

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO EKSTRAKSİYON ATIĞI DÖNER FİLTRE KEKİNDEN
YÜKSEK SICAKLIK-BASINÇ ŞARTLARINDA ÇİNKO-KURŞUN
KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet ŞAHİN

(091112105)

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERDEM

EYLÜL-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO EKSTRAKSİYON ATIĞI DÖNER FİLTRE KEKİNDEN YÜKSEK
SICAKLIK-BASINÇ ŞARTLARINDA ÇİNKO-KURŞUN KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mehmet ŞAHİN
(091112105)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 17.01.2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 07.02.2014

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ERDEM

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN

Doç. Dr. Arzu Y. DURSUN

ELAĞİĞ-2014

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimini esirgemeyen, tezimin tüm aşamalarında yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Mehmet ERDEM'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışması esnasında desteğini gördüğüm Arş. Gör. Dr. Ergin TAŞKAN'a, Çevre Yük. Müh. Işıl ÖZDEMİR'e ve diğer bölüm hocalarıma,

Yüksek Lisans çalışmamın yürütülmesi için maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a (TÜBİTAK 109Y262 nolu proje) ve Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (FÜBAP MF.11.29 nolu proje)

Yaşamım ve eğitimim boyunca yanımda olan ve desteklerini eksiltmeyen babam, annem ve kız kardeşim Demet ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Mehmet ŞAHİN

ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	X
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Çinko Üretimi ve Çinko Ekstraksiyon Atığının Oluşumu	4
2.2. Hidrometalurji	7
2.2.1. Liç Öncesi Hazırlık İşlemleri	8
2.2.2. Liç İşlemi	9
2.3. Liç İşlemi Reaksiyon Türleri.....	10
2.3.1. Su Liçi	10
2.3.2. Kompleks İyon Oluşturarak Liç	11
2.3.3. Yükseltgenme ve İndirgenme ile Çözündürme	11
2.3.4. Katyon Değiştirerek Çözündürme	11
2.3.5. Oksit ve Hidroksitlerin Çözündürülmesi	11
2.4. Liç Çözeltisi Temas Şekilleri	13
2.4.1. Yerinde Liç.....	13
2.4.2. Yığın Liçi	13
2.4.3. Süzülme Liçi veya Tank Liçi	15
2.4.4. Karıştırma Liçi.....	15
2.5. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler.....	15
2.5.1. Çözelti Üzerindeki Basınç ve Pülp Sıcaklığı	16
2.5.2. Çözücünün Konsantrasyonu.....	16
2.5.3. Liç Süresi	17
2.5.4. Katı/Sıvı Oranı.....	17
2.5.5. Karıştırma Hızının Etkisi	17
2.5.6. Tanecik Boyutunun Etkisi.....	18

2.6.	Değerli Metallerin Çözeltiden Kazanılması	18
2.6.1.	Katı Sıvı Ayırımı	18
2.6.2.	Berraklaştırılmış Çözeltiden Değerlerin Kazanımı	19
2.7.	Çözünme Kinetik Modelleri.....	20
2.8.	Farklı Materyallerden Değerli Bileşenlerin Liçi ile İlgili Yapılan Çalışmalar	23
3.	MATERYAL VE METOT	35
3.1.	Çinko Ekstraksiyon Atığının Temini, Hazırlanması ve Analizi.....	35
3.2.	Deneylerde Kullanılan Yüksek Sıcaklık-Basınç Reaktörü ve Optimizasyonu .	35
3.3.	Liç Çalışmaları	37
3.3.1.	NaOH Liçi	37
3.3.2.	H ₂ SO ₄ Liçi	38
3.3.3.	H ₂ SO ₄ Liç Bakiyesinden Kurşunun NaOH İle Liçi	38
3.3.4.	FeCl ₃ Liçi.....	39
3.3.5.	Oksijen ve Hava Ortamında Yüksek Basınç Liçi.....	39
3.3.6.	Liç Çözeltisinden Kurşun ve Çinkonun Kazanımı	40
3.4.	Liç Bakiyelerinin Kirlilik Potansiyelinin Belirlenmesi	40
3.5.	Analiz ve Ölçümler	41
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	43
4.1.	Çinko Ekstraksiyon Atığının Kimyasal ve Mineralojik Bileşimi.....	43
4.2.	Liç Çalışmalarına Ait Sonuçlar	44
4.2.1.	NaOH liç Çalışması Sonuçları	44
4.2.1.1.	NaOH Derişiminin Etkisi	44
4.2.1.2.	Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi.....	46
4.2.2.	H ₂ SO ₄ Liç Çalışması Sonuçları	48
4.2.2.1.	Atmosferik Şartlarda H ₂ SO ₄ Liçi	48
4.2.2.1.1.	H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi.....	48
4.2.2.1.2.	Temas Süresinin Etkisi	48
4.2.2.1.3.	Sıcaklığın Etkisi.....	50
4.2.2.2.	Yüksek Sıcaklık-Basınç Şartlarında H ₂ SO ₄ Liçi.....	50
4.2.2.2.1.	H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi.....	51
4.2.2.2.2.	Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi	54
4.2.3.	Yüksek Sıcaklık-Basınç H ₂ SO ₄ Liç Bakiyesinden NaOH Liçi ile Pb Ekstraksiyonu	56

4.2.4.	FeCl ₃ Liç Çalışması Sonuçları.....	57
4.2.4.1.	Atmosferik Şartlarda FeCl ₃ Liçi.....	57
4.2.4.1.1.	FeCl ₃ Derişimi ve Temas Süresinin Etkisi.....	57
4.2.4.1.2.	Sıcaklık ve Temas Sürenin Etkisi.....	60
4.2.4.2.	Yüksek Sıcaklık-Basınç Şartlarında FeCl ₃ Liçi	61
4.2.4.2.1.	FeCl ₃ Derişimi ve Temas Süresinin Etkisi.....	61
4.2.4.2.2.	Sıcaklık ve Temas Sürenin Etkisi.....	62
4.3.	Liç Kinetiği	63
4.4.	Yüksek Basınç Liç Çalışması Sonuçları	80
4.4.1.	Hava Ortamı Yüksek Basınç Liç Çalışması Sonuçları	81
4.4.1.1.	Hava Ortamı Yüksek Basınç NaOH Liç Çalışması	81
4.4.1.2.	Hava Ortamı Yüksek Basınç H ₂ SO ₄ Liç Çalışması.....	82
4.4.1.3.	Hava Ortamı Yüksek Basınç FeCl ₃ Liç Çalışması	83
4.4.2.	Oksijen Ortamı Yüksek Basınç Liç Çalışması Sonuçları	85
4.4.2.1.	Oksijen Ortamı Yüksek Basınç NaOH Liç Çalışması	85
4.4.2.2.	Oksijen Ortamı Yüksek Basınç H ₂ SO ₄ Liç Çalışması.....	87
4.4.2.3.	Oksijen Ortamı Yüksek Basınç FeCl ₃ Liç Çalışması	87
4.5.	Liç Bakiyelerinin Mineralojik Bileşimleri.....	89
4.6.	NaOH Liç Çözeltilisinden Kurşunun CO ₂ ile Çöktürülerek Ayrılması.....	90
4.7.	NaOH Liç Çözeltilisinden Kurşunun Na ₂ S ile Çöktürülerek Ayrılması.....	91
4.8.	Liç Bakiyelerinin Kirlilik Potansiyelleri.....	93
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	95
6.	KAYNAKLAR.....	98
7.	EKLER.....	104
	ÖZGEÇMİŞ.....	106

ÖZET

Karbonatlı cevherlerden hidrometalurjik yöntemle çinko üretim prosesinde, cevherin içermiş olduğu çinko sıcak sülfürik asit çözeltisiyle ekstrakte edilirken, özellikle kurşun ve çinko başta olmak üzere önemli miktarlarda değerli metalleri içeren ekstraksiyon atığı açığa çıkmaktadır. Yüksek metal içeriğinden dolayı bu atık kurşun, çinko, gümüş ve altın gibi bazı değerli metaller için bir kaynak olarak düşünülebilir. Bu nedenle uygun bir şekilde değerlendirilmesi gerek çevresel ve gerekse de ekonomik açıdan büyük bir önem arz etmektedir.

Bu çalışmada; ana bileşen olarak anglezit (PbSO_4) kristal yapısında ve % 15.14 oranında Pb ile franklinit (ZnFe_2O_4) kristal yapısında ve % 7.98 oranında Zn içeriğine sahip çinko ekstraksiyon atığı döner filtre kekinden kurşun ve çinkonun yüksek sıcaklık-basınç NaOH , H_2SO_4 ve FeCl_3 liçiyile ekstraksiyonu araştırılmıştır. Çalışmada; atıktan kurşun ve çinkonun liç verimi üzerine etkin olan liç reaktifi derişimi ve türü, temas süresi, sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Her bir liç reaktifi için elde edilen sonuçlar heterojen tepkime denklemlerine uygulanarak liç kinetiği ortaya koyulmuştur. Liç çözeltisindeki kurşun ve çinkonun çözelti ortamından kazanılması için CO_2 ve Na_2S ile çöktürme testleri uygulanmış ve elde edilen çökelti kimyasal ve mineralojik olarak analiz edilmiştir. Ayrıca, elde edilen liç bakiyelerinin TCLP ve EC testleriyle kirlilik potansiyelleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinko liç verimlerinin kullanılan liç rekatifinin tür ve derişimine önemli oranda bağlı olduğunu ve atmosferik şartlara göre yüksek sıcaklık ve basıncın liç verimini kısmen artırdığını göstermiştir. NaOH , H_2SO_4 ve FeCl_3 liç reaktifleri için en yüksek liç verimlerinin elde edildiği şartların aşağıdaki gibi olduğu belirlenmiştir.

1. Yüksek sıcaklık-basınç NaOH liçinde; 110 g/l derişimindeki NaOH ortamında, 100°C sıcaklık ve 60 dk temas süresi sonunda atıktaki kurşun ve çinko sırasıyla % 100 ve % 31.58 oranında ekstrakte edilebilmiştir.
2. Yüksek sıcaklık-basınç H_2SO_4 liçinde; 2 M derişimindeki H_2SO_4 ortamında, 100°C sıcaklık ve 60 dk temas süresi sonunda atıktaki kurşun ve çinko sırasıyla % 0.04 ve % 98.59 oranında ekstrakte edilebilmiştir.
3. Yüksek sıcaklık-basınç FeCl_3 liçinde, daha yüksek sıcaklık ve daha uzun temas süresine rağmen, her iki metalin ekstraksiyon verimleri oldukça düşük kalmıştır.

İncelenen şartlarda kurşun ve çinko için maksimum liç verimleri; 4 stokiometrik FeCl_3 varlığında, 150°C sıcaklık ve 8 saatlik temas süresi sonunda sırasıyla % 9.65 ve % 61.84 oranında olduğu belirlenmiştir.

Çinko ekstraksiyon artığından kurşunun ve çinkonun NaOH ortamındaki liç kinetiğinin sırasıyla kül film difüzyonu-kimyasal reaksiyon kontrollü karışık bir mekanizma ve kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği tespit edilmiştir. H_2SO_4 ve FeCl_3 liçinde kurşun liç verimleri düşük olduğundan dolayı, kinetik denklemler sadece çinkoya uygulanmış ve H_2SO_4 için etkin olan mekanizmanın kül film difüzyonu-kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ve FeCl_3 liçi için ise kül filmi difüzyonunun liçi kontrol ettiği belirlenmiştir. Kurşunun NaOH ile liçine ait aktivasyon enerjisinin 2.78 kJ/mol olduğu, çinkonun ise NaOH, H_2SO_4 ve FeCl_3 ile liçleri için sırasıyla 20.06; 13.02 ve 13.40 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Liç çözeltisindeki kurşun ve çinkonun birbirinden ayrılabilmesi için uygulanan kimyasal çöktürme işlemleri sonucunda; çözeltideki kurşunun CO_2 ile % 99.76'sının $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ yapısında, Na_2S ile ise $\text{Na}_2\text{S/Pb}$ oranı 1.5 olduğu durumda % 99.85'inin galen kristal yapısında çöktürülerek ayrıldığı tespit edilmiştir.

Liç atıklarının TCLP testine göre evsel nitelikli atıklarla depolanabileceği ancak 2003/33/EC testine göre atıkların inert olmadığı ve bu nedenle landfilllerde depolanamayacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko; Kurşun; Çinko ekstraksiyon artığı; Basınç liçi; Metal kazanma

SUMMARY

RECOVERY OF ZINC AND LEAD FROM ZINC EXTRACTION RESIDUE OF ROTARY FILTER CAKE BY HIGH TEMPERATURE-PRESSURE LEACHING

In the hydrometallurgical zinc production process from carbonated ores, while the zinc in the ores is leached with hot sulphuric acid solution, leaching residue containing significant amount of valuable metals, especially lead and zinc, forms. This residue can be considered as a source for some valuable metals such as lead, zinc, silver, gold etc. due to its high metal content. Therefore, the proper evaluation has great importance in terms of economic and environmental.

In this study, lead and zinc recovery from the zinc extraction residue containing 15.14 % Pb in the form of anglesite (PbSO_4) and 7.98 % Zn in the form of franklinite (ZnFe_2O_4) by high temperature-pressure NaOH, H_2SO_4 and FeCl_3 leaching was investigated. In the study, effects of the type and concentration of leaching agent, contact time, temperature and pressure on the lead and zinc extraction from the zinc extraction residue were investigated. Leaching kinetics related to three leaching reagents was also determined by applying the data obtained to the heterogeneous reaction equations. In order to separate of the lead from the zinc in the leaching solution, chemical precipitation tests with CO_2 and Na_2S were applied and the precipitates obtained were chemically and mineralogically analyzed. In addition, pollution potentials of the leaching residues obtained were examined by TCLP and EC procedure.

The obtained results have showed that the leaching yields of lead and zinc from the zinc extraction residue depend on the type and concentration of the leaching reagent and partially increase with the increasing temperature and pressure. The optimum conditions determined for NaOH, H_2SO_4 and FeCl_3 leachings are as follows.

1. In high temperature-pressure NaOH leaching, 100 % lead and 31.58 % zinc can be leached from the residue under the conditions of 110 g/l NaOH concentration, 100°C temperature and 60 min contact time.
2. In high temperature-pressure H_2SO_4 leaching, only 98.59 % zinc can be leached from the residue under the conditions of 2 M H_2SO_4 concentration, 100°C temperature and 60 min contact time. Leaching rate of lead was below 0.04 %.

3. In high temperature-pressure FeCl_3 leaching, although higher temperature and longer contact time, satisfactory leaching yields both lead and zinc could not be obtained under the investigated conditions. Maximum leaching yields for lead (9.65 %) and zinc (61.84 %) were obtained in the presence of 4 stoichiometric amount of FeCl_3 , at 150°C for 8 hours of contact time.

Leaching kinetics of the lead and zinc from the zinc extraction residue by NaOH leaching fits the shrinking core model controlled by ash film diffusion and surface chemical reaction, respectively. However, due to low lead leaching yields in the H_2SO_4 and FeCl_3 solutions, kinetics equations were applied only zinc leaching for these solutions. It has been determined that the zinc leachings are controlled by a mixed mechanism with ash layer diffusion and chemical reaction for H_2SO_4 and diffusion through the ash layer for FeCl_3 .

Activation energy value for lead leaching by NaOH was calculated to be 2.78 kJ/mol while those of the zinc leachings for NaOH, H_2SO_4 and FeCl_3 were calculated to be 20.06, 13.02 and 13.4 kJ/mol, respectively. In the precipitation process applied to separate lead from zinc in the leaching solution, 99.76 % and 99.85 % lead by CO_2 and Na_2S precipitations can be separated from the leaching solution in the forms of $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ and PbS , respectively.

TCLP test results showed that the leaching residues obtained can be disposed in a landfill. But, according to the 2003/33/EC procedure, the residues are not inert, thus, it has been determined that their disposed in a landfill can not be acceptable.

