Önce ÇEA'dan H_2SO_4 kullanılarak Zn'nun ekstraksiyonu

için en uygun şartlar belirlendikten sonra, buradan elde edilen artıktan Pb'un NaCl liçi ile ekstraksiyonu için en uygun şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

4.2. Sülfatlaştırıcı Kavurma Çalışmalarının Sonuçları

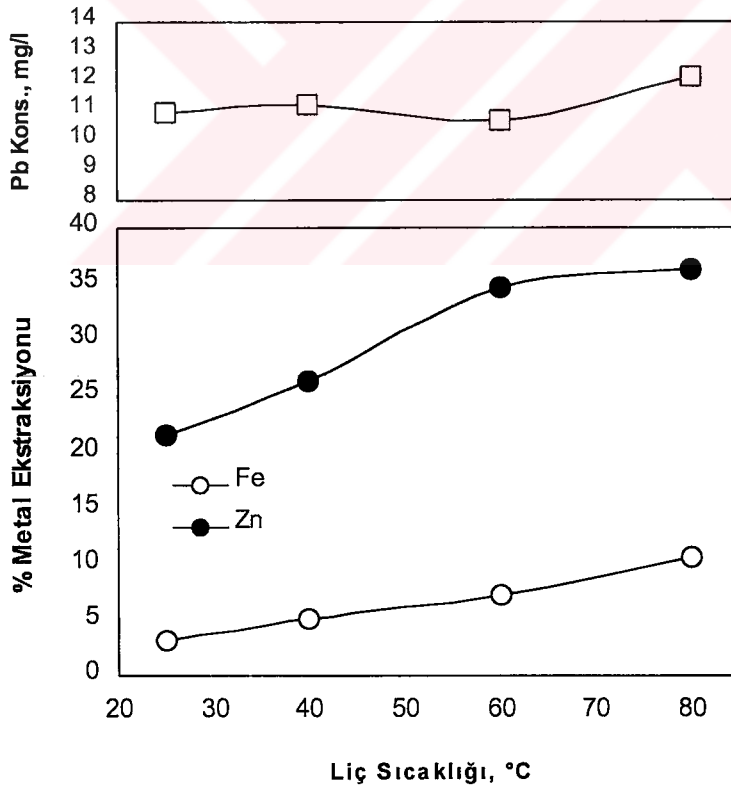
Sülfatlaştırıcı kavurma deneyleri esasen ÇEA-H₂SO₄ karışımlarının farklı sıcaklıklarda ısıtılması sonucu elde edilen kalsinelerin su ile liçi şeklinde uygulanmıştır. Ancak deney sonuçlarının yorumlanmasına katkıda bulunmak üzere ÇEA'nın kavrulmadan farklı miktarlarda H₂SO₄ ile liç deneyleri ve farklı sıcaklıklarda kavrulduktan sonra belli miktarlarda H₂SO₄ ile liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. ÇEA'ndan metallerin liç edilerek ekstraksiyonuna H₂SO₄ miktarının etkisi Şekil 4.2'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi artan H₂SO₄ miktarının Zn ve Fe ekstraksiyon



Şekil 4.2. ÇEA'dan metallerin asit liçi ile ekstraksiyonuna H₂SO₄ miktarının etkisi ve elde edilen Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

verimleri üzerine önemli bir etkisi yoktur. 5 g ÇEA'nın 1.25 g H_2SO_4 içeren çözeltilerle liçi sırasında elde edilen Fe ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 2.95 ve % 19.26 iken 15 g H_2SO_4 kullanılması durumunda bu değerler % 4.77 ve % 22.05 olarak gerçekleşmektedir. Çok yüksek H_2SO_4 miktarları durumunda bile Fe ve Zn'nun düşük oranlarda ekstrakte edilebilmesinin daha önce de belirtildiği üzere ÇEA'daki bu bileşenlerin, çözünürlüğü düşük çinko ferrit yapısında olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan çözeltilere geçen Pb miktarları oldukça düşük olup 10 mg/l civarındadır. Bu durum, Pb'un H_2SO_4 varlığındaki çözünürlüğünün $PbSO_4$ 'ın çözünürlük çarpımıyla sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılan benzer bir çalışmada uçucu külden Zn'nin sıcakta yapılan H_2SO_4 liçi ile önemli oranlarda kazanılabildiği belirtilmektedir (Nagib ve Inoue, 2002). Bu nedenle ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 liçi ile ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. ÇEA'dan H_2SO_4 liçi ile metallerin ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi Şekil 4.3'de görülmektedir. Yapılan deneyler artan liç sıcaklığıyla Fe ve Zn ekstraksiyonunun

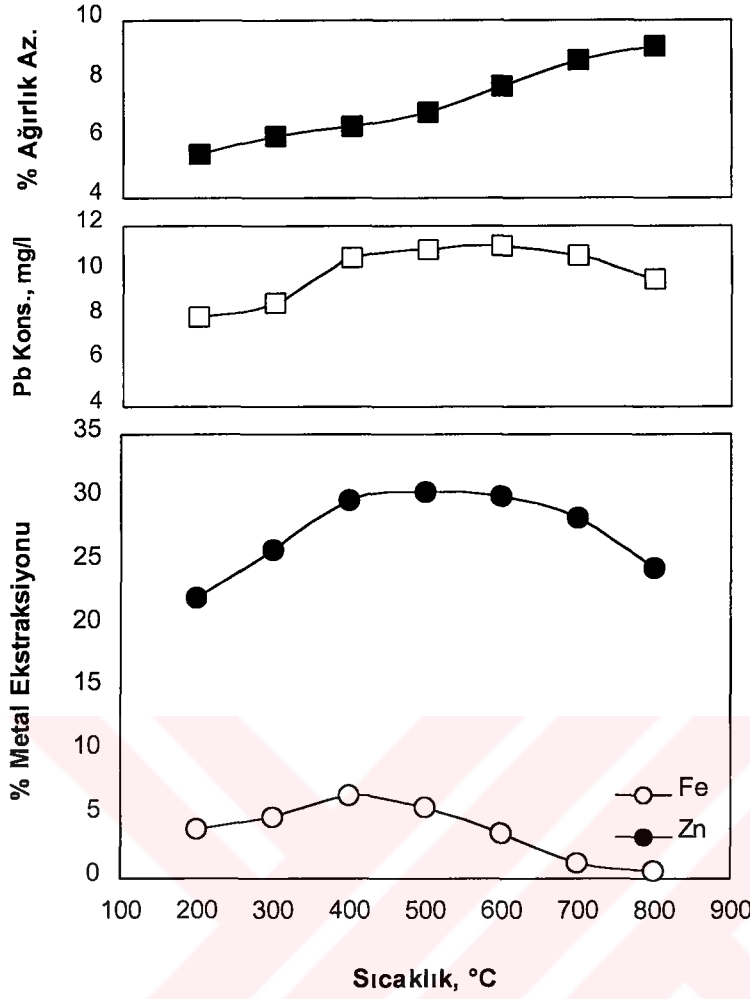


Şekil 4.3. ÇEA'dan metallerin asit liçi ile ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi ve elde edilen Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H_2SO_4 miktarı: 5 g; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

arttığını göstermektedir. Çalışılan en yüksek sıcaklık olan 80 °C’de Fe ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 10.58 ve % 36.28 olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca çözeltiliye geçen Pb miktarlarında da önemli bir değişiklik olmamaktadır. Sülfürik asit çözeltileriyle yapılan liç deneylerinden elde edilen sonuçlar, ÇEA’daki Zn ve Fe’in ancak sınırlı bir kısmının bir çinko ferrit yapısı oluşturabileceği düşüncesini doğurmuştur. Zira Zn ve Fe’in ekstraksiyon verimlerinin birbirinden çok farklı oluşu bu düşüncüyü desteklemektedir. Ekstrakte edilen Fe miktarlarının Zn’ya göre az oluşu, Fe’in önemli ölçüde ferrit yapısında, Zn’nun ise kısmen ferrit yapısında olduğu fikrini akla getirmektedir.