Key Words: Zinc; Lead; Zinc extraction residue; Leaching; Metal recovery

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Liç işlemlerinin genel akım şeması.....	7
Şekil 2.2. Düz bir zemin üzerinde yapılan yığın liçinin enine kesit	14
Şekil 2.3. Bir yamaç üzerinde yapılan yığın liçinin şematik görünümü	14
Şekil 2.4. Küçülen çekirdek çekirdek modelinde etkin çekirdek çapının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....	22
Şekil 2.5. Küçülen çekirdek modelinde reaktan konsantrasyonlarının tanecik çapıyla değişimi	22
Şekil 3.1. Yüksek sıcaklık-basınç reaktörü.....	36
Şekil 3.2. Yüksek sıcaklık-basınç reaktörü.....	37
Şekil 4.1. Çinko ekstraksiyon atığının mineralojik bileşimini gösteren XRD kırınım deseni	44
Şekil 4.2. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin NaOH derişimi ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100°C; karıştırma hızı 700 rpm)	46
Şekil 4.3. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun liçi üzerine sıcaklık ve temas süresinin etkisi (sıvı/katı:5; NaOH derişimi: 110 g/l; karıştırma hızı 700 rpm).....	47
Şekil 4.4. Kurşun, çinko, demir ve kalsiyumun ekstraksiyon verimlerinin H ₂ SO ₄ konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; karıştırma hızı 700 rpm; sıcaklık: 100°C)	53
Şekil 4.5. Çinko ekstraksiyon atığı ve H ₂ SO ₄ liç bakiyesinin XRD deseni.....	54
Şekil 4.6. Kurşun, çinko, demir ve kalsiyumun ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; H ₂ SO ₄ derişimi:2 M ; karıştırma hızı 700 rpm)	55
Şekil 4.7. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin FeCl ₃ derişimi ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; sıcaklık: 25°C)	59
Şekil 4.8. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; FeCl ₃ derişimi: 4 stok. mik.).....	60
Şekil 4.9. Kurşun, çinko ekstraksiyon verimlerinin FeCl ₃ konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; sıcaklık 150°C ; karıştırma hızı 700 rpm)	62
Şekil 4.10. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; FeCl ₃ derişimi: 4 stok ; karıştırma hızı 700 rpm)	63

Şekil 4.11. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile kurşun liğine ait kinetik model grafikleri.....	65
Şekil 4.12. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri.....	67
Şekil 4.13. Çinko ekstraksiyon atığından H ₂ SO ₄ ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri	70
Şekil 4.14. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç H ₂ SO ₄ ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri.....	72
Şekil 4.15. Çinko ekstraksiyon atığından atmosferik basınç FeCl ₃ ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri.....	74
Şekil 4.16. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç FeCl ₃ ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri.....	76
Şekil 4.17. Çinko ekstraksiyon atığından NaOH ile kurşun ve çinko liğine ait Arrhenius grafikleri.....	79
Şekil 4.18. Çinko ekstraksiyon atığından H ₂ SO ₄ (1) ve yüksek- sıcaklık basınç H ₂ SO ₄ (2) ile çinko liğine ait Arrhenius grafiği	79
Şekil 4.19. Çinko ekstraksiyon atığından FeCl ₃ (1) ve yüksek- sıcaklık basınç FeCl ₃ (2) ile çinko liğine ait Arrhenius grafiği.....	80
Şekil 4.20. Çinko ekstraksiyon atığından hava atmosferinde NaOH ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm).....	82
Şekil 4.21. Çinko ekstraksiyon atığından hava atmosferinde H ₂ SO ₄ ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C; karıştırma hızı 700 rpm).....	84
Şekil 4.22. Çinko ekstraksiyon atığından hava atmosferinde FeCl ₃ ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm).....	85
Şekil 4.23. Çinko ekstraksiyon atığından oksijen atmosferinde NaOH ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm)	86
Şekil 4.24. Çinko ekstraksiyon atığından oksijen atmosferinde H ₂ SO ₄ ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık:100 °C ; karıştırma hızı:700 rpm)	88

Şekil 4.25. Çinko ekstraksiyon atığından oksijen atmosferinde FeCl_3 ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm)	89
Şekil 4.26. Çinko ekstraksiyon atığına uygulanan liç işlemleri sonucu geriye kalan liç bakiyelerinin XRD desenleri	92

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Bazı elementlerin elektrokimyasal yönden aktiflik sırası.....	20
Tablo 4.1. Çinko ekstraksiyon atığının kimyasal bileşimi	44
Tablo 4.2. Çinko Ekstraksiyon Artığından H ₂ SO ₄ Liçi ile Metal Ekstraksiyonu Üzerine H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi (Temas süresi:120 dk, Sıcaklık: 25°C, Sıvı/Katı: 5)	49
Tablo 4.3. Çinko Ekstraksiyon Artığından H ₂ SO ₄ Liçi ile Metal Ekstraksiyonu Üzerine Temas Süresinin Etkisi (Sıcaklık: 25°C, Sıvı/katı:5)	49
Tablo 4.4. Çinko Ekstraksiyon Artığından H ₂ SO ₄ Liçi ile Metal Ekstraksiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Temas süresi:120 dk, H ₂ SO ₄ der.: 2 M: Sıvı/katı: 5)	50
Tablo 4.5. Yüksek sıcaklık-basınç H ₂ SO ₄ liç bakiyesinden, yüksek sıcaklık-basınç NaOH liçi ile kurşun ve çinko ekstraksiyonu (Temas süresi: 60 dk; Sıcaklık: 100°C; Sıvı/Katı:5)	57
Tablo 4.6. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile kurşun liçine ait kinetik model eşitlikleri	66
Tablo 4.7. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri	68
Tablo 4.8. Çinko ekstraksiyon atığından H ₂ SO ₄ ile çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri.....	71
Tablo 4.9. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç H ₂ SO ₄ ile çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri	73
Tablo 4.10. Çinko ekstraksiyon atığından atmosferik basınç FeCl ₃ ile çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri	75
Tablo 4.11. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç FeCl ₃ ile çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri	77
Tablo 4.12. Liç bakiyelerinin TCLP testi sonuçları	93
Tablo 4.13. Liç bakiyelerinin EC/2003/33 testi sonuçları.....	94

1. GİRİŞ

Metal ve alaşımları günümüz teknolojisinin en önemli materyalleri arasında yer almaktadır. Özellikle demir, alüminyum ve bakır en yaygın kullanılan metaller olup, bunları çinko ve kurşun takip etmektedir.

Günümüzde farklı hammaddelerden değişik metalürjik işlemlerle elde edilen metaller için, doğal hammadde kaynaklarının hızla tükendiği görülmektedir. Tıpkı enerji sektöründeki alternatif enerji kaynaklarının belirlenmesi ve kullanılmasında olduğu gibi, metal hammaddeleri için de alternatif kaynakların araştırılması ve bunlardan değerli metallerin kazanılması veya metale ikame edilebilecek özelliklerde yeni malzemelerin geliştirilmesi son zamanlarda üzerinde önemle durulan bir konu haline gelmiştir. Özellikle eski teknolojilerle metallerin üretilmiş olduğu tesislerin cürufları, maden ocağı kalıntıları, uçucu küller ve çeşitli hurdalar gibi katı atıkların alternatif hammadde olarak değerlendirilip değerlendirilemeyeceği konusunda detaylı araştırmalar yapılmaktadır (Xia ve Pickles, 2000; Canpolat, 2006; Ruşen, 2007; Karakaya vd., 2007; Langova ve Matysek, 2010). Yapılan bu araştırmaların bazıları doğrudan atıkların kimyasal karakterizasyonunu içeren çalışmaların, birçoğu bu tür atıklardan istenilen bileşenlerin etkin geri kazanılmasını sağlayacak proseslerin geliştirilmesi üzerinedir. Gerek doğal hammaddelerden ve gerekse de atıklardan metallerin kazanılmasında uygulanan genel yöntemler; hidrometalurjik, pirometalurjik veya her iki prosesi de içeren kombine proseslerdir. Bu proseslerden hangisinin uygulanacağı tamamen kullanılacak hammaddenin özelliğine bağlıdır. Pirometalurjik yöntemler genellikle yüksek tenörlü sülfürlü ve karbonatlı cevherlere uygulanırken, hidrometalurjik yöntemler, düşük tenörlü ve daha çok oksit yapılı cevherlere uygulanmaktadır. Hidrometalurjik proseslerde selektif olarak metal kazanıldığından dolayı çözücü olarak kullanılan reaktifin sarfiyatı daha az olmaktadır. Kullanılan reaktif ise cevherin mineralojik yapısına ve kazanılacak bileşenin özelliğine bağlı olarak bir asit, baz veya tuz çözeltisi olabilmektedir (Şenakay, 1973).

Uçucu küller ve cüruflar genellikle oksidik yapılı olduklarından dolayı, bu tür atıklardan değerli bileşenlerin kazanılmasında daha çok hidrometalurjik yöntemlerin uygulandığı görülmektedir. Hidrometalurjik prosesler istenilen bileşen veya bileşenlerin, bu bileşen/bileşenleri seçici olarak çözen bir ekstraksiyon maddesiyle liçini içerir. Liç işlemleri genellikle atmosferik şartlarda yapılmaktadır. Ancak, atmosferik şartlarda liç

edilmesi zor olan metaller için yüksek sıcaklık-basınç şartlarında da uygulamalar yapılabilmektedir. Bayer prosesi ile alümina üretimi bu tür proseslere en iyi örnektir. Bayer prosesinde cevher 40 atü'ye yakın bir buhar basıncı altında otoklavlarda NaOH ile liç edilmektedir (Önal ve Ateşok 1994). Yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle daha yüksek kütle transferi ve buna bağlı olarak daha yüksek liç verimleri elde edilmektedir. Bu özellik nedeniyle, içerisinde önemli miktarda değerli bileşen içeren ekstraksiyon atıkları, elektririk ark fırın tozları, çelik üretim atıkları gibi atıklardan değerli bileşenlerin kazanılması için de yüksek sıcaklık-basınç liç proseslerinin uygulandığı görülmektedir (Havlik vd., 2004; Huang vd., 2007; Jin vd., 2009; Langova vd., 2010). Tüm bu bilgiler, geri kazanım işlemlerinde uygulanacak proseslerin belirlenmesinde atıkların bileşenlerinin türü, kimyasal formu ve miktarının önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Prosesin yaygınlığı, oluşan cüruf miktarı ve değerli metal içeriğine bağlı olarak, hidrometalurjik çinko üretim atıkları da değerli metallerin farklı yöntemlerle kazanılması bakımından üzerinde önemle durulması gereken bir araştırma konusudur. Hidrometalurjik çinko üretim prosesinde hammaddeden önce ZnO'ca zengin kalsin adı verilen konsantre elde edilir ve daha sonra kalsinin içerdiği çinko sıcak sülfürik asit çözeltisiyle liç edilir. Liç işlemi sonrasında karışım döner filtrede süzülerek çinko ile doymuş liç çözeltisi, çözünmeyen bileşenleri içeren katı kısımdan ayrılır. Çözelti saflaştırılarak elektrolize tabi tutulur ve çinko kazanılır (Addemir vd., 1995). Kullanılan hammaddenin bileşimine bağlı olarak açığa çıkan liç artığı ise katı kısımlar başta kurşun olmak üzere, kazanılamayan çinko, mangan, kadmiyum, titan, gümüş ve altın gibi değerli bileşenleri içerebilmektedir. Bazı çinko üretim tesislerinde liç artıkları içermiş olduğu bu metalik bileşenlerin geri kazanılabilmesi amacıyla fabrika arazisinde stoklanmışır. Ülkemizde bunun en beylik örneği Kayseri yakınlarında kurulu olan eski ÇİNKUR tesisleridir. Üretim yaptığı dönemlerde hammaddenin içermiş olduğu kurşunun kazanılabilme ihtimali göz önüne alınmış ve yaklaşık 1.100.000 ton gibi son derece önemli bir miktar fabrika sahasında stoklanmışır. XRD ile yapılan incelemelerde, atığın en önemli ana bileşeni olan kurşunun liç reaktifi olarak sülfürik asit kullanılması nedeniyle büyük oranda PbSO₄ formunda olduğu, çinkonun ise önemli ölçüde çinko ferrit yapısında (ZnO.Fe₂O₃) olduğu tespit edilmiştir (Nakamura vd., 1995; Özverdi ve Erdem, 2010). Bu artıklar, içermiş oldukları toksik metallerden dolayı kirlilik potansiyelleri yüksek olup, gelişigüzel çevreye atılmaları da büyük sakıncalar doğurmaktadır (Özverdi ve Erdem, 2010; Altundoğan vd., 1998). Bu nedenle söz konusu artıkların değerlendirilmesi ekonomik açıdan olduğu gibi çevresel açıdan da büyük önem arz etmektedir.

Yapılan çalışmalarda atığın % 11-13 arasında çinko ile % 15-17 arasında kurşun içerdiği tespit edilmiştir (Altundoğan vd. 1998; Sunkar, 2005; Ruşen 2007; Özverdi ve Erdem, 2010; Yurten, 2011). Pirometalurjik üretim yöntemleriyle kurşunun kazanılması halinde, maliyetlerin oldukça yüksek olduğu ve önemli miktarlarda hava kirlenmesine neden oldukları belirlenmiş ve bu nedenle hiç denenmemiştir. Ancak, tamamıyla atmosferik basınçlarda yapılan bazı araştırmalarda kurşun ve çinkoyu kazanmak amacıyla kavurma ve liç işlemlerinden oluşan kombine sistemler, bazı araştırmalarda ise doğrudan liç prosesleri denenmiştir (Rabah, 1998; Turan vd., 2004) . Literatürde, atmosferik basınçlarda yapılan hidrometalurjik yöntemlerle değerli metallerin kazanılması için, sodyum hidroksit (Xia ve Pickles, 1999a; Xia ve Pickles, 1999b; Xia ve Pickles, 2000; Youcai ve Stanforth, 2000a; Youcai ve Stanforth, 2000b; Nagib ve Inoue, 2000), nitrik asit (Abdel Basir ve Rabah, 1999; Altundoğan vd., 2002; Zarate-Gutierrez vd., 2010), sülfürik asit (Zeydabadi vd., 1997; Huang vd., 2007; Karakaya vd., 2007; Ruşen vd., 2008; Kul ve Topkaya, 2008; Li vd., 2010; Nagib ve Inoue, 2000; Abdel Basir ve Rabah, 1999), hidroklorik asit (Nagib ve Inoue, 2000; Abdel Basir ve Rabah, 1999), asetik asit (Nagib ve Inoue, 2000), sodyum klorür (Turan vd., 2004; Raghavan vd., 1998; Raghavan vd., 2000; Andrews vd., 2000; Guo vd., 2010), demir (III) klorür (Andrews vd., 2000; Kahraman, 1980; Leclerc vd., 2002) ve amonyaklı amonyum sülfat çözeltisinin (Schwartz ve Etsell, 1998) liç reaktifi olarak denendiği belirlenmiştir. Bu araştırmalara göre; çinko ve kurşunun kayda değer oranlarda kazanılabildiği liç proseslerinin genellikle NaCl'ün kullanılmış olduğu prosesler olduğu görülmektedir (Turan vd., 2004; Raghavan vd., 1998; Raghavan vd., 2000; Andrews vd., 2000). Bu proseslerde yüksek liç verimleri elde edilebilmesine rağmen, kullanılan liç çözeltisinden gelen klorür iyonlarının elektrolizde problemlere neden olması nedeniyle prosesin uygulanabilir olmadığı ifade edilmektedir (Addemir vd., 1995).

Yapılan bu tez çalışmasında ise; çinko ekstraksiyon atığından şu ana kadar denenmemiş olan yüksek sıcaklık-basınç NaOH, H₂SO₄ ve FeCl₃.6H₂O liçi ile çinko ve kurşunun ekstraksiyonu üzerine; sıcaklık, liç reaktifi türü ve derişimi, temas süresi ve basınç gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar heterojen tepkime kinetiğine uygulanarak liç mekanizması hakkında değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca, her bir liç işlemi sonrasında geriye kalan liç bakiyeleri kimyasal ve mineralojik olarak analiz edilirken, liç çözeltilerindeki kurşunun farklı yapılarda çöktürülerek geri kazanılması için de CO₂ ve Na₂S ile çöktürme testleri uygulanmıştır.

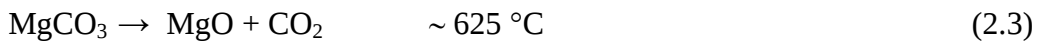
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Çinko Üretimi ve Çinko Ekstraksiyon Atığının Oluşumu

Çinko üretiminde, oksitlenmiş çinko ve elektroliz artıklarına ilaveten, kurşun izabesinden elde edilen çinkolu cürufklar, çinko izabesinden gelen retort artıkları ve baca tozları gibi büyük miktarlardaki izabehane yan ürünlerinden çinkonun kazanımı için bazı işlemlere tabi tutulmaları gerekir.