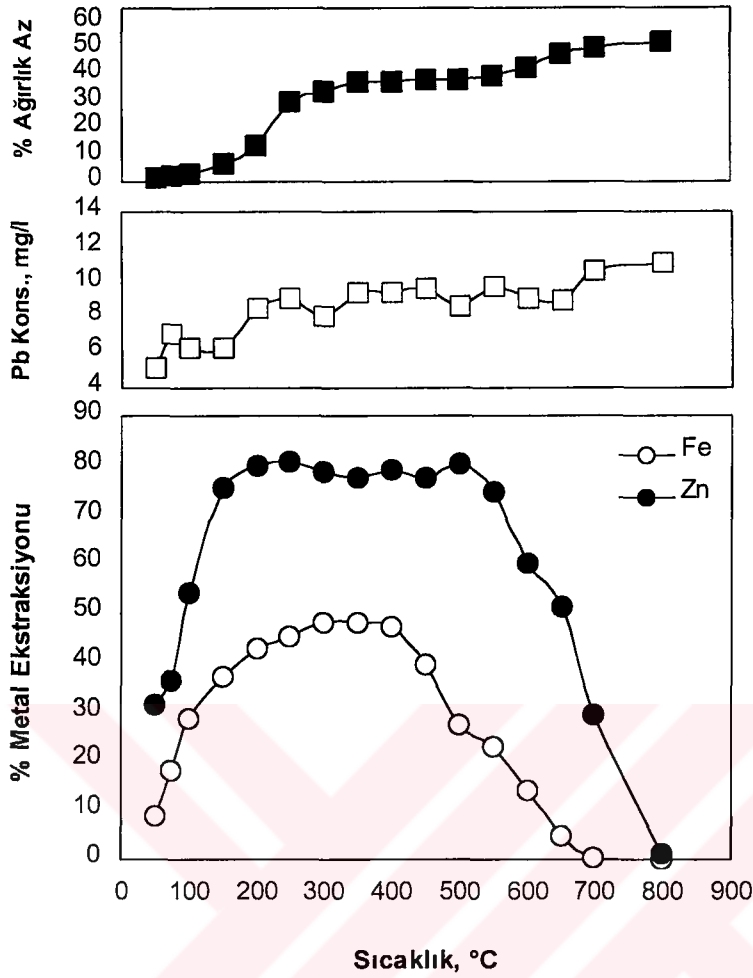
ÇEA’nın farklı sıcaklıklarda ön kavrulmasını takiben H₂SO₄ ile liçi sonrası elde edilen metal ekstraksiyon verimleri ve çözeltiliye geçen Pb miktarları Şekil 4.4’de görülmektedir. Ayrıca ön kavurma sırasında ÇEA’da meydana gelen ağırlık azalmaları da şekle dahil edilmiştir. Görüldüğü üzere artan sıcaklıkla belli bir noktaya kadar Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri artmaktadır. 200 °C’de ön kavrulmuş örneğin liçi sonucu ekstrakte edilen Fe ve Zn miktarları sırasıyla % 3.94 ve % 22.16 olurken 400 °C için bu değerler % 6.60 ve % 29.75 olmuştur. 400 °C sıcaklığa kadar meydana gelen bu artışların, ÇEA yapısındaki oksit hidratların dehidratasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Meydana gelen ağırlık azalmaları da bu durumu destekler mahiyettedir. Dehidratasyonun meydana gelmesiyle ÇEA’nın daha gözenekli bir hale dönüşmesi ve dolayısıyla yüzey alanında meydana gelen artış, metallerin ekstraksiyon veriminin artmasına neden olabilir. Daha ileri sıcaklıklarda ısıtmayla meydana gelen ekstraksiyon verimi azalmalarının ise, genleşmelerle gözeneklerin kapanması ve ÇEA yüzeylerindeki lokal erimeler sonucu yüzey alanının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Görüldüğü üzere ÇEA’nın kavrulmaksızın ve sade kavrulduktan sonra asit liğine tabi tutulmasıyla elde edilen metal ekstraksiyon verimleri oldukça düşük olmaktadır. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında ÇEA-H₂SO₄ karışımlarının farklı sıcaklıklarda kavrulması sonrası elde edilen kavurma ürünlerinin su ile liç edilmesiyle metallerin ekstraksiyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Öncelikle eşit miktarlarda ÇEA ve H₂SO₄’in karıştırılmasıyla elde edilen karışımlardan metallerin ekstraksiyonuna kavurma sıcaklığının etkisi oldukça geniş bir sıcaklık aralığı için



Şekil 4.4. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 liçi ile ekstraksiyonuna ön kavurma sıcaklığının etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; Kavurma Süresi: 60 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

incelenmiştir. Bu deneylerin sonuçları Şekil 4.5'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan sıcaklık ile Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri belli bir sıcaklığa kadar önemli oranlarda artmaktadır. Fe ve Zn'nun ekstraksiyon verimleri 50 °C'de sırasıyla % 9.02 ve % 31.35 olurken sıcaklığın 200 °C'ye çıkarılmasıyla bu değerler % 42.82 ve % 79.85 olmaktadır. Bu sıcaklık aralığında ÇEA'da kısmen çinko ferrit kısmen de diğer oksitler halinde bulunduğu düşünülen Zn ve Fe'nin ortamdaki asit ile reaksiyon verme eğiliminin artmasından ve çözünür sülfat bileşiklerine dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen Zn ekstraksiyon verimleri 500 °C'ye kadar önemli bir değişiklik göstermemekte daha yüksek sıcaklıklarda ise önemli oranlarda



Şekil 4.5. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna kavurma sıcaklığının etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H_2SO_4 miktarı: 5 g; Kavurma Süresi: 60 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

azalarak 800 °C'de % 1.33'e kadar düşmektedir. Fe için ise bu düşüş 400 °C'nin üzerinde başlamakta ve 700 °C'de ancak Fe'in % 0.5'i ekstrakte edilebilmektedir. Bu durumun da oluşan çinko ve demir sülfatların bozunmasından kaynaklandığı açıktır. Zira el kitaplarında çinko sülfat ve demir (III) sülfatın bozunma sıcaklığı sırasıyla 480 ve 600 °C olarak verilmektedir (Weast, 1980). Gelişmiş teknikler kullanılarak bu konuda yapılan bir araştırmada demir (III) sülfatın bozunmasının 500 °C civarında başlayıp, 650 °C civarında tamamlandığı, çinko sülfatın bozunmasının ise 650-750°C arasında gerçekleştiği belirtilmektedir (Siriwardane vd., 1999). Benzer başka bir çalışmada, bozunma olayının başlama ve bitiş sıcaklıklarının demir (III) sülfat için 566-

732 °C, çinko sülfat için de 663-966 °C olarak tespit edildiği belirtilmektedir (Olszak-Humienik ve Mozejko, 2000).

Burada meydana gelen sülfatlaşmanın mekanizmasından bir miktar bahsetmek gerekecektir. 50-350 °C arasında meydana gelen metal ekstraksiyonlarının aslında yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bir liç olayı gibi düşünülmesi mümkündür. Zira bu sıcaklık aralığında H_2SO_4 'in SO_3 oluşturmak üzere bozunması beklenmez. Yapılan deneylerde de 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda elde edilen kavrulmuş ürünün çamur kıvamında oluşu, henüz ortamda sülfürik asidin varlığını açıkça göstermektedir. Literatürde H_2SO_4 için dekompozisyon sıcaklığı 330 °C civarında olarak verilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise elde edilen kavrulmuş ürünün kuru ve taşlaşmış görünümü H_2SO_4 kaynama sıcaklığının üzerine çıkıldığını göstermektedir. Kaynama sıcaklığının üzerinde H_2SO_4 bozunacaktır ve oluşan SO_3 , metallerin sülfatasyonuna katkıda bulunacaktır. Sıcaklığın ileri derecede artırılmasıyla da bu defa oluşan metal sülfatlar suda çözünmeyen oksit sülfatlara ve oksitlere dönüşmektedir.

Bu arada tüm sıcaklıklar için elde edilen liç çözeltilerinde Pb konsantrasyonlarının 5-11 mg/l arasında olduğu belirlenmiştir. Bu durum yine Pb'nin sülfat halinde olması nedeniyle çözünürlüğünün $PbSO_4$ çözünürlük çarpımından kaynaklanacak kadar olmasıyla yorumlanmaktadır. Diğer taraftan bu çalışmanın amaçlarından biri de H_2SO_4 kavurması-su liçi işlemi sonunda kalan liç bakiyesinin Pb içeriğinin artırılarak Pb'un kısmen zenginleşmesinin sağlanmasıdır. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda kavurmayı takiben uygulanan su liçi sonrası elde edilen bakiyeler kurutulduktan sonra Pb, Zn ve Fe içerikleri yönünden analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Tablo 4.2'de görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere % 80 civarında Zn ekstraksiyonu yanında % 45 civarında Fe ekstraksiyonunun gerçekleştiği 200-600 °C sıcaklık aralığında elde edilen bakiyelerde Pb miktarları % 30 civarına yükselirken, Zn ve Fe miktarları ise sırasıyla % 2 ve % 5 civarına düşmektedir. Ayrıca 200 °C'nin üzerinde yapılan kavurma çalışmalarının Zn'nin ekstraksiyonuna önemli bir katkısı olmadığı gibi, bakiyelerdeki Pb içeriğinin artması yönünde de önemli bir katkısı olmadığı görülmektedir. Bu nedenle H_2SO_4 ile sülfatlaşma için en uygun sıcaklık olarak, enerji sarfiyatının düşük oluşu itibarıyla 200 °C seçilmiştir. Bundan sonraki kavurma deneyleriyle H_2SO_4 miktarının, kavurma süresinin ve bazı liç şartlarının etkisi bu sıcaklık için incelenmiştir.

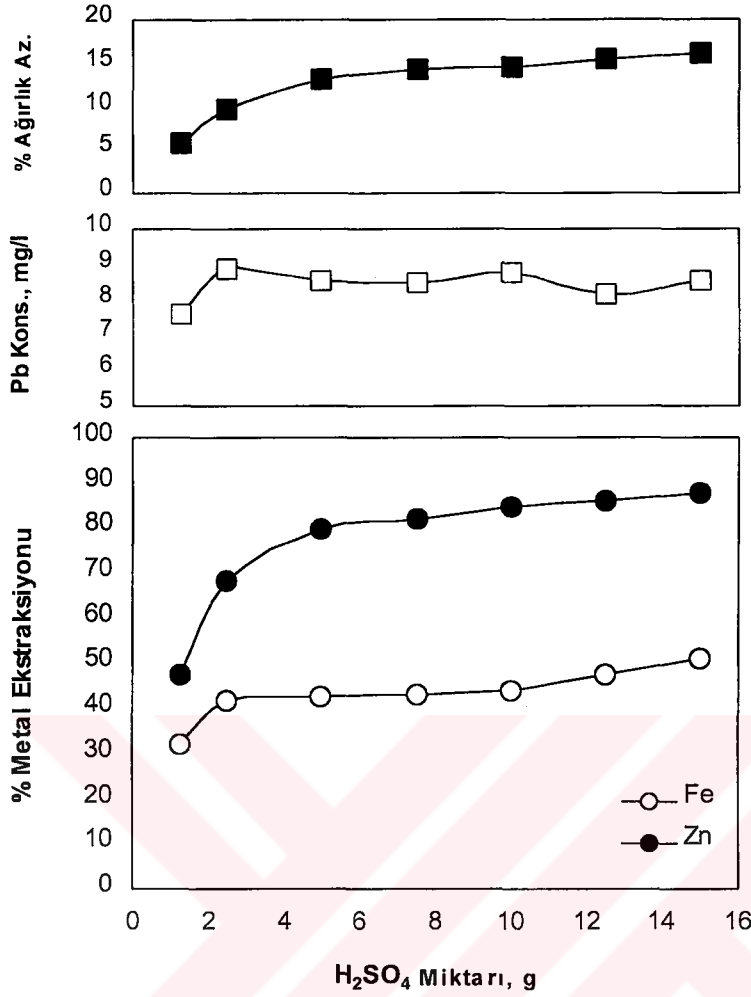
Tablo 4.2. ÇEA'dan H₂SO₄ Kavurması-Su Liçi Sonrası Elde Edilen Bakiyelerin Kimyasal Analizleri (ÇEA miktarı: 5 g; H₂SO₄ miktarı: 5 g; Kavurma Süresi: 60 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C: Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

Kavurma Sıcaklığı, °C	Liç Bakiyelerinin Metal içerikleri, %		
	Fe	Zn	Pb
50	8.85	7.08	24.92
75	7.95	6.13	25.53
100	5.02	4.16	25.99
150	5.65	2.82	26.47
200	4.87	1.92	30.12
250	5.15	1.89	29.97
300	5.27	1.9	30.16
350	5.44	2.05	30.24
400	5.36	2.02	30.63
450	4.72	1.89	29.37
500	5.36	2.57	29.76
550	5.26	1.93	29.22
600	5.69	1.99	27.74
650	6.77	3.64	27.45
700	8.12	7.18	26.14
800	8.95	10.07	26.62

Kullanılan H₂SO₄ miktarının metallerin ekstraksiyonuna etkisi Şekil 4.6'da görülmektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi belli bir değere kadar artan H₂SO₄ miktarıyla Zn ekstraksiyon verimi önemli ölçüde artmaktadır. 5 g ÇEA için 1.25 g H₂SO₄ kullanıldığı durumda Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 47.45 ve % 32.16 olurken, H₂SO₄ miktarının 4 katına çıkarılmasıyla bu değerler % 79.85 ve % 42.82 olmaktadır. Miktarın daha fazla artırılmasıyla da metallerin ekstraksiyon verimlerinde önemli bir artış gerçekleşmemektedir. Dolayısıyla ÇEA'dan Zn ekstraksiyonu için H₂SO₄/ÇEA ağırlık oranının 1 olarak seçilmesi uygundur.

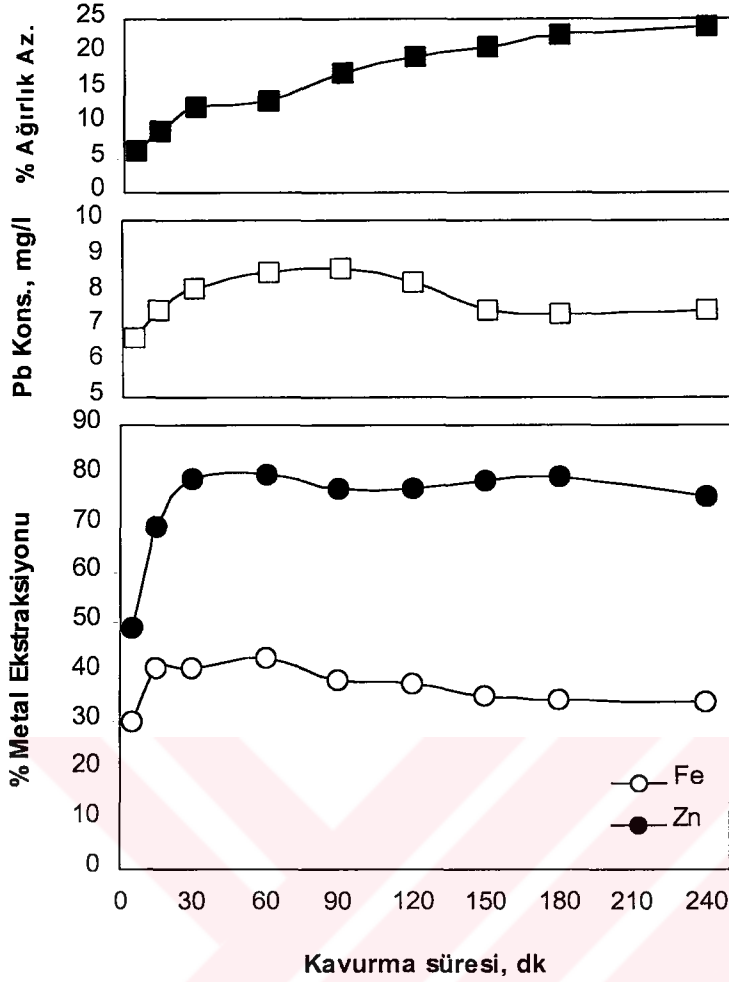
Kavurma süresinin metal ekstraksiyon verimleri üzerine etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.7'de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi maksimum Zn ekstraksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli ısıtma süresi 30 dk'dır. Zira Zn ekstraksiyonu bu süreye kadar önemli bir artış gösterirken bu süreden sonrada önemli bir değişiklik göstermemektedir. Diğer taraftan artan süre ile ÇEA-H₂SO₄



Şekil 4.6. ÇEA'dan metallerin H₂SO₄ kavurmasıyla ekstraksiyonuna H₂SO₄ miktarının etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; Kavurma sıcaklığı: 200 °C; Kavurma Süresi: 60 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

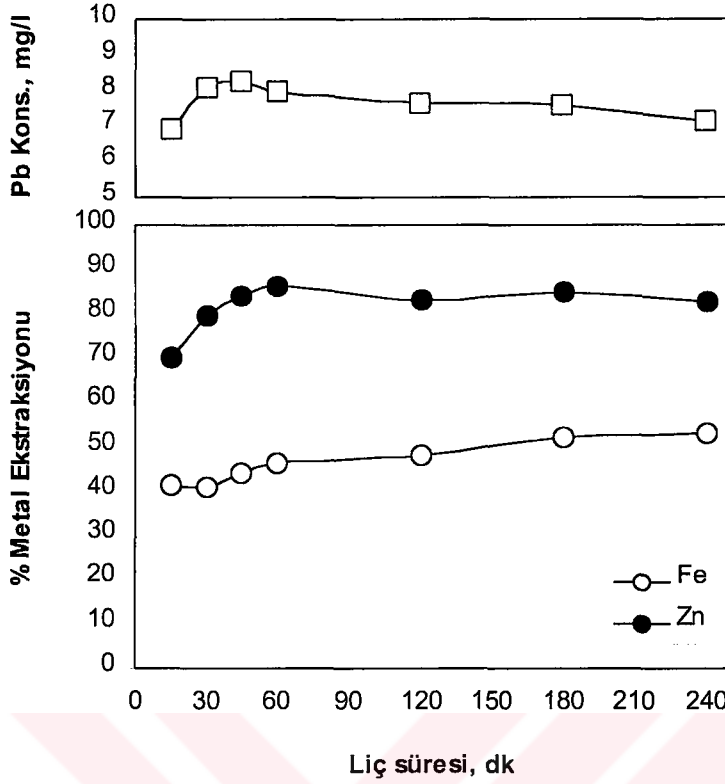
karışımının ağırlık azalmasının sürekli olarak arttığı görülmektedir. Bu durumun H₂SO₄'ün su çekici özelliği nedeniyle ÇEA yapısındaki hidrate mineral fazlarının dehidratasyonunun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca ÇEA yapısındaki organik maddelerin de kısmen uzaklaştığı düşünülmektedir. Zira deneyler sırasında kullanılan porselen kapsüllerin dış kısmında gözlenen kararmalar bu düşüncüyü kuvvetlendirmektedir.