Oksitli, karbonatlı cevherlere 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 cürufkları, arsenikli ve antimonlu altın cevherleri Waelz fırınında başarıyla işlenebilir.

Waelz fırınına verilen şarjlardaki çinko miktarı %8-35 arasında değişmektedir. Karbonatlı cevherlerde, sıcaklığın etkisiyle aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir, çinko karbonatın parçalanması yaklaşık 450°C’de olmaktadır.



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 eder.



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

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.

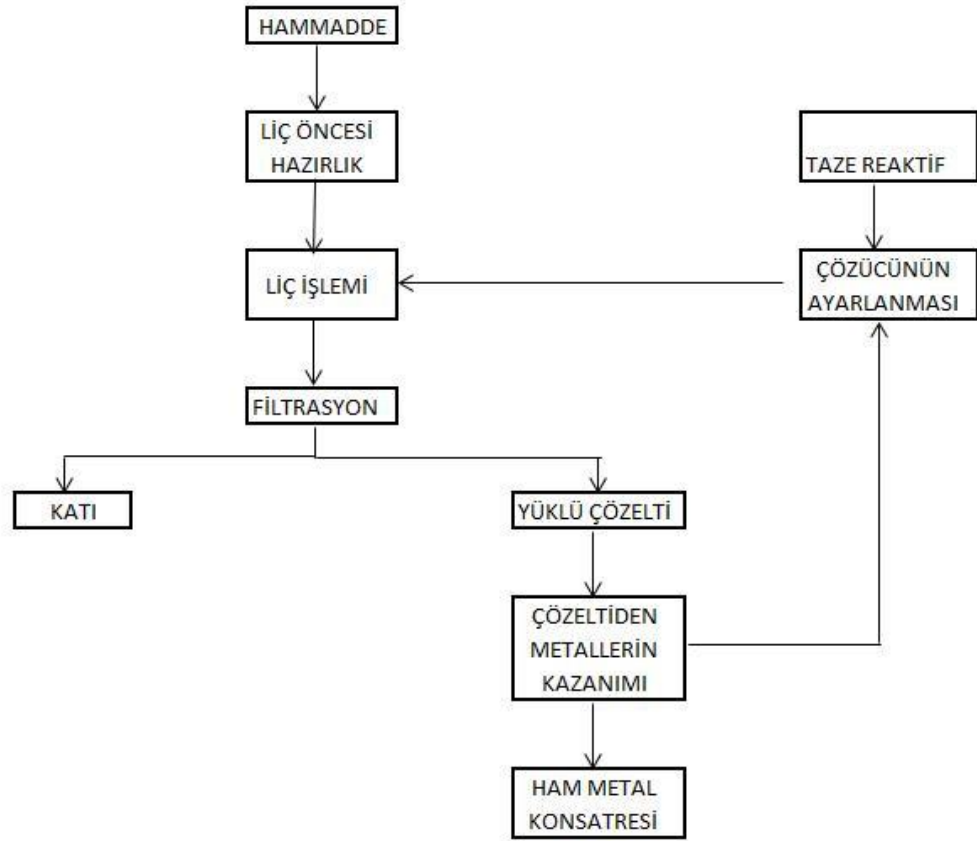


Şüphesiz liç sırasında kullanılan kalsinenin özelliklerine bağlı olarak liç çözeltisine başta demir, kobalt, nikel, kadmiyum, kurşun olmak üzere safsızlık oluşturan metallerin geçmesi söz konusudur. Bu safsızlıklar daha sonra uygulanacak olan elektroliz işleminde probleme neden olduğundan uygulanan arıtım prosesleriyle giderilirler. Bunun için genellikle demirin giderilmesi amacıyla liç işleminin, kademeli ve artan pH'daki çözeltiyle gerçekleştirilerek, bu metallerin hidrolize uğraması temin edilir. Liç işlemi sonrasında liç kalıntısı, döner filtrelerden süzülme suretiyle liç çözeltisinden ayrılır. Geriye yüksek konsantrasyonlu çinko liç çözeltisi ile, başta kurşun olmak üzere asitte çözünmeyen bileşenlerce zengin bir döner filtre keki kalır. Çözeltide safsızlık oluşturan diğer metaller için ise genellikle sementasyon teknikleriyle çöktürülme 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.

2.2. Hidrometalurji

Hidrometalurjik prosesinin genel akım şeması Şekil 2.1 de verilmiştir. Şekil 2.1. deki akım şemasından da görüleceği gibi hidrometalurjik işlemleri 3 ana gruba ayırmak mümkündür:



Şekil 2.1. Liç işlemlerinin genel akım şeması

- Liç öncesi hazırlık işlemleri
- Liç işlemi
- Çözeltiden metallerin kazanılması

2.2.1. Liç Öncesi Hazırlık İşlemleri

Liç işleminde değerli metallerin yüksek bir verimle çözeltiye alınabilmesi için değerli metalin yüzeyinin çözücü ile temas etmesi gerekmektedir. Bunu sağlayabilmek için cevherde boyut küçültme, boyutuna göre sınıflandırma, fiziksel ya da fiziko-kimyasal zenginleştirme ve ısıtma işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılacak ön hazırlık işlemleri genellikle cevherin tenörüne ve de uygulanan yöntemin maliyetine uygun olarak seçilmektedir.

Yapılan bu ön hazırlık işlemleri değerli metallerin ekonomik ve verimli bir şekilde çözeltiye alınmasının yanı sıra liç işlemi sonrasında uygulanacak olan metal kazanımı için önemli sorunlar çıkaracak olan bazı safsızlıkların çözeltiye geçmesini de azaltmaktadır.

Cevher içerisindeki değerli metaller kimyasal yapısından dolayı çözelti ortamına geçmeye direnç gösterebilmektedir. Değerli metallerin kimyasal yapısına bağlı olarak liç öncesi hazırlıklardan olan ısıtma işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılacak çözücüye ve amaca bağlı olarak cevher oksitleyici, indirgeyici, sülfatlaştırıcı ve klorürleştirici kavurmaya tabi tutularak, istenilen bileşenlerin çözünür hale gelmesi sağlanmaktadır.

Oksitleyici kavurma, cevherin oksitleyici hava ortamı içerisinde yüksek sıcaklığa ısıtılmasıdır. Sülfür minerali içeren bir cevher, oksitleyici ortamda ısıtıldığında metal sülfürler metal oksitlere dönüşür ve kükürt kısmen giderilir.

Bu işlem, aynı zamanda cevherdeki zararlı safsızlıkların ortadan kaldırılmasına da katkıda bulunmaktadır. Liç uygulamalarında daha çok oksitleyici kavurma tercih edilmesine karşın yapılacak kavurmanın cinsini çözünmeye tabi tutulacak kıymetli minerallerin kimyasal yapısı ve daha sonra uygulanacak çözündürme metodu (asit, bazik liç) tayin etmektedir. Kavurma genellikle 400-1000 °C sıcaklıkları arasında yapılmaktadır.

Turan vd'nin yaptığı bir araştırmada ÇİN-KUR tesisi atıkları sülfürik asit ile sülfatlaştırıcı bir kavurmaya tabi tutulmuştur. Burada kavurmanın amacı su liçinde kurşun sülfatın çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı selektif bir liç gerçekleştirerek ekonomik ve verimli bir metal kazanımı elde etmektir (Turan vd., 2004).

Liçde kavurmanın önemine uranyum ve As, Sb içeren altın cevherlerinden örnek verilebilir. Kanada'da işletilen ve Pichblend içeren uranyum cevheri, aynı zamanda Ag, As, Sb ve S içermektedir. Bu elementler uranyumun çözeltiye alınmasında ve çözeltiden çöktürülmesinde büyük zorluklar çıkarmaktadır. Bu zorluklar ancak cevherin NaCl ile 800 °C sıcaklıkta kavurulmasıyla aşılmaktadır. Tuz ile kavurma sonucu gümüş, çözünmeyen

AgCl haline dönüşmekte; bu sırada As, Sb ve S ise uçucu klorürler halinde cevherden uzaklaşmaktadır. Kanada'da Gaint Yelowknife Mines LTD tarafından işletilen cevherde altın; pirit, arseno pirit, stibnit ve sülfü tuzlarına bağlı bulunmaktadır. Yüksek bir liç verimi sağlayabilmek için flotasyon yöntemi ile konsantre edilen sülfürlü mineraller, akışkan bir yatakta kavurmaya tabi tutularak, altının serbest hale gelmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, As, Sb ve S'ün siyanürasyona olan zararları da büyük oranda yok edilmektedir (Önal ve Ateşok, 1994).

Liç öncesi kavurmanın avantajları yanında çok önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle kavurma sırasında açığa çıkan zehirli gazlar çevre ve insan sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bundan dolayı kavurmanın kullanım alanları günümüzde sınırlanmaya başlanmıştır. Kavurma yerine basınç altında liç işlemleri endüstrilerde yerini almaya başlamıştır.

Yapılan bu kimyasal işlemlerin yanında boyut küçültme gibi ön hazırlık işlemleri de yapılmaktadır. Burada esas amaç cevherin yüzey alanını arttırıp çözücünün daha kolay temasını sağlayarak değerli metallerin en yüksek verimle kazanılmasını sağlamaktır. Boyut küçültme derecesi cevherin cinsine, değerli metal içeriğine, seçilen liç yöntemine ve liç sonrası işlemlere bağlıdır.

Yapılan bu işlemlerin yanında zenginleştirme işlemleri olan, gravimetrik, elektromanyetik, tane boyutu ve flotasyon gibi işlemler gerçekleştirilmektedir. Bu işlemlerde amaç ise kullanılan reaktifin miktarını azaltmak ve işlenen materyalin miktarını azaltarak işletmenin boyutunun küçültmektir (Önal ve Ateşok, 1994).

2.2.2. Liç İşlemi

Liç işlemi, mümkün olduğu kadar cevherdeki değerli metallerin en yüksek oranda çözeltiye alınmasıdır. İstenilen metaller çözeltiye geçerken safsızlıkların çözelti ortamına geçmemesi istenmektedir. Safsızlıkların çözelti ortamına geçmesi hem yüksek oranda çözücü sarfiyatı hem de liç sonrası çözültiden değerli metalin kazanımında önemli sorunların çıkmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı değerli metalin seçici olarak çözeltiye geçmesi için uygun çözücü seçilir. Seçilecek reaktif çözücü özelliklerinin amaca uygun olması, her zaman kolaylıkla temin edilebilmesi, fiyatının ucuz olması istenmektedir.

Örneğin Seydişehir alüminyum tesislerinde boksit cevheri NaOH ile basınç altında liç edilerek, bazik liç yapılmaktadır. Kayseri-ÇİNKUR tesislerinde ise karbonatlı çinko cevheri işlenmektedir. Çinko cevheri, öncelikle Waelz prosesi ile ısıtılma tabii tutulmakta, bir nevi zenginleştirilmekte; daha sonraki aşamada elde edilen Waelz oksidi H_2SO_4 ile liç edilmektedir. ÇİNKUR tesislerinde yapılan liç işlemi de asit liçi olmaktadır. Azurit ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$), malakit ($Cu_2(OH)_2CO_3$) ve kuprit (Cu_2O) gibi bakır oksit minerallerinin liçinde H_2SO_4 , kalkozin (Cu_2S) ve kovellin'in (CuS) liçinde de $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisi kullanılmaktadır. Uranyum cevherinin liçinde kullanılacak çözeltinin çeşidinde uranyum minerali ile gangin cinsi önemli rol oynamaktadır. Eğer gang mineralleri çoğunlukla kuvars ise H_2SO_4 ile liç uygulanmakta; eğer gang karbonatlı minerallerden oluşuyorsa cevhere Na_2CO_3 ile liç uygulanmaktadır (Önal ve Ateşok, 1994).

2.3. Liç İşlemi Reaksiyon Türleri

2.3.1. Su Liçi

Su ile liç işleminde, bileşiklerin sulu ortamda çözünürlük farklarından yararlanılır. Sulu ortamda çözünebilen bileşik çözeltiye alınarak değerli metal kazanılmış olur. Yüklü çözelti ile çözünmeyen kısım filtre edilerek ayrılır. Bu yöntemde, bileşiklerin çözünürlüklerinin sıcaklık ile değişimlerinden de yararlanılır. Bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi, çözünme entalpilerine bağlı olup, genel olarak hidratize olabilen bileşiklerin çözünürlüğü, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlüklerinden daha büyüktür. Sıcaklık artışı ile hidratize olan bileşiklerin çözünürlüğü artarken, hidratize olmayan bileşiklerin çözünürlükleri azalmaktadır (Ercenk, 2008).

Bu işlemde genellikle bir kavurma daha sonrasında ise su liçi gerçekleştirilmektedir. Su liçi sonrasında kalan bakiyede zenginleşen diğer değerli metallerin kazanılma yoluna gidilmiştir. Turan vd.'nin yaptığı çalışmada öncelikle bir sülfürik asit kavurması daha sonrasında ise su liçi ile çinko kazanılmıştır. Geriye kalan bakiyede zenginleşen kurşunu kazanmak için sodyum klorür liçi gerçekleştirilmiştir (Turan vd., 2004). Canpolat'ın yaptığı çalışmada ise bir kavurma ve ardından su liçi ile bakır kazanımı gerçekleştirilmiştir (Canpolat, 2006).

2.3.2. Kompleks İyon Oluşturarak Liç

Bu yöntemde metallerin kompleks halindeki iyonlarının diğer bileşiklerinin çözünürlüklerinden daha fazla olmasından yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir kompleksleştirici olarak klorür, siyanür, rodanür, tiyosülfat, karbonat, amonyak ve suda çok çözünen bazı organik maddeler kullanılır. Çözünen metal miktarı, kompleksleştirici derişimine ve kompleksin ayrışma sabitine bağlıdır (Özacar, 1995).

2.3.3. Yükseltgenme ve İndirgenme ile Çözündürme

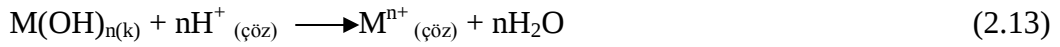
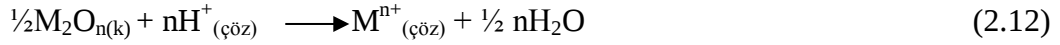
Metal bileşiklerinin çözünürlüğünün, metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişmesinden yararlanır. Doğal mineraldeki metal bileşen, uygun bir indirgen veya yükseltgen madde ile ortamda daha fazla çözünen yükseltgenme basamağına indirgenir veya yükseltgenir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonunu takiben, çözünme olayı gerçekleşir. Metalin çözünürlleştirilmesi indirgen veya yükseltgen maddenin potansiyeline ve derişimine bağlıdır. Çinko sülfürün asit çözeltisinde, bakır sülfürün amonyak çözeltisinde, altın cevherinin siyanür çözeltisinde çözündürülmesi bu tür işlemlerdir. (Ercenk, 2008)

2.3.4. Katyon Değistirerek Çözündürme

Alkali metal bileşikleri çok çözünen bileşiklerdendir. Doğal minerallerde çözünmeyen bileşikleri halinde bulunan grupların katyonları, alkali metal katyonları ile değistirilerek çözünebilen bileşiklerine dönüştürülür. Doğal minerallerdeki katyonun da çözünmeyen bileşik haline dönüştürülmesi sağlanır. Bu liç işleminde yaygın olarak alkali metal karbonatları ve sülfatları kullanılır (Özacar, 1995).

2.3.5. Oksit ve Hidroksitlerin Çözündürülmesi

Suda az çözünen veya çözünmeyen oksit veya hidroksitlerin asidik veya bazik çözeltelerde liç yöntemi uygulanarak çözündürülmesi, yaygın olarak uygulanan işlemlerdir. Oksit veya hidroksitlerin asitli ortamda çözünmeleri, aşağıda verilen reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



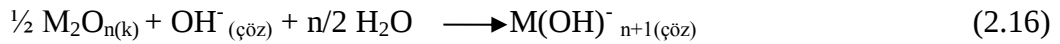
Çözünme reaksiyonuna ait denge sabiti;

$$K = [M^{n+}] / [H^+]^n \quad (2.14)$$

olup çözünen metal miktarı;

$$\log [M^{n+}] = \log K - n \text{ pH} \quad (2.15)$$

Denklemleri gereği ortamın pH'ına bağlıdır. Oksit ve hidroksitlerin bazik ortamda çözünmeleri de aşağıdaki reaksiyon denklemlerine göre gerçekleşir.



$$K = [M(OH)^+_{(n+1)}] / [OH^-] \quad (2.18)$$

olup çözünen metal miktarı,

$$\log [M(OH)^-_{n+1}] = \log K - pOH \quad (2.19)$$

$$\log [M(OH)^-_{n+1}] = \log K - 14 + pH \quad (2.20)$$

Denklemleri gereği liç işlemi ortamın pH'sına bağlıdır. Denklemlerde de görüldüğü gibi çözüldürme, ortamın pH değerinin artışı ile; metal katyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerinin çözünürlüğü azalırken, anyon oluşturarak çözünen oksit ve hidroksitlerin çözünürlüğü artmaktadır. (Ercenk, 2008; Özacar, 1995)

2.4. Liç Çözeltisi Temas Şekilleri

Endüstride uygulanan liç yöntemleri liç çözeltisi ile malzemenin temas ettirilme şekline göre değişmektedir. Buna bağlı olarak da liç yöntemleri;

- Yerinde liç
- Yığın liçi
- Süzülme liçi
- Karıştırma liçi

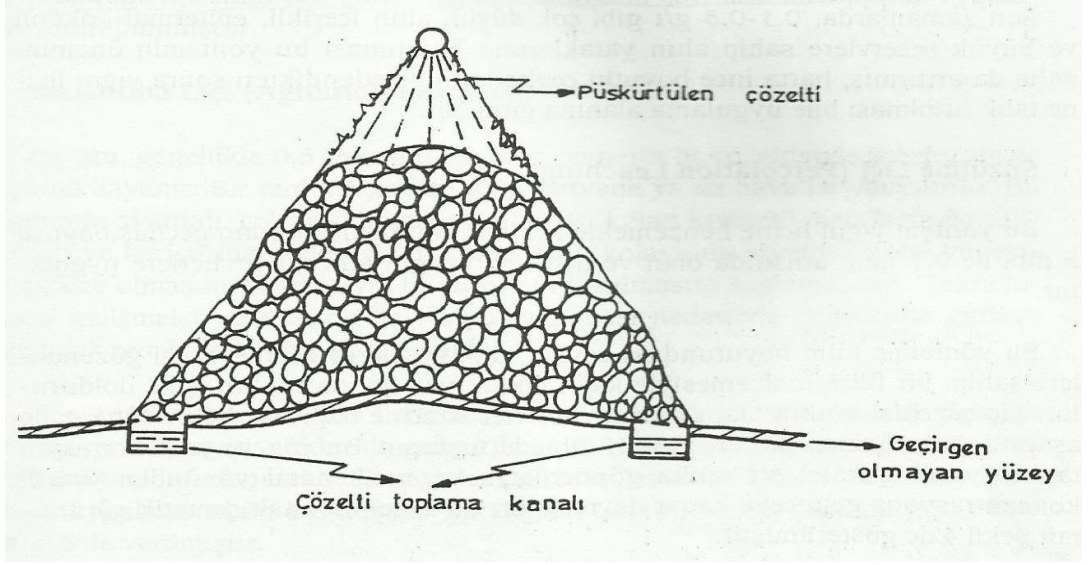
şeklinde adlandırılmaktadır.

2.4.1. Yerinde Liç

Yerinde liç işlemi düşük tenörlü cevherlere uygulanmaktadır. Burada çözücü yatağa pompalanıp değerli metaller çözeltiye alınır. Daha sonra bu çözelti pompalar yardımıyla çekilmektedir. Yöntemde bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Cevher yatağı geçirimsiz bir tabaka ile çevrili olmalıdır. Aksi taktirde çözücü yatağı geçerek hem çevre kirliliğine hem de çözücü kaybına neden olabilir. Diğer bir sorun ise cevher içerisinden çözeltilenin uygun bir şekilde geçmesi gerekmektedir. Çözeltilenin cevher içerisinden istenilen şekilde geçmemesi durumunda verim düşecek ve maliyet artacaktır.

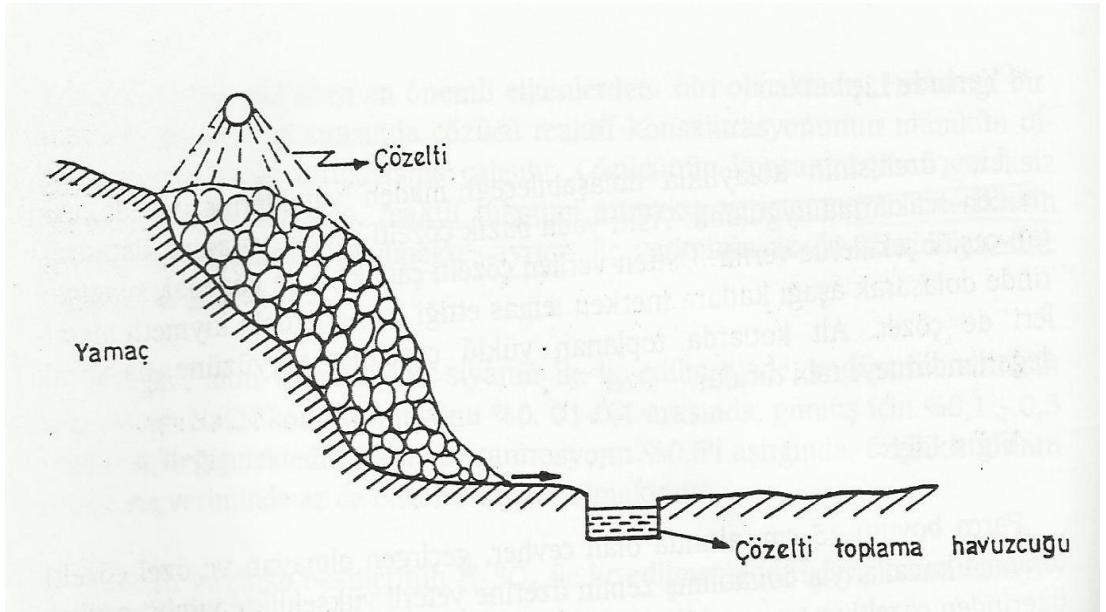
2.4.2. Yığın Liçi

Yığın liçinde cevher öncelikle geçirgen olmayan ve toplama kanallarıyla donatılmış bir zemine yeterli yükseklikte yığılır, cevher üzerine çözelti yağmur şeklinde püskürtülür. Çözelti taneler arasındaki gözeneklerden süzülerek geçerken değerli metaller çözeltiye alınmış olur. Bu işlem sırasında cevherin tane boyutu en önemli parametredir. Ayrıca cevher üzerine püskürtülen çözelti değerli metal ile yeterince etkileşmeli ve değerli metali çözeltiye alarak geçmelidir. Yüklü çözelti, toplama kanalları vasıtasıyla dışarıya aktarılır. Eğer çözelti istenilen konsantrasyona ulaşmamışsa çözelti devredilerek yığın üzerine yeniden gönderilir. Yığın liçi düz bir zeminde yapıldığı gibi geçirgen olmayan eğimli bir yamaç üzerine yığılan yığın üzerinde de yapılabilmektedir. İki tür yığın liçinin şematik görünümü Şekil 2.2 ve 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.2. Düz bir zemin üzerinde yapılan yığın liçinin enine kesit (Önal ve Ateşok, 1994)

Yığın liçi daha çok düşük tenörlü ve diğer yöntemlerle değerlendirilmesi ekonomik olmayan, aynı zamanda çözeltinin kolaylıkla süzulebileceği cevherlere uygulanır. Günümüzde yığın liçi daha çok bakır, uranyum ve altın cevherlerine uygulanmaktadır. Son zamanlarda, 0.1-0.5 g/t gibi çok düşük altın içerikli, epitermal kökenli ve büyük rezervlere sahip altın yataklarının bulunması bu yöntemin önemini daha da arttırmış, hatta inç boyutlu cevherlerin peletlendikten sonra yığın liçine tabi tutulması bile uygulama alanına girmiştir (Önal ve Ateşok, 1994).



Şekil 2.3. Bir yamaç üzerinde yapılan yığın liçinin şematik görünümü (Önal ve Ateşok, 1994)

2.4.3. Süzülme Liçi veya Tank Liçi

Süzme veya tank liçi genellikle düşük tenörlü orta büyüklükteki cevherlere uygulanır. Bu işlem homojen tane boyutunda geçirgen ve gözenekli yapıdaki cevherlere uygundur. Bir araya geldiğinde geçirimsiz bir yapı oluşturan malzemeler için ise uygun değildir. Çözücü cevheri tamamen kaplayacak şekilde tanka pompalanır. Sonra yüklü çözelti tankın altındaki süzgeçten süzülerek ayrılır. Çözelti içerisindeki konsantrasyon yetersiz görülür ise çıkan süzülen çözelti tekrardan cevherle muamele edilerek çözelti konsantrasyonu arttırılabilir. Süzme liç işlemi, tank serileriyle zıt akım yöntemiyle de gerçekleştirilebilir.

2.4.4. Karıştırma Liçi

Bu işlem genellikle 0.5 mm tane boyutundan küçük tanelere uygulanır. Yeterli tane boyutuna kadar küçültülmüş cevher % 40-70 katı içerecek çözeltilerle yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulur. Karıştırma mekanik, pönomatik veya mekanik-pönomatik olmak üzere üç şekilde gerçekleştirilebilir. Zor çözünen değerli metallerin kazanımı sırasında genellikle basınç liçi kullanılmaktadır.

2.5. Liç İşlemine Etki Eden Faktörler

Liç işlemi sırasında kıymetli metal ya da elementlerin çözeltiliye alınmasında çeşitli etkenler rol oynamaktadır. Bu etkenlerin belli başlı olanları aşağıda belirtilmiştir.

- Çözelti üzerindeki basınç
- Pülp sıcaklığı
- Çözücünün konsantrasyonu
- Liç süresi
- Pülpte katı oranı

2.5.1. Çözelti Üzerindeki Basınç ve Pülp Sıcaklığı

Liç işleminin ekonomik olması açısından açık hava basıncında ve oda sıcaklığında yapılması tercih edilmektedir. Basınç altında yapılan liç çalışmalarında hem yüksek sıcaklıklara çıkıldığından hem de reaktör tasarımıyla kaynaklanan ek maliyetler olmaktadır. Fakat normal koşullarda liç edilmesi bir hayli zor olan kıymetli metallerin liçi basınç ve sıcaklık artırmak suretiyle olmaktadır. Örneğin, Bayer prosesiyle alümina üretiminde liç işlemi 39 bara yakın buhar basıncında gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, sülfürlü Cu-Co-Ni konsantrelerinden bu metallerin kazanılması için de konsantr otoklavlarda 8-9 atmosfer basınç altında ve 78-92 °C pülp sıcaklığında amonyaklı (NH₃) çözeltiyle liç edilmektedir.

Basınç ve pülp sıcaklığının artırılması çözünmeyi hızlandırdığı gibi reaktif sarfiyatlarını fazlaştırmakta ve istenmeyen bazı bileşiklerin de çözünmesine neden olabilmektedir. Bu nedenden dolayı, liç süresince basınç ya da sıcaklığın optimal düzeyde tutulması gerekmektedir (Önal ve Ateşok, 1994).

2.5.2. Çözücünün Konsantrasyonu

Liç işleminde kullanılacak olan çözücünün konsantrasyonu liç veriminde en etkili parametredir. Değerli bir metalin liç işlemi sırasında çözücü konsantrasyonunun mümkün olduğunca düşük tutulması gerekmektedir. Gerektiğinden fazla kullanılan çözücü cevher içerisindeki safsızlıkların da çözünmesine sebep olacağından liç çözeltisinden metalin geri kazanımını zorlaştıracaktır. İşletmelerde, en yüksek gideri oluşturan reaktifin fazla kullanımı maliyet açısından da önemli sorunlara yol açmaktadır. Örneğin, altın ve gümüşün siyanür ile liç edilmesinde, endüstride altın için uygulanan NaCN konsantrasyonu % 0.01-0.1 arasında gümüş için % 0.1-0.5 arasında değişmektedir. NaCl konsantrasyonu % 0.5'i aştığında, özellikle altının çözünme veriminde az da olsa bir düşme olmaktadır. Bakırın ve çinko oksitlerinin H₂SO₄ ile liç edilmesinde H₂SO₄ konsantrasyonu % 10'u aşmamaktadır (Önal ve Ateşok, 1994).

2.5.3. Liç Süresi

Liç süresi, reaktif ile değerli metal ya da element arasında oluşan kimyasal reaksiyonun hızına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca liç süresinin uygulanış şekli malzemenin boyut dağılımını da etkilemektedir. Temas süresinin optimum düzeyde tutulması istenmektedir.

Temas süresinin kurşun ve çinkonun liç verimi üzerine etkisine bakıldığında artan süre ile liç veriminin arttığı fakat 60 dk sonunda liç çözeltisinde kurşunun hızlı bir şekilde kristalize olduğu ve kazanımın nispeten düştüğü rapor edilmiştir (Sönmez ve Kumar, 2009a).

Altının siyanür ile liçi 16-24 saat, gümüşün siyanür ile liçi 24-90 saat, soğuk ve seyreltik H_2SO_4 çözeltisi ile uranyum liçi ise 8-16 saat sürmektedir.(Önal ve Ateşok, 1994)

2.5.4. Katı/Sıvı Oranı

Karıştırmalı liç işlemi, katı/sıvı oranı, katı madde türü, beslenen tanecik boyutu, prosesin özellikleri gibi faktörlerle, çözeltideki çözücü sıvı miktarı, çözeltiye alınmak istenen çözünen bileşen miktarı gibi faktörler arasındaki ilişkiye bağlıdır. Katı/sıvı karışımının viskozitesi bazı durumlarda önemlidir. Katı maddenin büyük bir kısmının asidik veya bazik çözeltiye alınması ve oksijen gibi gazların liç karışımı içinde çözünmesi istendiği durumlarda yüksek vizkozite istenmez (Ercenk, 2008).

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında katı / sıvı oranının genellikle 1/5 seçildiği görülmektedir (Canpolat, 2006; Karakaya vd., 2007; Ruşen vd., 2008; Turan vd., 2004; He, 2010; Sönmez ve Kumar, 2009a).

2.5.5. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızı difüzyon kontrollü reaksiyonlarda etkin bir parametre olarak görülmektedir. Karıştırma hızındaki artış, difüzyon sınır tabakası kalınlığını azaltarak çözeltinin taneciklere daha iyi difüzlenmesini sağlar ve etkin bir liç işlemi gerçekleşir.

2.5.6. Tanecik Boyutunun Etkisi

Tanecik boyutu, liç hızı ve süresini etkileyen en önemli faktördür. Tanecik boyutu ne kadar küçülürse yüzey alanı o kadar artacağından dolayı genellikle ince öğütme liç verimini artırır. Öğütme maliyeti artacağından ekonomik bir öğütme gereklidir. Değerli metal cevher içerisinde homojen bir şekilde dağılmış durumdaysa ve çözücü cevher içerisine girebiliyorsa cevher öğütülmeyip sadece parçalanır.

2.6. Değerli Metallerin Çözeltiden Kazanılması

Malzemenin liç çözeltisi ile muamele edilmesi sonucu çözeltiye geçen değerli bileşenlerin kazanılmasında iki aşamalı işlem uygulanır.

- Katı-sıvı ayırması
- Berraklaştırılmış çözeltiden istenilen bileşenlerin kazanılması

2.6.1. Katı Sıvı Ayırımı

Liç çözeltisinin cevher ile teması sonucu çözünmeyen katı kısmı ayırmak için koyulaştırma, yıkama, filtreleme ve berraklaştırma işlemleri yapılmaktadır. Yığın liçi ve süzme liçinde katı tanecikler arasından süzülerek geçen liç çözeltisi katı sıvı ayırımına hemen hemen hiç gerek olmadan çıkmaktadır. Yalnızca berraklaştırma işlemi yeterli olmaktadır. Karıştırmalı liç ise tanecik boyutu ince olduğundan dolayı katı-sıvı ayırımı yapılması gerekir. Katı-sıvı ayırımı koyulaştırıcı veya filtreler ile yapılmaktadır. Yüklü liç çözeltisinden ayrılan katı, liç çözeltisinden arındırmak amacıyla yıkanır. Katı-sıvı ayırımı için değişik şekillerde tasarlanmış koyulaştırıcı ve filtreler bulunmaktadır. Endüstriyel uygulamalara bakıldığında en çok koyulaştırıcılar ile uygulanan ters akımlı dekantasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde katılar bir tarafa giderken sıvılar ters yönde hareket eder ve yüklü çözelti, pülpün beslendiği birinci tanka taşar; katılar ise en son tankın altından alınır. Koyulaştırıcılarda yapılan katı-sıvı ayırımından elde edilen katı % 40-50 arasında sıvı içerir ve genellikle bu katı malzeme filtre edilerek daha da susuzlaştırılır (Önal ve Ateşok, 1994).