Yapılan bu kavurma deneyleri sonunda çinko ekstraksiyonunun yüksek olması için en uygun şartlar olarak H₂SO₄/ÇEA ağırlık oranının 1 olduğu, kavurma sıcaklığının



Şekil 4.7. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna kavurma süresinin etkisi, meydana gelen ağırlık azalmaları ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H_2SO_4 miktarı : 5 g; Kavurma sıcaklığı: 200 °C; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

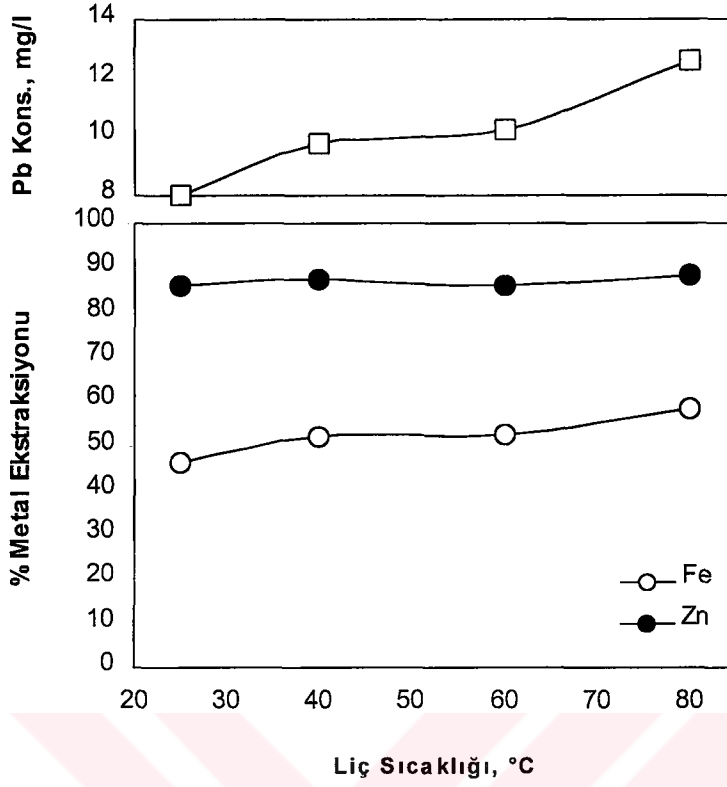
200 °C ve kavurma süresinin 30 dk olarak kullanıldığı durum seçilmiştir. Çalışmanın bu kısmında sözü edilen bu şartlarda kavrulmuş örnekler farklı sürelerde ve sıcaklıklarda liç edilerek, bazı liç şartlarının da metal ekstraksiyon verimleri üzerine etkileri incelendi. Metallerin ekstraksiyonu üzerine liç süresinin etkisi Şekil 4.8'de görülmektedir. Artan liç süresi 60 dakikaya kadar Zn ekstraksiyon verimi artmaktadır. Bu süreden daha sonra Zn ekstraksiyonunda önemli bir değişme olmamaktadır. Bu durum, fırındaki ısıtma işlemi sırasında çözünür sülfatların oluşumunun henüz tamamlanmadığı ve uygulanan ısıtma işlemi sırasında durgun bir ortamda başlamış olan liç işleminin karıştırma etkisiyle ve bozunmamış olan H_2SO_4 etkisiyle su liç



Şekil 4.8. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H_2SO_4 miktarı : 5 g; Kavurma sıcaklığı: 200 °C; Kavurma süresi: 30 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pulp yoğunluğu: % 20).

aşamasında da devam ettiği şeklinde yorumlanabilir. 15 dk'lık süre sonunda Zn ekstraksiyon verimi % 70 civarında iken, 60 dk sonunda bu değer % 86 civarına ulaşmaktadır. Bu nedenle liç süresi olarak 60 dk seçilmiştir.

ÇEA'dan H_2SO_4 ile ısıtma-su liçi yöntemiyle metallerin ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.9'da görülmektedir. Şekilden de anlaşılabacağı üzere artan liç sıcaklığının Zn ekstraksiyon verimi üzerine olumlu bir etkisi olmamaktadır. Diğer taraftan artan sıcaklık ile çözeltideki Pb konsantrasyonunun bir miktar arttığı gözlenmektedir. 25 °C'de çözeltiye geçen Pb miktarı 8 mg/l civarında iken 80°C'de bu miktar 12.6 mg/l civarındadır. Bu durumun kurşun sülfatın çözünürlüğünün artan sıcaklıkla bir miktar artmış olmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı liç sıcaklığı olarak en uygun sıcaklığın 25°C olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9. ÇEA'dan metallerin H_2SO_4 kavurmasıyla ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi ve liç çözeltisi Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H_2SO_4 miktarı : 5 g; Kavurma sıcaklığı: 200 °C; Kavurma süresi: 30 dk; Liç süresi: 60 dk; Pülp yoğunluğu: % 20).

Bu şekilde sülfürik asit ile birlikte ısıtma ve su ile liç yöntemiyle ÇEA'dan metallerin ekstraksiyonu için en uygun şartlar belirlendikten sonra, bu şartlarda yapılan çok sayıda deney sonucunda elde edilen liç artıkları Pb'un ekstraksiyonu için NaCl liçi deneylerine konu edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.3. NaCl Liçi Çalışmalarının Sonuçları

Yapılan sülfürik asit ile ısıtmayı takip eden su liçi çalışmalarında Zn ekstraksiyonu için optimum ısıtma şartları: H_2SO_4 /ÇEA ağırlık oranının 1, kavurma sıcaklığının 200 °C ve kavurma süresinin 30 dk olduğu durumdur. Optimum liç şartları olarak da liç sıcaklığının 25 °C, süresinin 60 dk ve pülp oranının % 20 olduğu şartlar seçilmiştir. Bu şartlarda yapılan çok sayıda (yaklaşık 200 adet) deney sonucunda elde

edilen ikincil liç artığı önce kimyasal analizlere tabi tutulmuştur. Söz konusu ikincil çinko ekstraksiyon artığının (İÇEA) çalışmaya konu olan metaller yönünden yapılan kimyasal analizlerinde % 30.56 Pb, % 1.60 Zn, % 4.69 Fe ve % 7.31 S içerdiği belirlenmiştir.

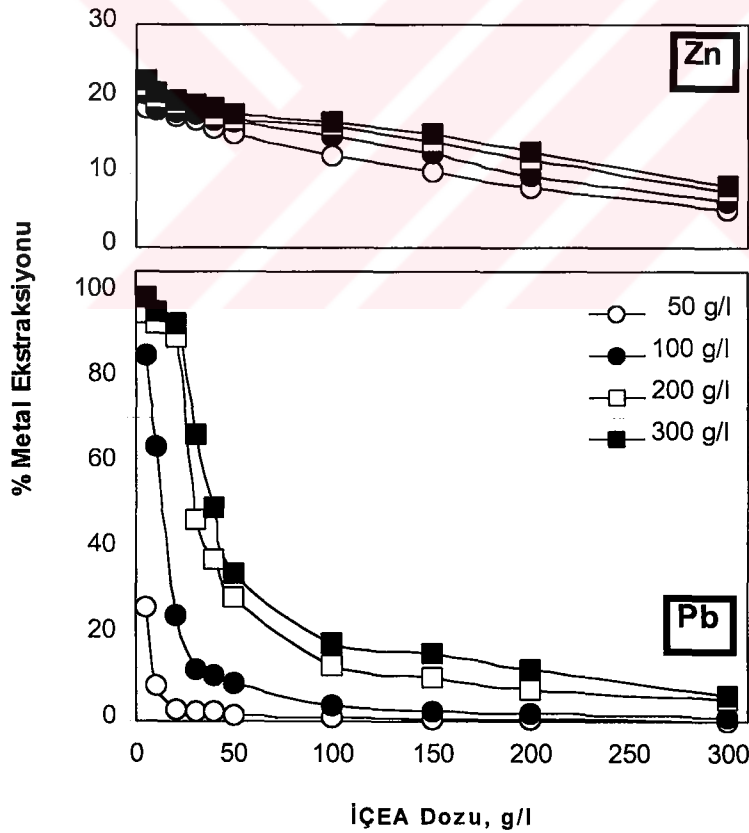
İÇEA'dan metallerin NaCl ile liçine, kullanılan NaCl çözeltisinin konsantrasyonu ve İÇEA dozunun etkisi birlikte incelenmiştir. Bunun için 50-300 g/l arasında değişen konsantrasyonlardaki çözeltilerle 5-300 g/l arasında değişen dozlarda İÇEA'dan metallerin ekstraksiyon verimleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 4.10'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi Pb ve Zn'nin ekstraksiyon verimleri artan NaCl konsantrasyonu ile artarken, artan İÇEA dozu ile azalmaktadır. Çözeltiye geçen Fe miktarları çok düşük olduğundan burada verilmemiştir. Son karışım pH'ları 5.5 civarında olduğu için liç çözeltisindeki Fe konsantrasyonları 1-2 mg/l civarında olmaktadır. Çalışmanın esas gayesi mümkün olan en yüksek İÇEA dozunda en yüksek oranda Pb'nin ekstraksiyonunun gerçekleştiği şartların belirlenmesidir. NaCl konsantrasyonunun 100 g/l ve daha üzerinde olduğu durumlarda en düşük İÇEA dozu olan 5 g/l değeri için elde edilen Pb ekstraksiyon verimleri oldukça yüksektir. Ancak artan İÇEA dozuyula önemli oranda azalmaktadır. İÇEA dozunun 20 g/l'ye yükseltilmesiyle Pb ekstraksiyon verimleri 100, 200 ve 300 g/l NaCl konsantrasyonları için sırasıyla % 24.63, % 89.78 ve % 92.98 olarak gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi NaCl konsantrasyonunun 100 g/l'den 200 g/l'ye çıkarılmasıyla Pb ekstraksiyon verimi önemli oranlarda artmaktadır. Diğer taraftan NaCl konsantrasyonunun 300 g/l'ye çıkarılmasıyla Pb ekstraksiyon verimindeki artış çok azdır. Ayrıca bu NaCl konsantrasyonları için İÇEA dozunun 20 g/l'den 30 g/l'ye çıkarılmasıyla Pb ekstraksiyon verimlerinde önemli düşmeler görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı, en uygun NaCl konsantrasyonu ve İÇEA dozu olarak sırasıyla 200 g/l ve 20 g/l seçilmiştir.