2.6.2. Berraklaştırılmış Çözeltilerden Değerlerin Kazanımı

Katı sıvı ayırımından elde edilen yüklü çözelti berraklaştırıldıktan sonra çözeltideki metaller kazanılır. Değerli metaller kazanılırken yüklü çözeltideki konsantrasyonu düşük ise iyon değiştirme veya solvent ekstraksiyon yöntemleri uygulanır. Bu yöntemlerin prensipleri birbirine benzerdir. Yüklü çözeltideki kıymetli metal iyonları ile organik bir fazdaki iyonların yer değiştirme esasına dayanır. Bu yöntemde öncelikle organik iyon değiştirici ile yüklü çözelti temas ettirilir ve kıymetli iyonların organik faza alınması sağlanır. Bu işleme yükleme adı verilmektedir. Yeterince yüklenen organik faz kuvvetli asit veya baz çözeltisi ile temas ettirilerek organik fazdaki iyonlar tekrar çözelti ortamına alınmış olur. Bu işleme iyon değiştirmede boşaltma, organik çözündürmede sıyırma adı verilmektedir. İki aşamada yapılan sıyırma ve yükleme işlemlerinden sonra sulu çözeltideki kıymetli iyonların konsantrasyonları artırılmış olur.

İyon değiştirme yönteminde katı halde organik reçineler kullanılmakta ve piyasada çeşitli adlar altında satılmaktadır. İyon değiştirme yöntemin endüstriyel uygulanmasında, yüklü çözelti içinde reçine bulunan sabit bir kolondan geçirildiği gibi, içine reçine doldurulmuş gibi elekli bir kutunun pülp içinde hareket ettirilmesiyle yükleme işlemi sağlanmaktadır (Önal ve Ateşok, 1994).

İstenilen konsantrasyona gelmiş olan yüklü çözeltiden metallerin kazanımı metal veya metal oksit şeklinde çöktürülmesiyle gerçekleştirilir. Çöktürme işlemi kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Kimyasal çöktürme, çözeltinin pH'sını ayarlamak suretiyle ya da bazı kimyasal reaktif ilavesiyle metal oksit hidroksit veya tuzlar halinde çöktürülerek yapılır.

Elektrokimyasal çöktürmede ise, metal iyonlarının elektron alarak metale dönüştürülmesi ile sağlanır. Bu çöktürme sementasyon ve elektroliz yoluyla sağlanır. Sementasyonda yüklü olan çözeltiye elektrokimyasal yönden daha aktif bir metal iyonu ilave ederek kıymetli metal iyonlarının elektron alması sağlanır ve metale indirgenir. Tablo 2.1'de bazı metallerin aktiflik sırası verilmiştir. Burada aktiflik sırası soldan sağa doğru artmaktadır ve her bir metal, kendinden önceki metal tarafından çöktürülebilir. Örneğin; altının siyanür çözeltisinden kazanımı için çinko tozu kullanılarak çöktürme uygulanabilir.

Tablo 2.1. Bazı elementlerin elektrokimyasal yönden aktiflik sırası

K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Au
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

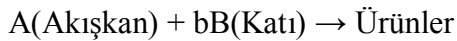
Güresin ve Topkaya'nın yaptığı çinko kazanımı çalışmasında, Cd, Cu, Ni gibi bileşenleri çözeltiden ayırmak amacıyla çinko tozuyla sementasyon işlemi uygulanmıştır. Çöktürme sonucu elde edilen temiz çözeltiyi de elektroliz işlemine tabi tutmuşlar ve daha saf bir çinko elde etmişlerdir (Güresin ve Topkaya, 1994).

Elektroliz işleminde, belirli bir akım uygulanarak çözeltideki kıymetli metal iyonları elektron alarak metale indirgemesi ve katotta toplanması sağlanır. Bu yöntem bakır ve çinkonun kazanımında çok yaygın bir şekilde uygulanır (Önal ve Ateşok, 1994).

2.7. Çözünme Kinetik Modelleri

Liç prosesleri, katı faz ve sıvı fazdan oluşan heterojen sistemlerdir. Heterojen liç ortamında gerçekleşen bu reaksiyonların kinetiği de heterojen liç modelleriyle açıklanmaktadır. Heterojen faz reaksiyonların açıklanması için en yaygın olarak kullanılan iki temel model olup, bu modeller Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül modelleridir.

Küçülen tanecik modelinde, çözünmeler katı partikülün üzerinde başlar ve katı partikülün yüzeyinde bir katı faz teşekkülü veya birikmesi olmadığından artan reaksiyon süresiyle tanecik çapı küçülür. Küçülen çekirdek modeli için ilerleyen zamanla, dönüşen reaktan kesri artmakla beraber, partikülün boyutunda bir değişiklik söz konusu değildir. Bu reaksiyon modelinde reaksiyona iştirak eden katı madde bünyesindeki reaktanın yer aldığı çekirdeğin zamanla küçülmesi söz konusudur (Şekil 2.4). Yine katı bünyesinde yer alan reaksiyona girmemiş veya reaksiyon ürünlerinin de yer aldığı bir kül tabakanın ilerleyen süreyle giderek kalınlaşarak oluşması söz konusudur.



Küçülen çekirdek modelinde yukarıda verilen temsili bir heterojen reaksiyon aşağıda verilen basamakların kontrolünde gerçekleşir (Şekil 2.5).

1. Katı tanecik yüzeyini saran sıvı film içerisinde reaktan A'nın difüzyonu,
2. Katı tanecik yüzeyini saran kül tabakası içerisinde reaktan A'nın difüzyonu,

3. Katı tanecik yüzeyinde reaktan A ile katı reaktan B'nin reaksiyonu,
4. Yüzeyde oluşan ürünlerin tanecik yüzeyini saran kül tabakasından difüzlenererek tanecik dış yüzeyine taşınımı,
5. Yüzeyde oluşan ürünlerin tanecik yüzeyini saran sıvı filmde difüzlenererek ana çözeltiye geçişi.

Bu kademelerden en yavaş olarak yürüyeni, reaksiyon kinetiğini belirleyen kademe olacaktır. Yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilmesi durumunda:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2.21)$$

şeklinde gösterilmiştir. Bu eşitlikte, t, liç süresi, X ise dönüşüm kesrini ($0 \leq X \leq 1$) veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. τ ise dönüşümün tamamlanması için gerekli zamanı temsil etmekte olup eşitlik [2.22]'deki gibi tarif edilmektedir:

$$\tau = \frac{\rho_B R_o}{b k_s C_{Ag}} \quad (2.22)$$

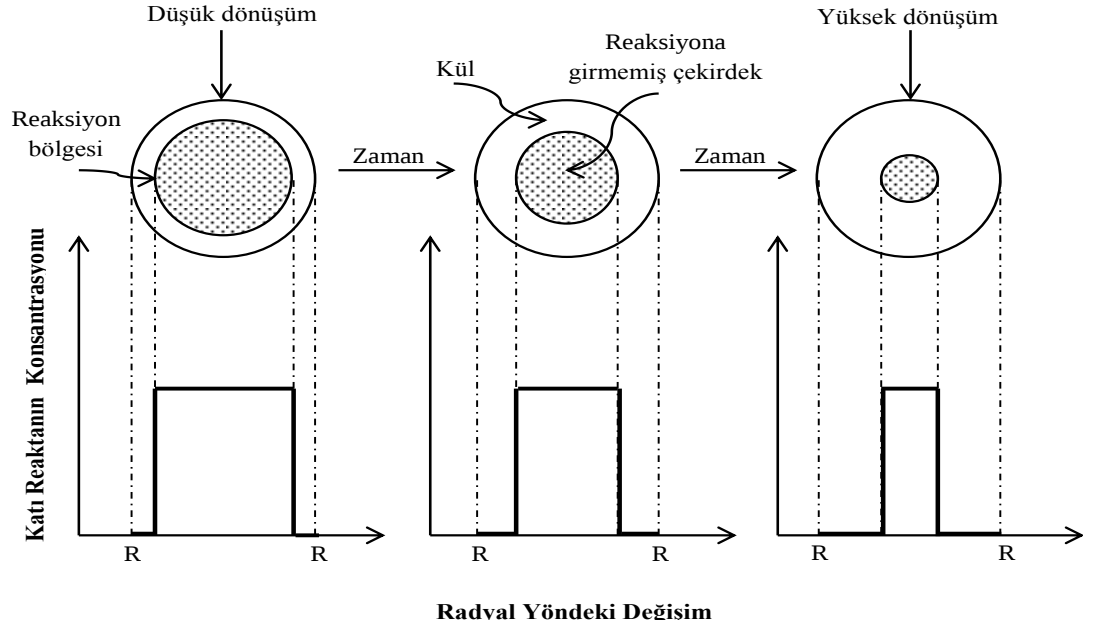
Eşitlik [2.22]'de, ρ_B ; katı reaktanın molar yoğunluğunu, R_o ; partikülün başlangıçtaki çapını, b; liç reaksiyonu gereği stokiometrik katsayısı, k_s ; reaksiyon hız sabitini ve C_{Ag} ; akışkan reaktanın ara yüzey konsantrasyonunu göstermektedir.

Küçülen çekirdek modelindeki difüzyon kontrollü durum için kullanılan eşitlik ise

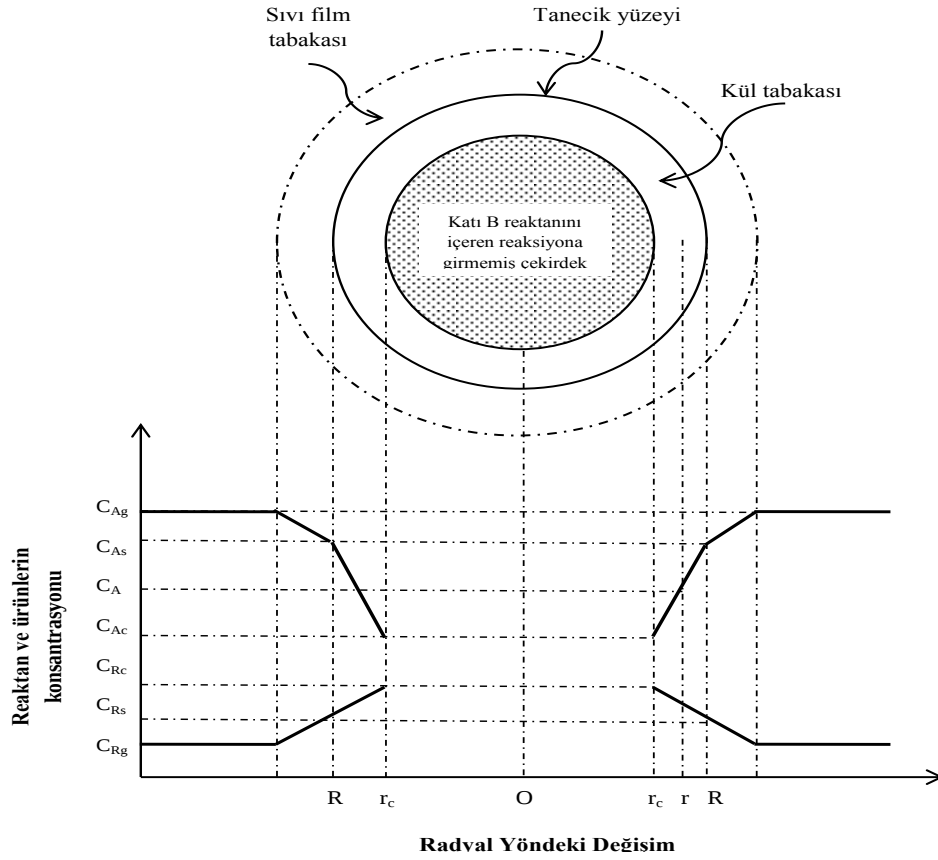
$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \quad (2.23)$$

şekilindedir. Bu durumda τ 'nın değeri,

$$\tau = \frac{\rho_B R_o^2}{6b D_e C_{Ag}} \quad (2.24)$$



Şekil 2.4. Küçülen çekirdek çekirdek modelinde etkin çekirdek çapının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi (Levenspiel, 1972)



Şekil 2.5. Küçülen çekirdek modelinde reaktan konsantrasyonlarının tanecik çapıyla değişimi (Levenspiel, 1972)

[2.24]'deki eşitlikte olduğu gibi hesaplanmaktadır. Burada D_e , etkin difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

Katı tanecik yüzeyinde oluşan sıvı film tarafından kontrol ediliyorsa;

$$\frac{t}{\tau} = X \quad (2.25)$$

şekilindedir. Bu durumda τ 'nın değeri,

$$\tau = \frac{\rho_B R_o}{3 b k_g C_{A\infty}} \quad (2.26)$$

Sıcaklık ile görünür hız sabiti değerleri arasındaki ilişkiyi üstel olarak ifade etmek mümkündür. Reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde tarif eden Eşitlik [2.27]'da verilen Arrhenius eşitliğidir.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.27)$$

Bu eşitlikte; k , görünür hız sabitini (dk^{-1}), A , frekans sabiti olarak da bilinen Arrhenius sabitini, E_a , aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K) ve T de sıcaklığı (K) göstermektedir. Herhangi bir modele ait görünür hız sabiti değerlerinin doğal logaritması alınarak $1/T$ 'ye karşı çizilmesinden elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşit olacağından, buradan liç prosesinin aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir.

2.8. Farklı Materyallerden Değerli Bileşenlerin Liçi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Xia ve Pickles tarafından yapılan bir çalışmada saf çinko ferritin NaOH ile liçi araştırılmıştır. Çalışmada; liç süresi, NaOH konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Liç süresi ile çinko ferritin liç veriminin çok fazla değişmediği, sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu ile verimin arttığı belirtmiştir. Belirli bir değere kadar artan NaOH konsantrasyonu ile vizkozitenin arttığını ve bunun sonucu olarak da süzmenin zorlaştığı ve çinko ferritin oldukça düşük çözündüğü ifade edilmiştir. Arrhenius eşitliği

kullanılarak çözünme kinetiği ile ilgili aktivasyon enerjisinin 22 ile 26 kJ/mol arasında olduğu ve nispeten düşük olan bu aktivasyon enerjisinin reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu beyan edilmiştir (Xia ve Pickles, 1999a).

Zhao ve Stanforth tarafından yapılan bir çalışmada da, % 20.66 Zn, % 2.83 Pb, % 0.0013 Cd, % 0.038 Cu, % 2.46 Mg, % 1.53 Al, ve % 7.45 Fe içeren smithsonite ($ZnCO_3$) cevherinden NaOH ile Zn tozu üretimi araştırılmıştır. Deneylerde partikül boyutu, NaOH konsantrasyonu, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Liç işlemi sonrasında karşım süzölmüş ve çözünen kurşun sülfür çöktürmesiyle PbS şeklinde uzaklaştırılmış ve geriye kalan çözeltideki çinko ise elektroliz ile kazanılmıştır. 5 M NaOH konsantrasyonunda 90-95 °C sıcaklığında 1.5 saat liç işlemi sonrasında Zn ve Pb'nun % 85'in üzerinde, Al'nin ise % 10'dan daha düşük oranda çözüldüğü rapor edilmiştir. Fe, Ca, Mg gibi diğer safsızlıkların ise ihmal edilebilecek düzeyde çözüldükleri ifade edilmiştir. Liç işlemi sonrasındaki çözeltinin 22-25 g/l Zn, 2.96-3.05 g/l Pb ve 0.5-0.7 g/l Al içerdiği, liç artığında kalan Zn ve Pb'nin ise sırasıyla % 2.4 ve % 0.05-0.2'den düşük olduğu bulunmuştur. Liç çözeltisindeki kurşunu PbS şeklinde ayırmak için ortama Na_2S ilave edilmiştir. Kurşunsuz liç çözeltisinden çinkoyu kazanmak amacıyla elektrolize tabi tutulmuş ve % 99.5'den daha saf çinko tozu elde edilmiştir. Elektroliz sonunda geriye kalan NaOH çözeltisi yeni bir liç çözeltisi için tekrar kullanılmıştır. Bu sayede 1 kg Zn üretimi için NaOH kaybının 50 gramın altına düşürüldüğü ifade edilmiştir (Zhao ve Stanforth, 2000).