Bu noktada NaCl liçi ile İÇEA'dan metallerin ekstraksiyon mekanizması hakkında bazı tartışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır. Daha önce belirtildiği gibi İÇEA'da bulunan kurşun önemli oranda $PbSO_4$ yapısındadır. Uygulanan H_2SO_4 ile 200°C'deki ısıtma işlemi sonrası, mineralojik analiz yapılmamış olmakla beraber $PbSO_4$ yapısındaki kurşunun herhangi bir yapısal değişikliğe uğraması beklenmez. Bu durum İÇEA'da $PbSO_4$ yapısında bulunan Pb'nin önce klorürüne daha sonra da çözünür tipten

klorür komplekslerine dönüşmesi ile açıklanabilir. Zira PbSO_4 'ün çözünürlük çarpımı 1.1×10^{-8} (Gündüz, 1985) olup, çözünürlük neticesinde elde edilebilecek Pb konsantrasyonlarının çok düşük olacağı açıktır. Benzer şekilde PbCl_2 'ün çözünürlük çarpımı 1.6×10^{-5} (Gündüz, 1985) olup, buradan hesaplanan Pb konsantrasyonu yaklaşık olarak 3280 mg/l civarındadır. Dolayısıyla kurşun sülfatın ortamdaki Cl^- iyonlarıyla kurşun klorüre dönüşerek çözeltiliye geçmesi mümkündür. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Hatta bazı durumlarda ortamdaki kurşun konsantrasyonunun kurşun klorürün çözünürlüğünden hesaplanan değerin çok daha fazla üstüne çıkması mümkündür. Oluşan kurşun klorürün yine klorür iyonlarıyla tepkimeye girerek aşağıdaki gibi çözünürlüğü yüksek olan kompleks klorürler oluşturması da mümkündür.



Şekil 4.10. İÇEA'dan metallerin NaCl Liçi ile ekstraksiyonuna NaCl konsantrasyonunun ve İÇEA dozunun etkisi (Liç sıcaklığı: 25 °C; Liç süresi: 30 dk).

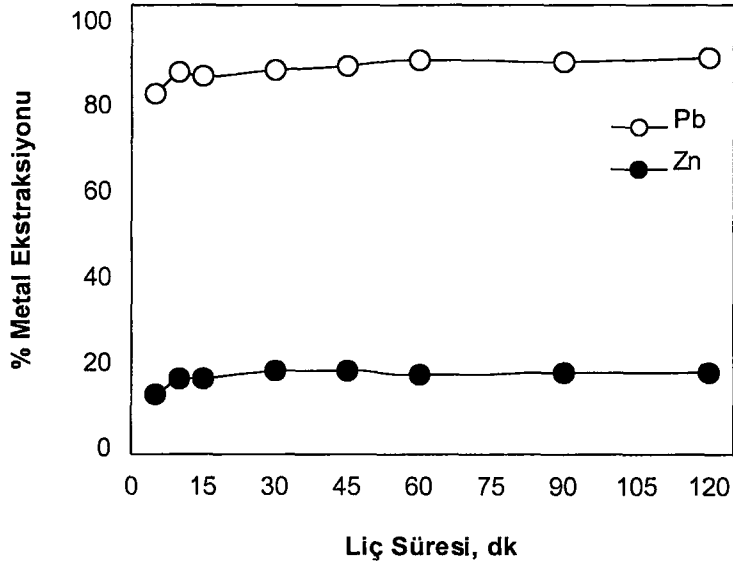


Burada vurgulanması gereken önemli bir husus da Pb ekstraksiyon veriminin önemli ölçüde çözeltideki Cl^- konsantrasyonuna bağlı olduğudur. Zira 5 g/l dozunda İÇEA ve 50 g/l konsantrasyonunda NaCl içeren karışımda Cl^-/Pb mol oranı 116 civarında olurken Pb'nin ekstraksiyon verimi % 26 olarak gerçekleşmektedir. Diğer taraftan 20 g/l İÇEA dozunda ve 200 g/l NaCl konsantrasyonunda yapılan liç işleminde aynı Cl^-/Pb mol oranı aynı olmasına karşın Pb ekstraksiyon verimi % 89 civarında gerçekleşmektedir. Bu durum, ortamdaki Cl^- konsantrasyonunun artışıyla bir kompleks oluşumu sonucu Pb'nin çözünen miktarının arttığı fikrini desteklemektedir.

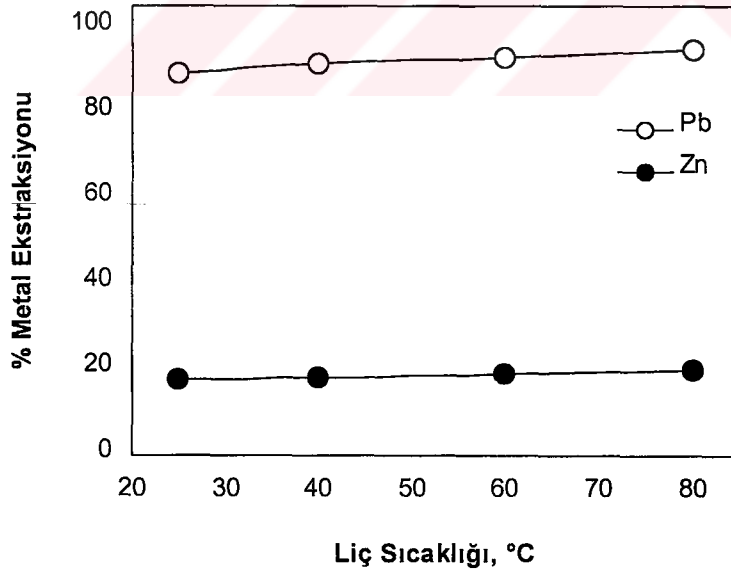
Yapılan NaCl liçlerinde İÇEA'da bulunan Zn'nin de kısmen ekstrakte edildiği görülmektedir. Yüksek NaCl konsantrasyonlarında ve düşük İÇEA dozlarında Zn'nun % 20-25 arasında gerçekleşen ekstraksiyonunun, önceki H_2SO_4 ile ısıtma işlemi sırasında yapının gevşekleşmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Yapılan NaCl liçlerinin nötral pH bölgesinde yürütülmesine rağmen çözeltiye Fe'nin geçişinin de oluşan demir klorür komplekslerinden kaynaklandığı söylenebilir.

NaCl liçi ile metallerin ekstraksiyonu üzerine liç süresinin etkisinin incelenmesi için seçilen NaCl konsantrasyonunda ve İÇEA dozunda süreye bağlı olarak yapılan liç deneylerinin sonuçları Şekil 4.11'de görülmektedir. Görüldüğü üzere Pb için maksimum ekstraksiyon 10 dk gibi kısa bir süre içerisinde elde edilebilmektedir. Liç işleminin daha uzun sürelerde yürütülmesiyle metal ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemektedir.

Son olarak İÇEA'dan NaCl liçi ile metallerin ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi 25-80°C aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de görülmektedir. Görüldüğü üzere artan sıcaklık ile metal ekstraksiyon verimlerinde önemli olmamakla beraber bir miktar artışlar meydana gelmektedir. Bu durum şüphesiz oluşan klorürlerin veya klorür komplekslerinin çözünürlüğünün yüksek sıcaklıkta daha fazla olmasıyla ilişkilidir. Ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen liç işlemlerinde meydana gelen buharlaşma problemleri nedeniyle NaCl liçinin ortam sıcaklığında gerçekleştirilmesi, işlemin ekonomisi açısından da, daha uygundur.



Şekil 4.11. İÇEA'dan NaCl Liçi ile metallerin ekstraksiyonuna liç süresinin etkisi (İÇEA Dozu: 20 g/l; NaCl konsantrasyonu: 200 g/l; Liç sıcaklığı: 25 °C).



Şekil 4.12. İÇEA'dan NaCl Liçi ile metallerin ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi (İÇEA Dozu: 20 g/l; NaCl konsantrasyonu: 200 g/l; Liç süresi: 10 dk).

NaCl liç çalışmalarının nihai bir sonucu olarak en uygun ekstraksiyonun 20 g/l İEA dozunda, 200 g/l NaCl konsantrasyonunda, 25  C’de, 10 dk süre ile bir liç işlemi gerçekleştirilerek elde edilebildiği söylenebilir. Bu şarlarda Pb ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 89.34 ve % 17.49 olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca bu şarlarda elde edilen liç çözeltisindeki Pb ve Zn konsantrasyonları sırasıyla 5.46 g/l ve 55.97 mg/l civarında olmaktadır.



5. SONUÇLAR

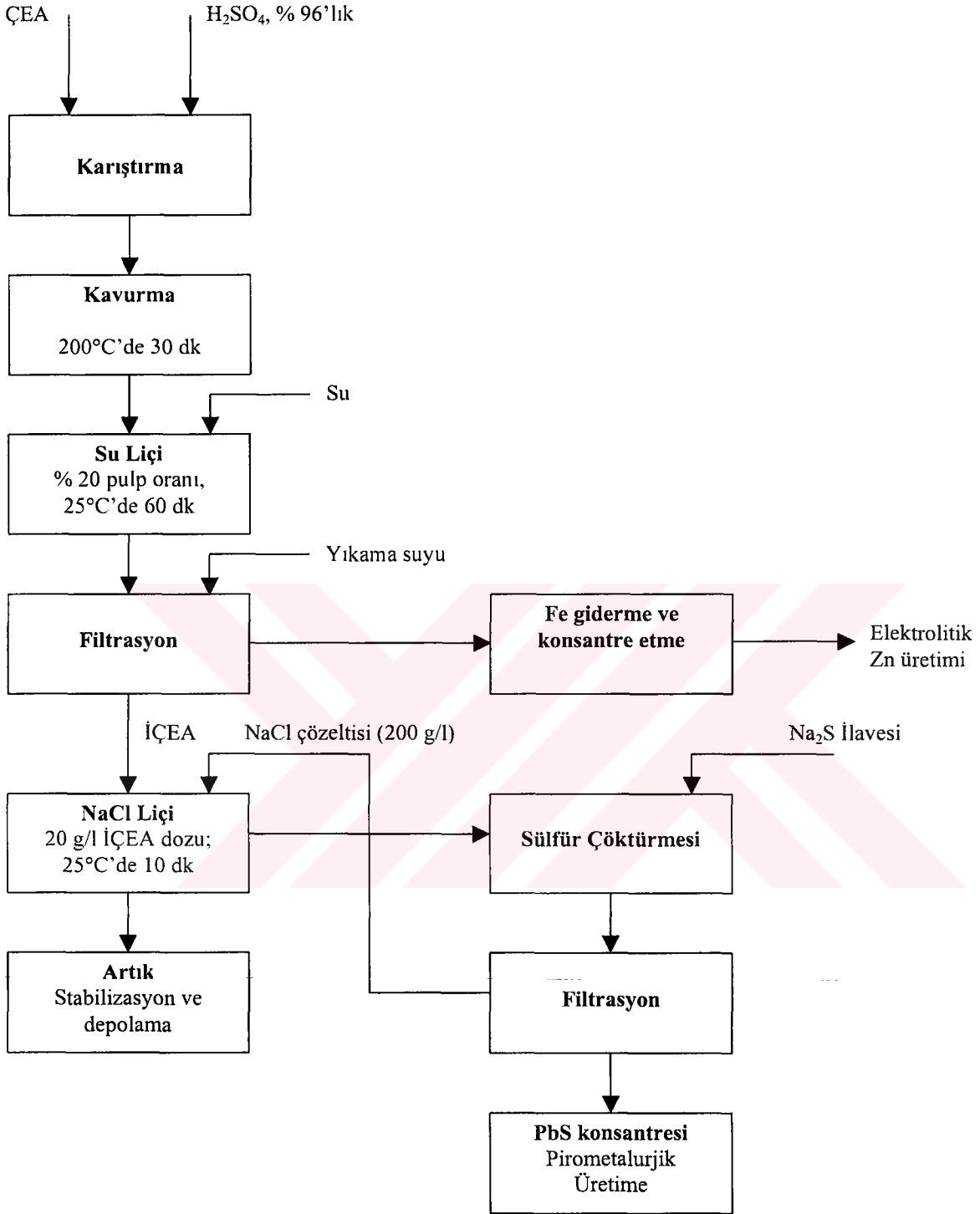
Karbonatlı cevherlerden kalsine eldesi-liç-elektroliz yöntemiyle çinko üretimi sırasında elde edilen ekstraksiyon artığı (ÇEA), önemli çinko ve kurşun içeriği nedeniyle bu metaller için bir kaynak olarak düşünülebilir. Ayrıca yüksek kirlilik potansiyeline sahip olması bu artığın değerlendirilmesini veya bertaraf edilmesini zorunlu kılmaktadır.

ÇEA'dan iki kademeli bir işlemle Zn ve Pb'nin ekstraksiyonunun araştırıldığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıya çıkarılmıştır.

1. Deneylerde kullanılan ÇEA'nın yapılan analizlerinde temel bileşenler olarak % 24.64 Pb, % 11.3 Zn, % 8.39 Fe ve % 5.21 S içerdiği belirlenmiştir. ÇEA'daki Pb'un önemli ölçüde anglezit (PbSO_4), Zn ve Fe'in ise kısmen çinko ferrit (ZnFe_2O_4) ve kısmen de diğer oksitler yapısında olduğu düşünülmektedir.
2. ÇEA, H_2SO_4 çözeltisiyle liç edildiğinde yapısındaki Fe ve Zn kısmen çözeltiye alınabilmektedir. H_2SO_4 /ÇEA ağırlık oranı 1 olacak şekilde 25 °C'de 30 dk süreyle yürütülen bir liç işlemi sonunda elde edilen Fe ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 3.15 ve % 21.57 olarak gerçekleşmektedir. H_2SO_4 miktarının artırılmasıyla Zn ekstraksiyon veriminde kayda değer bir artış gözlenmemektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç çalışmaları, sıcaklığın artırılmasıyla metal ekstraksiyon verimlerinin bir miktar arttığını göstermektedir. Aynı şartlarda ve 80 °C'de gerçekleştirilen liç deneyleriyle Fe ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 10.58 ve % 36.28 olarak gerçekleşmiştir. Tüm bu deneylerde çözeltiye geçen Pb miktarlarının mg/l seviyelerde oluşunun ise PbSO_4 'ın çözünürlük çarpımının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
3. H_2SO_4 liçi ile metallerin ekstraksiyonuna ön kavurma sıcaklığının etkisinin incelendiği deneylerde, 500 °C'de yapılan bir ön kavurma sonrası H_2SO_4 /ÇEA oranının 1 olduğu durumda ve 25°C'de uygulanan liç işlemi ile Fe ve Zn ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla % 5.58 ve % 30.48 olarak gerçekleştiği görülmektedir. Yapılan kavurma işlemiyle meydana gelen dehidratasyon sonucu ÇEA'nın gözenekliliğinin ve yüzey alanının artmasıyla bir miktar aktifleştiği düşünülmektedir.

4. ÇEA, sülfürik asit ile birlikte ısıtıldığında takip eden bir su liçi ile Zn'nun önemli bir kısmı çözeltiye alınabilmektedir. Kavurma ve takip eden liç şartları değiştirilerek yapılan deneylerde optimum koşullar: kavurma sıcaklığı olarak 200 °C; H₂SO₄/ÇEA oranı olarak 1; kavurma süresi olarak 30 dk; liç sıcaklığı olarak 25 °C ve liç süresi olarak da 60 dk belirlenmiştir. Bu şartlarda ÇEA'dan Zn'nun % 86.32'si ekstrakte edilebilirken, Fe'in de % 46.04'ü çözeltiye geçmektedir. Çözeltiye geçen Pb miktarı oldukça sınırlı olup 8 mg/l civarındadır.
5. Optimum Zn ekstraksiyon şartlarında elde edilen ikincil çinko ekstraksiyon artığının (İÇEA) yapılan kimyasal analizlerinde % 30.56 Pb, % 1.60 Zn, % 4.69 Fe ve % 7.31 S içerdiği belirlenmiştir. Beklendiği üzere elde edilen İÇEA daha yüksek Pb içeriğine ve daha düşük Fe ve Zn içeriğine sahiptir.
6. Çalışmanın ikinci kısmında Zn ekstraksiyonu sonrası elde edilen İÇEA'dan Pb'un NaCl liçi ile geri kazanılması üzerine çeşitli şartların etkileri incelenmiştir. Yapılan deneylerle Pb'un ekstraksiyonu için optimum NaCl liç şartları: ÇEA/çözelti oranı olarak 20 g/l; NaCl konsantrasyonu olarak 200 g/l; liç sıcaklığı olarak 25 °C ve liç süresi olarak da 10 dk belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen Pb ve Zn ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 89.34 ve % 17.49'dur. Çözeltiye geçen Fe miktarları ise 1-2 mg/l seviyelerindedir.

Görüldüğü gibi ÇEA'dan Zn ve Pb'un iki kademeli bir proses ile önemli ölçüde geri kazanılması mümkün olabilmektedir. Ancak birinci kademede elde edilen liç çözeltisinin Zn ve Fe konsantrasyonları 10.2 g/l Zn ve 3.8 g/l Fe civarındadır. Dolayısıyla bu çözeltiden Zn'un elektoliz ile kazanılabilmesi için içerdiği Fe'in uzaklaştırılması, Zn konsantrasyonunun ise elektroliz işlemi için ekonomik olacak bir seviyeye (100-140 g/l) çıkarılması gerekir. İkinci kademede İÇEA'nın NaCl liçi sonucu elde edilen çözelti ise yaklaşık 5.5 g/l Pb ve 56 mg/l Zn içermektedir. Bu çözeltiden Pb'un kazanılması için uygun bir yöntem olarak sülfür çöktürmesi düşünülebilir. Çözeltiye Na₂S ilave edilerek PbS içeriği yüksek bir konsantre elde edilebilir. Bu konsantrenin daha sonra pirometalurjik olarak değerlendirilmesi mümkündür. Ayrıca çöktürme sonrası ayrılan NaCl çözeltisi tekrar İÇEA'nın liçi amacıyla kullanılabilir. Bu bilgiler doğrultusunda ÇEA'dan iki kademeli olarak Zn ve Pb'nin ekstraksiyonu için önerilen prosesin akım şeması Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. ÇEA'dan Zn ve Pb'nin kazanılması için önerilen prosesin akım şeması