Abdel-Aal tarafından yapılan bir çalışmada düşük dereceli çinko silikat cevherinden sülfürik asit ortamında çinko kazanımı hedeflenmiştir. Bu amaçla; partikül boyutu, sıcaklık ve sülfürik asit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Optimize edilen -200 +270 mesh partikül boyutu, 70°C sıcaklık, 180 dk reaksiyon süresi ve % 10 sülfürik asit konsantrasyonu şartlarında çinkonun % 94 oranında çinko ekstrakte edildiği belirtilmiştir. Liç kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 3.2 kcal/mol (13.4 kJ/mol) olduğu rapor edilmiştir (Abdel-Aal, 2000).

Nagib ve Inoune tarafından yapılan çalışmada, biri % 0.8 Zn, % 0.12 Pb ve % 1.37 Fe, diğeri % 40.18 Zn, % 10.17 Pb ve % 2.12 Fe içeren farklı iki çeşit kentsel atık yakma tesisi uçucu külündeki çinko ve kurşunun asit ve alkali liçle geri kazanımı incelenmiştir (Nagib ve Inoue, 2000). Asidik liç çözeltisi olarak sülfürik, hidroklorik ve asetik asit, alkali çözelti olarak da sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Uçucu kül örnekleri liç işlemini olumsuz etkileyen Ca, Cl, Na, K'yı yüksek oranda içerdiklerinden dolayı önce farklı

hacimlerdeki deiyonize suyla 20 saat süreyle 30 °C’de bir ön yıkamaya tabi tutulmuştur. Yıkama işlemleri 0.5 g uçucu külün 5, 7, 10, 13, 17 ve 20 ml deiyonize suyla karıştırılmasıyla yapılmıştır. Vakumda kurutulan yıkanmış küller adı geçen liç çözeltileri ile karıştırılarak liç işlemi üzerine sıcaklık, temas süresi, asit ve baz konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Liç işlemleri sonrasında filtre edilerek ayrılan liç artıkları liç çözeltilisine eşit miktar suyla iki kez yıkanmış, yıkama çözeltisi ve liç çözeltisi ayrı ayrı toplanmıştır. Alkali liç işleminde ise atıklar yine liç çözeltisi miktarına eşit olacak şekilde iki kez su ile, % 2, % 5 ve % 10’luk HCl çözeltileriyle yıkanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre;

- a. 20 ml su/g uçucu kül oranının suda çözünür tuzların uzaklaştırılması için ön yıkamada yeterli olduğu tespit edilmiştir.
- b. Sülfürik asit ortamında uçucu küllerden çözünen Pb ve Zn’nin temas süresine bağlılığı, % 20 H₂SO₄ varlığında, 95 °C de, sıvı/katı oranı 7 ml/g olacak şekilde 5-240 dk arasında değişen farklı temas sürelerinde incelenmiştir. Artan reaksiyon süresi ile çözünürlüklerin pek fazla değişmediği ve 5 dk’lık bir reaksiyon süresinin H₂SO₄’de çözünen bileşenlerin liçi için yeterli olduğu rapor edilmiştir.
- c. H₂SO₄ konsantrasyonunun etkisi; 95 °C’de, sıvı/katı=7 ml/g olacak şekilde 60 dk süreyle, % 5 ile % 20 arasında değişen asit konsantrasyonunda incelenmiştir. Düşük Zn içerikli uçucu kül için Zn çözünürlüğünün asit konsantrasyonu ile değişmediği, yüksek Zn içerikli uçucu kül de ise % 10’dan sonra önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Bu şartlarda çinkonun % 90 civarında çözüldüğü tespit edilmiştir.
- d. Sıcaklığın Zn liçi üzerine etkisi, 7 ml/g sıvı/katı oranı, % 5 ve % 10 asit konsantrasyonlarında, 60 dk süreyle, 30 ile 95 °C sıcaklıkları aralığında incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlu uçucu külden çinkonun 50 °C’de kadar % 97 oranında çözüldüğü, 95 °C’de yaklaşık % 84’lere düştüğü, ancak yüksek Zn içerikli uçucu külden Zn çözünürlüğünün sıcaklıkla bir miktar arttığı ifade edilmiştir. H₂SO₄ ortamında uçucu külün içerdiği kurşunun ise çözünmediği belirtilmiştir.
- e. HCl ile 60 dk, 30 °C ve sıvı/katı oranı 7 ml/g şartlarında yapılan liç çalışmasında ise; % 5 ile % 20 arasında incelenen HCl konsantrasyonunda, en uygun HCl konsantrasyonunun % 10 olduğu, bu durumda çinkonun % 62.5 - % 94 oranında, kurşunun ise % 39.5 - % 77 arasında çözüldüğü rapor edilmiştir.

- f. HCl kullanıldığı prosesin, Zn ve Pb çözünürlüğü sağladığı ve katı liç artığının çimento ile solidifikasyon için daha uygun olduğu belirtilmiştir.
- g. Asetik asitin liç çözeltisi olarak kullanıldığı 30 °C, sıvı/katı=7 ml/g ve 60 dk temas süresinde yapılan denemelerde asit konsantrasyonu % 5-20 arasında değiştirilmiştir. Küllerden Zn, Pb, Ca ve Mg çözünürlükleri artan asit konsantrasyonları ile artarken Al, Na ve K'un çok düşük kaldığı ifade edilmiştir. Bu iyonların düşük çözünme davranışlarının, yapı içerisinde bulundukları düşük çözünürlüğe sahip minerallerin asitteki çözünürlüklerinin düşük olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. % 20 asetik asit konsantrasyonunda % 62-97 oranlarında Zn, % 94-98 oranlarında ise Pb'nin çözündüğü rapor edilmiştir.

Asit liçinde olduğu gibi alkali liç yani NaOH liçi de sistematik incelenmiştir. Liç prosesini etkileyen NaOH konsantrasyonu, sıvı/katı oranı ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalarda ise;

- a. NaOH konsantrasyonunun etkisi; 0.25 - 5 N arasında değişen NaOH varlığında 60 dk süre ve sıvı/katı=7 ml/g şartlarında incelenmiştir. Her iki külden Pb ve Zn'nin çözünürlüğünün artan NaOH derişimi ile arttığı gözlenmesine rağmen, Zn çözünürlüğü % 30'ların altında kalmıştır. Yüksek NaOH konsantrasyonlarında filtrasyon esnasında jelatinimsi, beyaz $Zn(OH)_2$ ve $Pb(OH)_2$ 'den oluşan bir çökeltinin oluştuğu gözlenmiştir. 3 N'in üzerindeki NaOH derişimlerinde oluşan jelatinimsi çökeltiden oluşan filtrasyonun oldukça zor olduğu rapor edilmiştir. Bu problemi çözmek için de liç sonrasında oluşan kekler su ile değil HCl çözeltisi kullanarak yıkamışlar.
- b. 7-20 ml/g arasında değiştirilerek incelenen sıvı/katı oranı etkisinde, Pb çözünürlüğünün sıvı/katı oranı artışına bağlı olarak kısmen arttığı, Zn'de ise artışın çok küçük olduğu belirtilmiştir.
- c. Sıcaklığın etkisi de Pb çözünürlüğünü etkilemiştir. Sıcaklığın 30 °C'den 90 °C'ye yükseltilmesi ile Pb çözünürlüğünün düşük konsantrasyonlu uçucu külde % 20'den % 53'e, yüksek Pb içerikli uçucu külde ise % 47'den % 80'e çıktığı tespit edilmiştir. Zn çözünürlüğünün ise çok düşük kaldığı ifade edilmiştir (Nagib ve Inoue, 2000)

Elektrik ark fırın tozlarından çinko ve kurşun kazanmak için Leclerc ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, mononitilotriasetat anyonu ve demir 3 klorürün hekzahidrat kullanıldığı bir hidrometalurjik proses geliştirilmiştir. Elektrik ark fırın

tozlarında bulunan çinko oksit (ZnO), $ZnFe_2O_4$ ve $PbOHCl$ minerallerini selektif bir liç ile çözüp çinko ve kurşun kazanabilmek için, önce 1 M kimyasalla atık liç edilmiş, sonra kazanılan kurşun ve çinko 2 M sodyum tetra sülfür (Na_2S_4) ile çöktürülerek metal sülfürler elde edilmiş, elde edilen metal sülfürlerde son aşamada kompleks reaktifle yeniden liçe tabi tutulmuştur. İşlem sonucunda arta kalan katı maddede yapılan analizlerde çinko ferrit hariç çözünmenin gerçekleştiği, ancak kayda değer miktarda çinko ferritin kaldığı tespit edilmiştir. Ferrit yapısını bozup çinkoyu alabilmek için, kalıntı $FeCl_3$ ile 8 saat süreyle $150^{\circ}C$ 'de $FeCl_3.6H_2O/ZnFe_2O_4=10$ şartlarında farklı bir ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Uygulanan işlemlerle çinkonun % 99, kurşunun ise % 98.9 oranında kazanıldığı ifade edilmiştir (Leclerc vd., 2002).

Turan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yine Çinkur atıklarından Pb ve Zn kazanımı hedeflenmiştir. Öncelikle katı, H_2SO_4 ile 1/1 oranında karıştırılarak $200^{\circ}C$ sıcaklıkta 30 dk süreyle kavrulmuştur. Bu kavurmadan sonra elde edilen katı % 20 pulp yoğunluğunda $25^{\circ}C$ 'de 60 dk H_2O ile liçe tabi tutulmuştur. Liç sonrası Zn % 86.32 ve Fe ise % 46.04 oranında ekstrakte edilmiştir. Geri kalan ikincil çinko ekstraktında Pb oranının artmasından dolayı Pb nun geri kazanılabileceği görülmüştür. Pb kazanımı için NaCl liçi tatbik edilmiştir. $25^{\circ}C$, 200 g/l NaCl konsantrasyonunda, katı/sıvı oranı 20 g/l de 10 dk liç sonucunda % 89.34 Pb, % 17.49 Zn geri kazanılmış ve Fe konsantrasyonunun ise 1-2 mg/l civarında kaldığı tespit edilmiştir (Turan vd., 2004).

Yapılan başka bir çalışmada ise 100 ile $250^{\circ}C$ sıcaklık aralığında çelik üretim tozlarının hidrometalurjik basınç liçi incelenmiştir. Çinko, demir ve kalsiyumun sülfürik asit ile liçi araştırılmıştır. Liç testleri 2 litre hacminde sıcaklık kontrol sistemine sahip elektrikli ısıtma mantosu ve su soğutma sistemini içeren otoklavda yapılmıştır. Liç deneyleri 0.4 molar 900 ml sülfürik asit içeren bir çözeltiye 30 ile 90 g arasında değişen ağırlıklarda örnek ilavesiyle yapılmıştır. Asit/toz oranı 0.4 ile 1.2 arasında değiştirilmiştir. Sıcaklık ve bunlara karşı gelen basınçlar ise çalışılarak tespit edilmiştir. Çinko ekstraksiyonu üzerinde $150^{\circ}C$ ve 4.1 bara kadar sıcaklık-basınç etkisinin düşük olduğu ve basınçtaki küçük bir artma ile de benzer etkiler gösterdiği belirtilmiştir. Çinko ekstraksiyonunda en önemli faktörün sülfürik asit konsantrasyonu olduğu, çözeltide oluşan kalsiyum sülfatın 1-2 gün sonra çözeltinin soğumasıyla kristallenerek çöktüğü tespit edilmiştir. Optimum sıcaklık, sülfürik asit konsantrasyonu ve karıştırma hızının sırasıyla $150^{\circ}C$, 0.4 molar, 700 rpm olduğu ve bu şartlarda elektrik ark fırın baca tozundaki çinkonun yaklaşık % 83'ünün çözüldüğü tespit edilmiştir (Havlik vd., 2004).

Aydoğan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada sfalerit konsantrelerinin $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ özeltisi içerisinde liç kinetiğini incelemiştir. Küçülen ekirdek modeline göre, 200-600 rpm karıştırma hızında, 0-1 M Fe^{+3} konsantrasyonunda, katı/sıvı oranı 1/100-1/5, 40-80°C liç sıcaklığında ve değişik partikül boyutlarında çinkonun çözünme hızı incelenmiştir. Karıştırma hızı, Fe^{+3} konsantrasyonu ve sıcaklık artışına karşı liç verimi artarken, katı sıvı oranı ve partikül boyutu artmasıyla da liç veriminde azalma gözlenmiştir. Yapılan alışma sonucunda aktivasyon enerjisi 45.30 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Asidik ferrik klorür çözeltisi ile sfalerit çözünmesinin kimyasal reaksiyon kontrollü bir liç işlemi olduğunu ve yarı ampirik matematiksel model olarak da aşağıdaki matematiksel ifadenin yazılabileceği belirtilmiştir. (Aydoğan vd., 2005).

Karakaya'nın yaptığı çalışmada atık alkali çinko karbon pillerden çinko ve manganın geri kazanımı incelenmiştir. Yapılan liç çalışmalarında, sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve oksalik asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, çinko ve manganın maksimum çözünme verimlerine eř zamanlı olarak ulaşılamadığını, bununla birlikte, mangan oksitlerin çözünmesi için gereken yüksek oksalik asit konsantrasyonunun çinko okzalit çökelmesine sebep olduğunu göstermiştir. 80°C'de, % 20 pil tozu/sıvı oranında, 60 g/l oksalik asit ve 1.8 M H_2SO_4 konsantrasyonunda, 3 saat liç işleminden sonra, manganın % 70, çinkonun ise % 100 oranında çözündüğü rapor edilmiştir (Karakaya vd., 2007).

Ruşen vd. tarafından yapılan bir çalışmada, % 12.43 Zn, % 15.51 Pb ve % 6.27 Fe ihtiva eden inkur liç artığından çinko ve kurşunun geri kazanılması amaçlanmıştır. Yapılan mineralojik incelemeler sonucu, artık içerisindeki kurşunun kurşun sülfat (PbSO_4) ve çinkonun çinko sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), inko ferrit (ZnFe_2O_4) ve çinko silikat ($\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) hallerinde bulunduğu rapor edilmiştir. Çinko ve kurşunu kazanmak için sırasıyla sülfürik asit ve sodyum klorür liç deneyleri yapılmıştır. İlk olarak atık içindeki çinkoyu geri kazanmak için asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, liç sıcaklığı ve katı-sıvı oranının etkileri incelenmiş ve 150 g/l asit konsantrasyonu, 95°C liç sıcaklığı, 2 saat reaksiyon süresi ve 200 g/l pülp yoğunluğu şartları altında çinkonun % 71.9 oranında ekstrakte edildiği belirtilmiştir. Asit liçi sonrasında kurşun oranı artan artıktan sodyum klorürle liç edilerek kurşun geri kazanımı da incelenmiştir. NaCl liç çalışmalarında tuz konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, reaksiyon süresi ve liç sıcaklığı incelenmiştir. Ayrıca, hidroklorik asit ilavesinin sistem üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Sonuçta düşük pülp yoğunluklarında % 98 gibi yüksek kurşun geri kazanımı sağlanmasına rağmen, yüksek

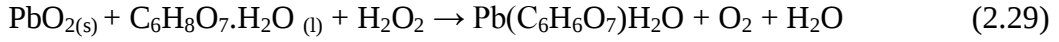
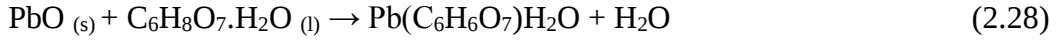
pülp yoğunluklarında 300 g/l NaCl konsantrasyonu, 95  C liç sıcaklığı ve 10 dakika liç süresi için en yüksek kurşun liç verimi % 84.9 olarak elde edilmiştir (Ruşen vd., 2008)

Li ve arkadaşları CVRD-inco nikel haddeleme tesisinin yavaş soğutulan flash cüruflarından basınçlı oksidatif H₂SO₄ liçi ile Ni, Co, Cu, Zn kazanımını araştırmışlardır. Çalışmada liç üzerine etkin olan sıcaklık, partikül boyutu, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu, liç süresi ve O₂ basıncı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. 250 C sıcaklıkta, 150  m partikül boyutunda, katı/sıvı oranı % 25, asit konsantrasyonu % 20, O₂ basıncı 200-300 kPa ve süre 120 dk olarak optimize edilmiştir. Optimize edilen şartlarda Ni ve Co'ın % 99, Cu'ın % 97 ve Zn'nin % 91den fazla çözündüğü belirtilmiştir (Li vd., 2008).