6. KAYNAKLAR

- Abdel Basir, S.M., Rabah, M.A., 1999, Hydrometallurgical Recovery of Metal Values from Brass Melting Slag, **Hydrometallurgy**, 53:31-44.
- Abdell-Aal, E. A., 2000, Kinetics of Sulfuric Acid Leaching of Low-grade Zinc Silicate Ore, **Hydrometallurgy**, 55: 247-254.
- Altundoğan, H.S., Erdem, M., Orhan, R., Tümen, F., 1998, Heavy Metal Pollution Potential of Zinc Leach Residues Discarded in Çinkur Plant, **Doğa Tr. J. Eng. and Environ. Sci.**, 22: 167-177.
- Altundoğan, H. S., Borazlı, M., Turan, M., D., Tümen, F., 2002, Çinko Ekstraksiyon Artığından Nitrik asit Liçi ile Çinko ve Kurşunun Kazanılması, **V. Ulusal kimya Mühendisliği Kongresi**, 3-5 Eylül 2002, Bildiri Özetleri Kitabı, ÇADP09, Ankara.
- Altundoğan, H.S., Tümen F., 1997, Metal Recovery from Copper Converter Slag by Roasting with Ferric Sulphate, **Hydrometallurgy** 44 : 261-267.
- Andrews, D., Raychaudhuri, A., Frias, C., 2000, Environmentally Sound Technologies for Recycling Secondary Lead, **Journal of Power Sources**, 88:124-129
- Bailey, N. T., Woods, S. I., 1974, A Comparasion of Two Rapid Methods for The Analyses of Copper Smelting Slags by Atomic Absorption Spectrometry, **Anal. Chim. Acta.**, 69: 19-25.
- Boyanov, B., Dimitrov, R., 1998, DTA and TG Study of PbSO₄ Dissociation in The Presence of Solid Fuels, **Thermochimica Acta**, 322:69-75.
- Cankut, S., 1972, **Ekstraktif Metalurji**, Kısım II, İTÜ Matbaası, İstanbul.

- Çataltaş, İ., 1967, **Periyodik Sistem ve Elementler**, Ankara üniversitesi Basımevi:177-181;254-258, Ankara.
- Davies, D.J., Oelmann, L.A., 1985, **Metallurgical Processes and Production Technology**, Pitman Publishing Limited, London.
- Demir, M., Demirci, C., Usanmaz, A., 1980, **Anorganik Kimya ve Uygulaması**, Milli Eğitim Basımevi, Cilt II: 250-256, İstanbul.
- Erdem, B., Baykut, F., 1968, **Analitik Kimya**, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 378-387.
- Etibank, 1985, **Çinko-Kurşun Metal Sanayi A.Ş.**, Etibank Bülteni, Temmuz 1976, 85:5-32, Ankara.
- Guerrero, A., Romero, A., Morales, R. D., Chaves, F., 1997, Thermodynamic Analyses of The Soda Ash Smelting of Lead Acid Batery Residues in A Rotary Furnaces, **Canadian Metallurgical Quarterly**, 36 (2): 121-130.
- Günaydın, F., Özer, A., Altundoğan, H.S., Erdem, M., Tümen, F., 1999, The Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Zinc Extraction Residue, **Environmental Technology**, 20,405-411.
- Gündüz, T., 1985, **Yarı-Mikro Kalitatif Analiz**, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, s. 230, Ankara.
- Kayadeniz, İ., Sağdık, U. 1981, Effect of the Roasting on the Extraction of Copper and Cobalt from Slag-Pyrite Mixtures, **Chimica Acta Turcica**, 9:341-352.
- Kirk- Othmer, 1964, **Encyclopedia of Chemical Technology** 2 nd. Edition, Vol.5: 480-488 Interscience publisher, John Wiley , New York.

Kirk-Othmer, 1971, **Encyclopedia of Chemical Technology**, Interscience Publisher, Jhon Wiley, V12-22, New York.

Lindbland, K.O., 1977, Recovery of Metal Values from Copper Reverberatory Slag, U.S. 4043804 (C1.75-117; C 22 B 15/00) **Chemical Abstract**, Vol. 87, CA 171008 j.

McGraw-Hill, 1987, **Encyclopedia of Science and Technology**, McGraw-Hill Co., Vol. 7-14, New York.

Montanaro, L., Bianchini, N., Rincon, J.M., Romero, M., 2001, Sinterin behaviour of Pressed Red Mud Wastes from Zinc Hydrometallurgy, **Ceramic International**, 27:29-37.

Moore, J.J., 1981, **Chemical Metallurgy**, Butterworth and Co (Publishers) Ltd, p. 238, London.

Nagib, S., Inoue, K., 2000, Recovery of Lead and Zinc from Fly Ash Generated from Municipal Incineration Plants by Means of Acid and/or Alkaline Leaching, **Hydrometallurgy**, 56:269-292.

Nakamura, T., Itou, H., Takasu, T., 1995, Fundamentals of The Pyrometallurgical Treatment of Zinc Leach Residue , **Proceeding of The 2 nd International Symposium of Quality in Non-Ferrous Pyrometallurgy**, Vancouver, p341-355.

Olszak-Humienik, M., Mozejko, J., 2000, Thermodynamic Functions of Activated Complexes Created in Thermal Decomposition Process of Sulphates, **Thermochimica Acta**, 344: 73-79.

Perkin-Elmer, 1976, **Atomic Absorption Instruction Manual**, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Conn. 06856, USA.

- Phillips, M.J., Lim, S.S., 1998, Secondary lead Production in Malaysia, **Journal of Power Sources**, 73:11-16.
- Rabah, M. A., El-Sayed, A.S., 1995, Recovery of Zinc and Some of its valuable salts from secondary resources and Wastes, **Hydrometallurgy**, 37:23-32.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K., Patnaik, S.C., 1998, Innovative Processing Technique to Produce Zinc concentrate from Zinc Production Residue with Simultaneous Recovery of Lead and Silver, **Hydrometallurgy**, 48:225-237.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K., Swarnkar, S.R., 2000, Hydrometallurgical Processing of Lead Bearing Materials for The Recovery of Lead and Silver as Lead Concentrate and Lead Metal, **Hydrometallurgy**, 58:103-116.
- Schwartz, L.D., Etsell, T.H., 1998, The Cementation of Lead from Ammoniacal Ammonium Sulphate Solution , **Hydrometallurgy**, 47:273-279.
- Sinadinovic, D., Kamberovic, Z., Sutic, A., 1997, leaching Kinetics of Lead from Lead (II) Sulphate in Aqueous Calcium Chloride and Magnesium Chloride Solutions, **Hydrometallurgy**, 47:137-147.
- Siriwardane, R. V., Poston Jr, J. A., Fisher, E. P., Shen, M-S., Miltz, A. L., 1999, Decomposition of The Sulfates of Copper, Iron (II), Iron (III), Nickel and Zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA Study, **Applied Surface Science**, 152: 219-236.
- Snell-Etre, 1970, **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis** Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., pp.651-685, New York.
- Sukla, L.B., Panda, S.C., Jena, P.K., 1986, Recovery of Cobalt, Nickel and Copper from Converter Slag through Roasting with Ammonium Sulphate and Sulphuric Acid, **Hydrometallurgy**, 16: 153-165.

- Tulgar, H.E., 1987, **Demirden Gayrı Metaller Metallurjisi**, Kısım I, II. Baskı, İTÜ Kütüphanesi Sayı 842, s. 26-322, İstanbul.
- Tümen, F., Bailey, N.T., 1990, Recovery of Metal Values From Copper Smelter Slags By Roasting with Pyrite, **Hydrometallurgy**, 25 :317-328.
- Tümen, F., 1994, Metal Recovery from Secondary Copper Slag by Roasting with Ammonium Sulphate, **Tr. J. Eng. Environ. Sci.**, 18: 1-5.
- Weast, R. C. (Editor), 1978, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 58th Edition, B108-B177, Florida.
- Xia, D.K., Pickles, C.A., 1999a, Kinetics of Zinc Ferrite Leaching in Caustic Media in The Deceleratory Period, **Minerals Engineering**, 12(6): 693-700.
- Xia, D.K., Pickles, C.A., 1999b, Caustic Roasting and Leaching of Electric Arc Furnace Dust, **Canadian Metallurgical Quarterly**, 38(3): 175-186.
- Xia, D.K., Pickles, C.A., 2000, Microwave Caustic Leaching of Electric Arc Furnace Dust, **Minerals Engineering**, 13(1): 79-94.
- Youcai, Z., Stanforth, R., 2000a, Extraction of Zinc from Zinc Ferrites by Fusion with Caustic Soda, **Minerals Engineering**, 13(13):1417-1421.
- Youcai, Z., Stanforth, R., 2000b, Integrated Hydrometallurgical Process for Production of Zinc from electric Arc Furnace Dust in alkaline Medium, **Journal of Hazardous Materials**, B80:223-240.
- Zeydabadi, B. A., Mowla, D., Shariat, M. H., Kalajahi, J.F., 1997, Zinc Recovery from Blast Furnace Flue Dust, **Hydrometallurgy**, 47:113-125.

EKLER

Ek. 1: Yapılan analizlere Ait Bilgiler

Tablo E1.1. AAS ile Tayin Edilen Elementlerin Analiz Şartları

Element	Lineer tayin aralığı (mg/l)	Dalga boyu (nm)	Silit aralığı (nm)	Kullanılan alev
Ca	0.15-5.0	422.7	0.7	Hava-Asetilen
Cd	0.025-2.0	228.8	0.7	Hava-Asetilen
Co	0.15-5.0	240.7	0.2	Hava-Asetilen
Cr	0.15-5.0	357.9	0.7	Hava-Asetilen
Cu	0.09-5.0	344.8	0.7	Hava-Asetilen
Fe	0.12-5.0	248.3	0.2	Hava-Asetilen
Pb	0.5-20.0	283.3	0.7	Hava-Asetilen
Zn	0.05-1.0	213.9	0.2	Hava-Asetilen

Ek. 2: Deneysel Çalışmalara Ait Sayısal Veriler

Tablo E2.1. ÇEA'dan Metallerin Asit Liçi ile Ekstraksiyonuna H_2SO_4 Miktarının Etkisi ve Elde Edilen Pb Konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; Liç sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

H_2SO_4 Miktarı, g	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l
	Fe	Zn	
1.25	2.95	19.26	11.74
2.50	3.58	21.03	12.57
5.00	3.15	21.57	10.95
7.50	4.30	21.73	11.28
10.0	4.38	20.77	10.65
15.0	4.77	22.05	9.82

Tablo E2.2. ÇEA'dan metallerin asit liçi ile ekstraksiyonuna liç sıcaklığının etkisi ve elde edilen Pb konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H_2SO_4 miktarı: 5 g; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

Liç Sıcaklığı, °C	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l
	Fe	Zn	
25	3.15	21.57	10.95
40	5.12	26.29	11.20
60	7.25	34.69	10.65
80	10.58	36.28	12.16

Tablo E2.3. ÇEA'dan Metallerin H₂SO₄ Liçi ile Ekstraksiyonuna Ön Kavurma Sıcaklığının Etkisi, Meydana Gelen Ağırlık Azalmaları ve Liç Çözeltisi Pb Konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; Kavurma Süresi: 60 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

Kavurma Sıcaklığı, °C	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l	% Ağırlık Azalması
	Fe	Zn		
200	3.94	22.16	7.95	5.50
300	4.87	25.93	8.57	6.06
400	6.60	29.75	10.55	6.43
500	5.58	30.48	10.94	6.91
600	3.62	30.18	11.13	7.75
700	1.27	28.35	10.67	8.63
800	0.58	24.42	9.67	9.15

Tablo E2.4. ÇEA'dan Metallerin H₂SO₄ Kavurmasıyla Ekstraksiyonuna Kavurma Sıcaklığının Etkisi, Meydana Gelen Ağırlık Azalmaları ve Liç Çözeltisi Pb Konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H₂SO₄ miktarı: 5 g; Kavurma Süresi: 60 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

Kavurma Sıcaklığı, °C	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l	% Ağırlık Azalması
	Fe	Zn		
50	9.02	31.35	5.08	1.46
75	18.03	36.48	7.00	1.93
100	28.81	54.23	6.30	2.71
150	37.08	75.62	6.26	6.68
200	42.82	79.85	8.55	13.15
250	45.16	80.70	9.05	30.12
300	48.04	78.82	8.08	33.45
350	48.00	77.54	9.44	37.17
400	47.12	79.22	9.40	37.68
450	39.56	77.62	9.57	38.05
500	27.34	80.15	8.65	38.44
550	22.90	74.48	9.72	39.85
600	13.95	59.94	9.05	42.76
650	4.97	51.10	8.92	47.90
700	0.50	29.48	10.65	50.01
800	0.07	1.33	11.03	52.15

Tablo E2.5. ÇEA'dan Metallerin H₂SO₄ Liçi ile Ekstraksiyonuna H₂SO₄ Miktarının Etkisi, Meydana Gelen Ağırlık Azalmaları ve Liç Çözeltisi Pb Konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; Kavurma Süresi: 60 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

H ₂ SO ₄ Miktarı, g	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l	% Ağırlık Azalması
	Fe	Zn		
1.25	32.16	47.45	7.59	5.75
2.50	41.73	68.50	8.86	9.56
5.00	42.82	79.85	8.55	13.15
7.50	43.24	81.85	8.48	14.26
10.00	44.25	84.71	8.77	14.57
12.50	47.57	85.70	8.15	15.42
15.00	51.29	87.79	8.54	16.03

Tablo E2.6. ÇEA'dan Metallerin H₂SO₄ Kavurmasıyla Ekstraksiyonuna Kavurma Süresinin Etkisi, Meydana Gelen Ağırlık Azalmaları ve Liç Çözeltisi Pb Konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H₂SO₄ miktarı : 5 g; Kavurma sıcaklığı: 200 °C; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20; Liç Süresi: 30 dk).

Kavurma Süresi, dk	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l	% Ağırlık Azalması
	Fe	Zn		
5	29.85	48.95	6.66	6.16
15	40.66	69.38	7.45	8.85
30	40.67	79.18	8.09	12.39
60	42.82	79.85	8.55	13.15
90	38.35	77.18	8.65	17.35
120	37.56	77.10	8.24	19.58
150	35.14	78.61	7.48	21.06
180	34.28	79.41	7.38	22.84
240	33.76	75.57	7.45	23.93

Tablo E2.7. ÇEA'dan Metallerin H₂SO₄ Kavurmasıyla Ekstraksiyonuna Liç Süresinin Etkisi ve Liç Çözeltisi Pb Konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H₂SO₄ miktarı : 5 g; Kavurma sıcaklığı: 200 °C; Kavurma süresi: 30 dk; Liç Sıcaklığı: 25 °C; Pülp yoğunluğu: % 20).

Liç Süresi, dk	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l
	Fe	Zn	
15	41.42	69.92	6.90
30	40.67	79.18	8.09
45	44.11	83.95	8.26
60	46.04	86.32	7.99
120	47.92	83.18	7.63
180	51.85	84.89	7.61

Tablo E2.8. ÇEA'dan Metallerin H₂SO₄ Kavurmasıyla Ekstraksiyonuna Liç Sıcaklığının Etkisi ve Liç Çözeltisi Pb Konsantrasyonları (ÇEA miktarı: 5 g; H₂SO₄ miktarı : 5 g; Kavurma sıcaklığı: 200 °C; Kavurma süresi: 30 dk; Liç süresi: 60 dk; Pülp yoğunluğu: % 20).

Liç Sıcaklığı, °C	% Metal Ekstraksiyonu		Pb kons., mg/l
	Fe	Zn	
25	46.04	86.32	7.99
40	52.08	87.32	9.77
60	52.34	86.07	10.23
80	58.52	88.24	12.56

Tablo E2.9. İÇEA'dan Metallerin NaCl Liçi ile Ekstraksiyonuna NaCl Konsantrasyonunun ve İÇEA Dozunun Etkisi (Liç sıcaklığı: 25 °C; Liç süresi: 30 dk).

NaCl Konsantrasyonu: 50 g/l		
İÇEA Dozu, g/l	% Metal Ekstraksiyonu	
	Pb	Zn
5	26.33	18.71
10	8.46	18.36
20	2.57	17.68
30	2.34	17.06
40	2.22	16.18
50	1.62	15.34
100	0.97	12.42
150	0.55	10.16
200	0.44	8.01
300	0.18	5.22
NaCl Konsantrasyonu: 100 g/l		
İÇEA Dozu, g/l	% Metal Ekstraksiyonu	
	Pb	Zn
5	85.30	20.75
10	64.15	18.54
20	24.63	18.16
30	12.11	17.96
40	10.65	17.02
50	8.98	16.81
100	3.79	14.96
150	2.53	12.48
200	1.68	9.69
300	0.81	6.12

Devamı var...

Tablo E2.9'dan devam

NaCl Konsantrasyonu: 200 g/l		
İÇEA Dozu, g/l	% Metal Ekstraksiyonu	
	Pb	Zn
5	95.03	21.80
10	92.88	20.19
20	89.78	19.40
30	46.85	18.92
40	37.56	17.79
50	28.67	17.16
100	13.17	16.40
150	10.33	14.24
200	7.26	11.77
300	4.97	7.38
NaCl Konsantrasyonu: 300 g/l		
İÇEA Dozu, g/l	% Metal Ekstraksiyonu	
	Pb	Zn
5	98.85	22.53
10	95.75	20.84
20	92.98	19.91
30	66.79	19.22
40	49.63	18.83
50	34.22	18.02
100	18.28	17.00
150	15.64	15.19
200	11.94	12.75
300	6.03	8.37

Tablo E2.10. İÇEA'dan NaCl Liçi ile Metallerin Ekstraksiyonuna Liç Süresinin Etkisi (İÇEA Dozu: 20 g/l; NaCl konsantrasyonu: 200 g/l; Liç sıcaklığı: 25 °C).

Liç Süresi, dk	% Metal Ekstraksiyonu	
	Pb	Zn
5	84.07	13.86
10	89.34	17.49
15	88.17	17.77
30	89.78	19.40
45	90.76	19.34
60	92.11	18.68
90	91.70	18.91
120	92.32	19.08

Tablo E2.11. İÇEA'dan NaCl Liçi ile Metallerin Ekstraksiyonuna Liç Sıcaklığının Etkisi (İÇEA Dozu: 20 g/l; NaCl konsantrasyonu: 200 g/l; Liç süresi: 10 dk).

Liç Sıcaklığı, °C	% Metal Ekstraksiyonu	
	Pb	Zn
25	89.34	17.49
40	91.46	18.30
60	93.13	19.11
80	94.57	20.06