Al-Harashsheh ve Kingman tarafından yapılan bir çalışmada, sfalerit mineralinin demir klorür ortamında konvensiyonel ve mikrodalga ısıtma ile çözünme kinetiğini incelenmiştir. Bu amaçla; karıştırma hızı, partikül boyutu, demir klorür konsantrasyonu ve sıcaklığın etkilerini araştırılmıştır. Konvelsiyonel liç çalışmalarında karıştırma hızının liç üzerine bir etkiye sahip olmadığı belirtilmiştir. Partikül büyüklüğü küçüldükçe, demir klorür konsantrasyonu arttıkça ve sıcaklığın artışı karşısında çinko liç veriminin arttığı tespit edilmiştir. Liç kinetiğinin küçülen çekirdek modeline göre kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 44.8 kJ/mol olduğu beyan edilmiştir.

Mikrodalga sistemlerinin liç verimi konvansiyonel liç işlemlerine göre daha etkili bir liç gerçekleştirilebildiği belirtilmiştir (Al-Harashsheh ve Kingman, 2008).

Sönmez ve Kumar tarafından yapılan bir çalışmada, atık pil pastalarının içermiş olduğu kurşun bileşiklerinin sitrik asit ve sitrik asit-H₂O₂ karışımıyla liçi incelenmiştir (Sönmez ve Kumar, 2009a). Çalışmada asıl amaç atık içerisindeki kurşunun kurşun sitrat şeklinde kazanımıdır. Liç üzerinde etkin olan süre, sıcaklık, konsantrasyon ve katı/sıvı oranları incelenmiştir. En uygun şartlar olarak 20  C sıcaklıkta 1/3 PbO / su, 15 dk reaksiyon süresi, 1 mol sitrik asit olarak belirlenmiştir. Liç sonrasında oluşan kurşun sitrat çözeltiden hızlı bir şekilde kristallenerek ayrılmış ve XRD, SEM ve FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Meydana gelen reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu ve PbO₂/su = 1/5 oranı için her 1 mol PbO₂ için optimum sitrik asit miktarının 4 mol, H₂O₂ miktarının ise 2 mol olduğu bulunmuştur.



Çözeltideki liç-kristalizasyon-filtrasyonla arta kalan kurşun ihtivasına bağlı olarak kurşun sitrat şeklinde kazanımın % 99 olduğu belirtilmiştir (Sönmez ve Kumar, 2009a).

Sönmez ve Kumar'ın yaptığı bir diğer çalışmada ise; atık pil pastalarındaki PbSO_4 'ün sodyum sitrat ve sitrik asit ile liçi ve buradan kurşunun kurşun sitrat şeklinde kazanımı amaçlanmıştır (Sönmez ve Kumar 2009b). Çalışmada kurşun sülfatdan sülfat uzaklaştırmak için potansiyel sülfür giderici olarak alkali sitrat, yani sodyum sitrat kullanılmıştır. Pb kazanımı üzerine $n_{\text{PbSO}_4}/n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ oranı, liç sıcaklığı, reaksiyon süresi, katı/sıvı oranı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. $n_{\text{PbSO}_4}/n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ azalmasıyla kurşun kazanım veriminin arttığı, artan liç süresiyle verimin azaldığı ve bu azalmaya kurşun sitrat kristalizasyonunun neden olduğu tespit edilmiştir. Aynı işlemlerin sodyum sitrat-sitrik asit karışımıyla yapılması halinde kazanımın düştüğü tespit edilmiştir. Asitin kristalizasyonda bir tamponlama etkisinin olduğu ve sıcaklığın artışı ile de kurşun kazanımında yine bir azalmanın gözlemlendiği rapor edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada; hemimorfit yapısındaki $[\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ çinkonun NaOH ile liçi üzerine mineral partikül boyutu, liç sıcaklığı, alıkonma süresi, alkali konsantrasyonu ve sıvı katı oranın etkileri incelenmiştir. Çalışmada; NaOH konsantrasyonu 1-6 M, sıvı/katı oranı 6-12 arasında değiştirilirken, karıştırma hızı 400 rpm'de sabit tutulmuştur. Her bir liç işlemi sonrasında elde edilen sıcak çamur 0.1 mol/l NaOH çözeltisi ile yıkanmış ve çözünen bileşen analizleri A.A.S ile tayin edilmiştir. Kinetik testlerde 20 g cevher (65-76 μm veya -200 +240 mesh) 5 mol/L NaOH içeren 1500 ml çözeltiye ilave edilmiştir. Sıcaklık 298-358 K (25-85°C) arasında değiştirilmiştir. Mineralin sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde, 5 M NaOH ile 2 saat 85°C'de temas ettirilmesiyle mineraldeki çinkonun yaklaşık % 73'ünün çözündüğü belirtilmiştir. Kinetik azalan çekirdek modeline uygulanmıştır. Ancak çoklu partiküllerin varlığı nedeniyle modelin uygulanamayacağı ifade edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 45.7 kJ/mol olarak bulunmuş ve çözünmenin kimyasal kontrollü olduğu ifade edilmiştir (Ailiang vd., 2009).

Yapılan bir çalışmada da çinko-karbon pillerden çinkonun kazanılması amaçlanmıştır. Çalışmada kırma öğütme işlemlerinin ardından elde edilen numuneler manyetik bir ayırma işlemine tabi tutulmuş ve elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Manyetik olmayan -8 mesh (-2.46 mm) fraksiyonunda bileşimin % 15.4 Zn, % 17.5 Mn ve % 1.4 Fe olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu fraksiyondan çinkonun NaOH ile liçi üzerine; NaOH konsantrasyonu, liç süresi, sıcaklık, karıştırma hızı, pülp yoğunluğunun etkileri incelenmiştir. % 82 oranında çinkonun en fazla kazanılmış olduğu optimum şartların; 4 M NaOH konsantrasyonu, 30 dk liç süresi, 80°C sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 100 g/l pülp yoğunluğu olduğu ifade edilmiştir (Shin vd., 2009).

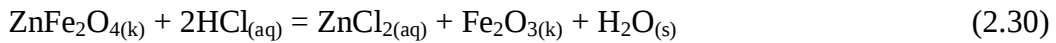
Farahmand ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, İran'da kurulu bulunan bir çinko üretim tesisi atığından (% 9.7 Zn, % 12.37 Pb, % 5.31 Fe içerikli) sülfürik asit ve NaCl liçleriyle selektif çinko ve kurşun kazanımı araştırılmıştır. Çalışmada, atıktan kurşun ve çinkonun liçi üzerine NaCl konsantrasyonu, temas süresi, katı/sıvı oranı, pH ve karıştırma hızının etkileri incelenmiştir. Bu amaçla; NaCl konsantrasyonu 50, 150, 200, 250 ve 300 g/l, temas süresi 10, 20, 30, 40 ve 50 dk, katı/sıvı oranı 25, 50, 100, 150 ve 200 g/l, pH 1, 2, 3, 4, 5 ve karıştırma hızı 100, 200, 300, 400 ve 500 rpm olarak seçilmiştir. Çalışmanın sonucunda, artan katı/sıvı oranı ve pH ile kurşun çözünürlüğünün azaldığı, ancak artan NaCl konsantrasyonunun etkisiyle kurşun kazanımının arttığı tespit edilmiştir. Optimum liç koşullarının katı/sıvı oranı 25 g/l, pH 1, süre 30 dk, NaCl konsantrasyonu 300 g/l ve karıştırma hızının 400 rpm olduğu belirtilmiştir. Bu şartlardaki kurşun ve çinkonun liç verimlerinin sırasıyla % 89.43 ve % 3.84 olduğu, liç çözeltisinin kurşun ve çinko konsantrasyonunun 2.99 g-Pb/l ve 0.02 g-Zn/l, demirin ise ihmal edilebilecek mertebede olduğu rapor edilmiştir (Farahmand vd., 2009).

Jin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, % 46.5 Cu, % 12.53 Pb, % 6.04 Fe, % 0.22 Zn ve 344.3 ppb Ag içeren matın oksidatif basınç liçi incelenmiştir. Deneyler PID kontrollü 2 litre hacme sahip titanyum otoklavda yapılmıştır. Liç süresi sonunda reaktör 15-20 dk içinde 70-80°C soğuduktan sonra otoklav açılarak pülp vakum altında süzölmüştür. Geriye kalan kalıntı seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile yıkanmıştır. Kalan katı malzemeler 24 saat 110°C'de etüvde kurutulmuş ve ICP-AES ve XRD ile analizleri yapılmıştır. Çalışmada liç süresi, oksijen kısmi basıncı, liç sıcaklığı, karıştırma hızı ve asit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. En uygun şartlar olarak belirlenen 2 saat liç süresi, 0.8 Mpa oksijen basıncı, 4 sıvı/katı oranı, 150°C sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı ve mat ağırlığının % 80'i oranında asit varlığında örnekteki bakırın % 95'den fazlasının ekstrakte edilebildiği belirlenmiştir. Çözeltideki Fe konsantrasyonunun 5 g/l'den düşük olduğu, başlangıçtaki kütlenin yaklaşık % 30'unun liç kalıntısı olarak

kaldığı, mattaki kurşun ve gümüşün ise yaklaşık % 100 ve % 98'inin geri kazanılabildiği belirtilmiştir (Jin vd., 2009).

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}] = k_0(\text{Fe}^{+3})^{0.36}(\rho_{S/L})^{-0.33}r_0-0.97\exp^{(-45300/RT)} t$$

Langova vd., fırın baca tozlarında bulunan çinko ferritten atmosferik basınç ve yüksek basınç liçiyle çinkoyu kazanmaya çalışmışlardır. Çalışmalarında, çinko ferritlerin refrakter özellik gösterdiklerinden dolayı kolay çözünemediklerini, sülfürik asitle çözünürleştirme durumlarında düşük pH'larda jarosit oluşmasının dezavantaj teşkil ettiği, bu nedenle de çinko ferrit çözünmesinde hidroklorik asidin daha etkin bir çözücü olduğu ifade edilmiştir. Bu bilgiler ışığında, farklı konsantrasyondaki HCl çözeltilerinde atmosferik ve yüksek basınç liç denemeleri yapılmıştır. Atmosferik basınç liçinde, 1 gram örnek 50 ml HCL çözeltisi ile (sıvı/katı= 50) 20 °C sıcaklıkta 7 gün süreyle liç edilmiştir. Basınç liçinde ise yine sıvı/katı oranı 50 olacak şekilde bir mikrodalga reaktöründe deneyler yapılmıştır. Çinko ferritten çinkonun çözünürlüğü üzerine asit konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Bulgularına göre; artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak çinko çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. 3 M'lık HCl çözeltilerinde % 90'dan fazla Zn çözünürlüğü olmasına rağmen, 0.5 M'ın üzerindeki HCl konsantrasyonlarında çözeltiye önemli miktarda demirin geçtiği ifade edilmiştir. Bu nedenle de 0.3 M HCl çözeltisinin çözünürleştirme için daha uygun asit konsantrasyonu olduğu, 100 dakikadan sonra ise ekstraksiyon veriminde önemli bir değişimin olmadığı belirtilmiştir. Basınç liçi denemelerinde ise, yaklaşık 85 bar basınç ve 250°C'nin üzerinde çinkonun % 93 oranında çözündüğü bulunmuştur. Meydana gelen reaksiyonların ise aşağıdaki gibi olduğu ifade edilmiştir (Langova vd., 2009).



Langova ve Matysek çelik endüstrisi atıklarından çinkoyu kazanmak için yaptıkları farklı bir çalışmalarında sülfürik asiti kullanmıştır (Langova ve Matysek, 2010) . Sıvı/katı oranı 50 olacak şekilde, 1 g atığın 50 ml H₂SO₄ çözeltisi ile karıştırılmasıyla farklı sıcaklık, asit konsantrasyonu ve sürelerde deneyler yapmışlardır. 20-260 °C arasında yapılan

deneylerde 0.3 M H_2SO_4 varlığında çinkonun artan sıcaklıkla çözünürlüğünün arttığı, 150 °C'den sonra atıktan çözünen demirin hematit şeklinde çökmeye başladığını tespit etmişlerdir. Daha önceki çalışmalarında olduğu gibi daha yüksek asit konsantrasyonlarında, atıktan çözünen demir miktarlarının artış gösterdiği, bu nedenle de 0.3 M'in uygun H_2SO_4 konsantrasyonu olduğu vurgulanmıştır. 0.3 M H_2SO_4 varlığında 260 °C sıcaklıkta 100 dakika süreyle yapılan deney sonunda; çinkonun maksimum oranda çözüldüğü ve çözünen demirin ise hematit şeklinde çökerek çözeltide % 11 oranında kaldığı belirtilmiştir. Bu oranı daha da düşürmek amacıyla çözeltiye başlangıçta H_2O_2 ilave edildiği görülmektedir. H_2O_2 ilavesiyle çinko ekstraksiyon veriminin % 99'lara çıktığı, demirin ise % 3 civarında çözeltiye geçtiği ifade edilmiştir (Langova ve Matysek, 2010).

Xu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Çin'in Guangxi bölgesinden alınan silikat konsantrelerinden çinko kazanımı için yüksek basınç sülfürik asit liçi denenmiştir. Numunenin XRD ve kimyasal faz analizlerine göre ana bileşen olarak % 29.44 ZnO, % 3.35 Fe_2O_3 , % 1.01 PbO içerdiği belirlenmiştir. Deneyler 500 ml hacimli, manyetik karıştırılmalı, dijital kontrol ünitesine sahip, su soğutmalı dikey bir titanyum otoklavda yapılmıştır. Reaktör önceden istenilen sıcaklığa ısıtıldıktan sonra liç işlemi başlatılmış, liç işleminin bitiminden sonra su soğutma tertibatıyla bir kaç dakika içerisinde karışım 70-80°C'ye soğutulmuştur. Liç sonrası elde edilen pulp vakum filtre ile süzölmüştür. Geri kalan kek 20 ml seyreltik sülfürik asit çözeltisiyle (pH 2.02) yıkanmıştır. Optimum koşullar olarak 140°C sıcaklık, 1.4 Mpa basınç, 120 dk liç süresi, 1/6 katı/sıvı oranı, 0.44 M sülfürik asit konsantrasyonu şartlarında yaklaşık % 97 oranında Zn, % 0.77 den az oranla Fe ve % 4 den az oranla Si liç edilebilmiştir (Xu vd., 2010).

He ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yüksek silika içerikli Pb-Zn oksit cevherlerinden kurşun ve çinkonun basınç liçi incelenmiştir. Deneyler PID kontrollü 2 litrelik titanyum otoklavda gerçekleştirilmiştir. Deney süresince hava basıncı istenilen değerde tutulmuş ve deney sonunda hava kaynağı kapatılmıştır. Deney sonunda reaktör soğutma sistemiyle hızlı bir şekilde soğutularak liç karışımı vakum filtreden süzölmüştür. Her filtrasyon sonunda liç kalıntısı 70 ml 50°C distile su ile yıkanmıştır. 2 saat liç süresinde 120°C sıcaklıkta 0.6 Mpa basınç altında, sıvı/katı oranı 5, 700 rpm karıştırma hızında Zn'nun % 96'sı, Si'in ise % 1 den daha azının kazanıldığı, çözeltide kalan demirin ise 0.5 g/l seviyesinde olduğu belirtilmiştir (He vd., 2010).

Xu ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada Hemimorfit, sfalerit Smitsonit, kuvars, galen, pirit, troilite, muskovit, kalsiyum alüminat, kalsit, alçı ve cerussite içeren

karmaşık yapılı bir çinko cevherinden seçici olarak oksijen basıncı altında sülfürik asit liçi çalışılmıştır. Liç üzerine sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık, liç süresi, partikül boyutu, katı/sıvı oranı ve basınç etkisi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Sülfürik asit liç işleminde en önemli parametrenin sıcaklık olduğu vurgulanmıştır. Optimize edilen şartların; 160°C sıcaklık, sıvı/katı oranı 6 ml/g, sülfürik asit konsantrasyonu 0.42 M, liç süresi 150 dk, partikül boyutu -98 +74 µm ve oksijen kısmi basıncı 1.6 Mpa olduğu tespit edilmiştir. Optimize edilen şartlarda çinkonun % 97 oranında, demir ve silisyumun ise sırasıyla % 25 ve % 0.3 oranlarında çözeltiye geçtiği vurgulanmıştır (Xu vd., 2012).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çinko Ekstraksiyon Atığının Temini, Hazırlanması ve Analizi

Çalışmada kullanılan çinko ekstraksiyon atığı, Kayseri ili İncesu ilçesi yakınlarında kurulmuş olan eski ÇİNKUR Çinko Kurşun Metal Sanayi A.Ş. adıyla bilinen tesis sahasından, TÜBİTAK 109Y262 nolu proje kapsamında temin edilmiştir. Atık önce, temiz bir zemine ince bir şekilde yayılarak oda sıcaklığında 10 gün, daha sonra ise bir etüvde 50°C’de 4 saat süreyle kurutulmuştur. Sahada uzun süre kalması münasebetiyle topaklaşan örnekler bir bilyeli değirmende 15 dakika öğütülmüş ve elenerek -200 mesh fraksiyonu elde edilip deneylerde kullanılmıştır.

Çinko ekstraksiyon atığının kimyasal bileşimi doğrulamak amacıyla, Kanada’da kurulu bulunan akredite ACME, Tübitak MAM Laboratuvarında bulunan Philips PW-2404 model dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresans Spektrofotometre cihazında ve mikrodalga eritiş yöntemiyle çözeltiye alınan örneğin atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiziyle belirlenmiştir. XRF ile katı örnekler doğrudan analiz edilirken, mikrodalga çözünürleştirme işlemi; 0.1 g numune, geliştirilen metoda göre 8 ml HNO₃ ve 4 ml HCl ile birlikte 65 ml hacmindeki PTFE kap içerisine koyulmuş, % 85 oranındaki güç ile 15 dakikada sıcaklık 180°C’ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 20 dk bekletilerek eritiş işlemi tamamlanmıştır. İşlem CEM marka mikrodalga eritiş ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Eritiş işlemi sonunda PTFE kaplar içerisindeki numuneler alınmış ve % 20’lik HNO₃ çözeltisiyle 50 ml’ye seyreltilerek Perkin Elmer AAnalyst800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresinde gerekli analizler yapılmıştır.

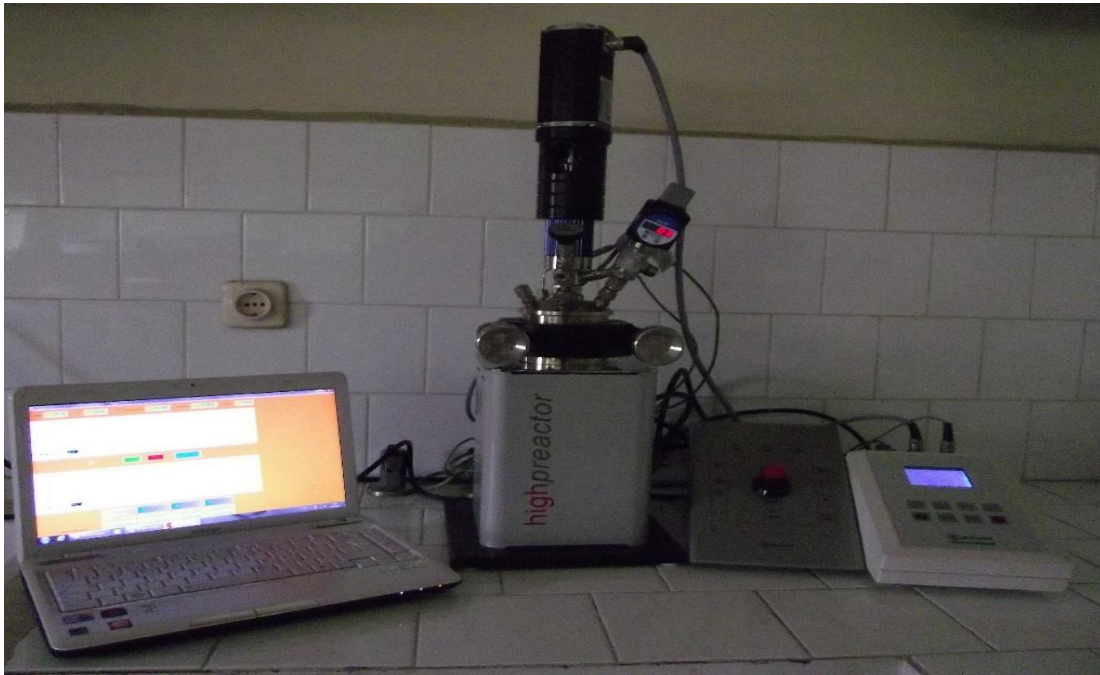
3.2. Deneylerde Kullanılan Yüksek Sıcaklık-Basınç Reaktörü ve Optimizasyonu

Yüksek sıcaklık-basınç liç deneyleri, Şekil 3.1’de görülen BERGHOF marka PID kontrol sistemli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör çelik bir gövdeye sahip olup bu gövdeyi korozyona karşı korumak amacıyla içerisine 500 ml hacminde bir PTFE kap yerleştirilmiştir. Çelik gövde bir ceket vasıtasıyla ısıtılmaktadır. Sıcaklık, reaktör başlığında bulunan PTFE ile kaplı daldırma tüpü içerisine yerleştirilebilen bir sensör yardımıyla okunup, PID kontrol sistemiyle istenilen değerde tutulmaktadır. Yüksek hızlı

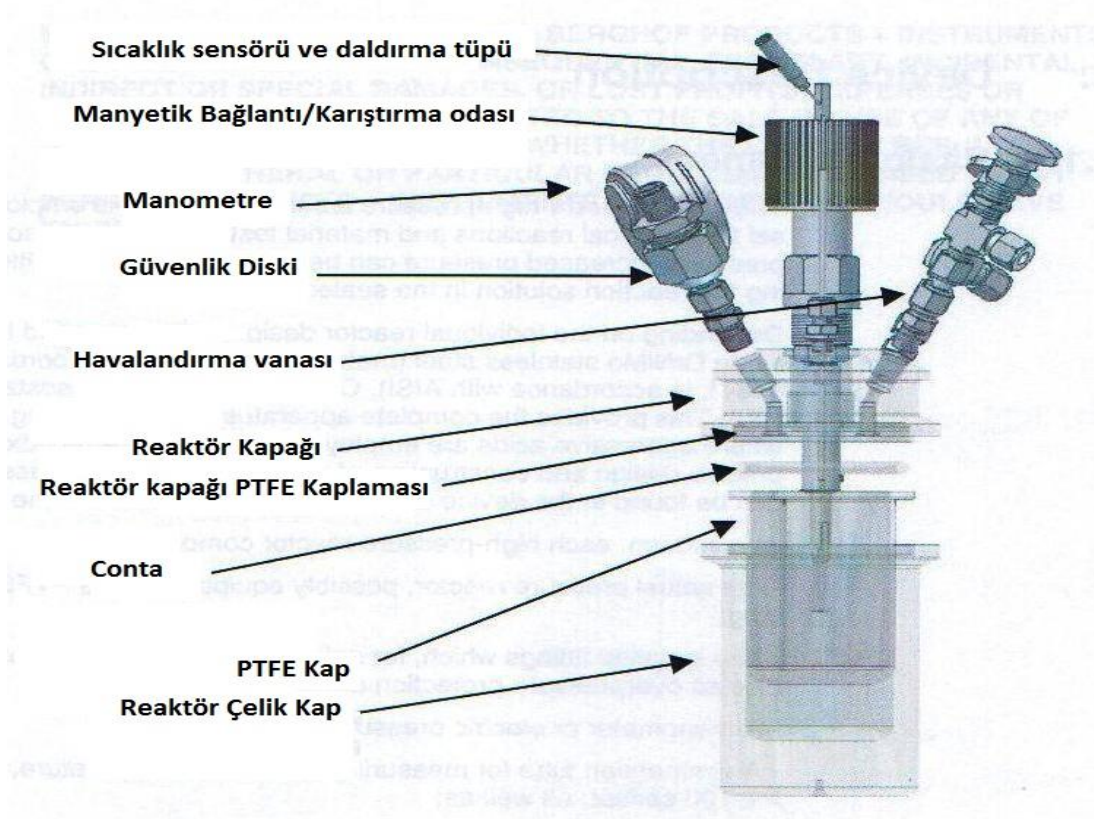
kariştırma, reaktör başlığına monte edilebilen yine PTFE ile kaplı bir pervane yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Kariştırma hızı hem bir kariştırma kontrol ünitesi ile hem de PID kontrol sistemi üzerinden izlenerek ayarlanmıştır. Basınç diğital bir gsterge ile okunmaktadır. Reaktöre ait tüm kısımlar şekil 3.2’de ayrıntılı gsterilmiştir.

Basınç reaktörü optimizasyon çalışmasının amacı, sistematik deneylerde gerekli olan reaktörün ısınması-soğuması ve basınç değerlerinin stabil olduğu süreleri belirlemektir. Yapılan sistematik çalışmalar ışığında, sadece farklı hacim oranlarında reaktör saf suyla doldurulmuş ve optimum doluluk hacmi belirlenmiştir. Bu hacim belirlendikten sonra NaOH alışmaları için, reaktöre öncelikle 150 g/L NaOH zeltisi + atık madde doldurulmuş ve zamana bağlı olarak sıcaklık ve basınç değerimleri incelenmiştir. Bu sonuçlar ışığında yapılacak sistematik liç çalışması için gerekli olan emniyetli sıcaklık ve basınç değerleri belirlenmiştir. Diğer liç çalışmaları olan H₂SO₄ ve FeCl₃ için de aynı şekilde, 2 M H₂SO₄ zeltisi + atık madde karişımı, 6 stokiyometrik miktar FeCl₃ + atık madde karişımı içerecek şekilde farklı reaktör içerikleriyle de aynı sistematik denemeler yapılmıştır.

Oksijen ve hava ortamında yüksek basınç optimizasyonu çalışmalarında ise, optimize edilen şartlarda reaktörün gaz giriş noktasından (şekil 3.2) oksijen ve hava verilerek basınç artırılmış ve çalışma sıcaklıkları için bazı optimizasyonlar yapılmıştır.



şekil 3.1. Yüksek sıcaklık-basınç reaktörü



Şekil 3.2. Yüksek sıcaklık-basınç reaktörü

3.3. Liç Çalışmaları

3.3.1. NaOH Liçi

Atık içerisinde bulunan amfoterik özelliğe sahip kurşun ve çinkonun kazanılması amacıyla, atık NaOH ile selektif liçe tabi tutulmuştur. Film difüzyonlarının etkisini azaltmak için yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışılmıştır. Optimum şartların belirlenmesi amacıyla, atığın kimyasal bileşimi dikkate alınarak NaOH tüketimine neden olabilecek bileşenler için stokiometrik NaOH miktarı belirlenmiş ve bir takım ön denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde, belirli miktardaki atık madde sıvı/katı oranı sabit kalacak şekilde farklı stokiometrik miktarlarda NaOH içeren çözeltiler ile 100-175°C sıcaklıkları arasında belirli süre temas ettirilerek ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, NaOH konsantrasyonu 100-150 g/L arasında değiştirilerek atıktaki değerli metallerin ekstraksiyonu üzerine, temas süresi, sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin etkileri yüksek sıcaklık-basınç reaktöründe incelenmiştir. Reaktörde karışımın sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştığı an, deney başlangıcı

olarak kabul edilmiştir. Her bir temas süresi sonunda reaktör saf su ile bir su banyosunda hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Reaktör üzerindeki dijital basınç göstergesi yardımıyla reaktör içerisindeki basınç 0.1-0.0 bar arasına düştükten sonra havalandırma vanası yardımıyla reaktör basıncı düşürülmüş ve reaktör açılarak numune alınmıştır.

Her bir liç işlemi sonunda karışımlar vakum süzme düzeneğiyle süzülmüş, kalıntı kekler su ve yeni NaOH çözeltileriyle yıkanarak yıkama çözeltileri ve süzüntülerde gerekli metal analizleri yapılmıştır.

3.3.2. H₂SO₄ Liçi

Sülfürik asit ile yapılan liç çalışmaları, çinko ve diğer çözünebilen bileşikler atıktan ayırmak için atmosferik basınç ve yüksek sıcaklık-basınç şartlarında iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir.

Atmosferik liç deneyleri, termostatlı ve çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş içerisinde uygun miktardaki atık madde ve çözeltinin yer aldığı, 300 ml'lik erlenlerde çalkalanarak yapılmıştır. Deneylerde, sıvı/katı oranı 5 olacak şekilde uygun miktardaki atık madde farklı derişimdeki H₂SO₄ çözeltisiyle karıştırılmış, karışımları içeren erlenler çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve 25-80°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda, 30-180 dk arasındaki farklı sürelerde liç işlemine tabi tutulmuştur.

Yüksek sıcaklık-basınç liç deneyleri ise, yüksek sıcaklık-basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Deneylerde; sıvı/katı oranı 5 alınarak, sülfürik asit konsantrasyonu 0.5 - 2 M arasında, temas süresi ise 15-90 dk arasında değiştirilerek, 100-175°C sıcaklık aralığında, 700 rpm karıştırma hızında, H₂SO₄ konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Her bir liç işlemi sonunda karışım vakum ortamında mavi bant filtre kağıdından süzülüş, kalıntı kekler yeni H₂SO₄ çözeltileriyle yıkanmıştır. Liç çözeltisi ve yıkama çözeltisine geçen toplam metal miktarları analiz edilerek belirlenmiştir.

3.3.3. H₂SO₄ Liç Bakiyesinden Kurşunun NaOH İle Liçi

Çinko ekstraksiyon atığında miktarsal olarak önemli oranda bulunan ve bu nedenle kazanılmaya çalışılan değerli bileşenler kurşun ve çinkodur. Her iki bileşenin amfoter özellikte olması her ikisinin de hem bazik hem de asidik ortamlarda çözünebileceğini

göstermektedir. Her iki metal NaOH çözeltisinde çözünebilirken, kurşun $PbSO_4$ 'ün düşük çözünürlüğü nedeniyle H_2SO_4 ortamında çözünememektedir. Bu durum, çinkonun önce H_2SO_4 ortamında atıktan ayrılmasını, kalan bakiyede ise kurşunun zenginleşeceğini akla getirmiştir. Bu noktadan hareketle, atık önce optimize edilen şartlarda H_2SO_4 liçi tabi tutularak çinko kazanımı sağlanmış, takiben de kurşunca zenginleşen liç bakiyesi NaOH ile liçi tabi tutularak iki aşamalı liç uygulaması denenmiştir. Uygulamada, asit liç bakiyesi NaOH liçi uygulanmadan önce, analiz edilerek içerisindeki liç olabilecek bileşenler açısından değerlendirilmiş ve bileşenlerin miktarına bağlı olarak farklı derişimlerdeki NaOH liç çözeltileriyle, optimize edilen yüksek sıcaklık-basınç şartlarında liç deneyleri yapılmıştır.

3.3.4. $FeCl_3$ Liçi

H_2SO_4 liç işlemlerinde olduğu gibi $FeCl_3$ liçiyle çinko ekstraksiyon atığından değerli bileşenlerin liçi atmosferik ve yüksek sıcaklık-basınç şartlarında yine farklı iki aşamada incelenmiştir. Bu amaçla; önce atık içerisinde $FeCl_3$ ile reaksiyon verebilecek bileşenler göz önünde bulundurularak gerekli stokiometrik $FeCl_3$ miktarı hesaplanmış, belirlenen $FeCl_3$ stokiometrik miktarı 2.5 – 6.5 arasında değiştirilerek, H_2SO_4 liç çalışmasında olduğu gibi sistematik olarak hem atmosferik hem de yüksek sıcaklık-basınç şartlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Oksijen ve Hava Ortamında Yüksek Basınç Liçi

Çinko ekstraksiyon atığından değerli bileşenlerin liçi üzerine yüksek basıncın etkisini ortaya koymak amacıyla, yukarıda yapılan sistematik çalışmalar sonucunda, NaOH, H_2SO_4 ve $FeCl_3$ liçi için yüksek sıcaklık-basınç şartlarında optimize edilen, temas süresi ve sıcaklık şartlarında oksijen ve kuru hava kullanılarak farklı liç reaktifi derişiminde liç deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, yüksek basınç oluşturabilmek için oksijen ve kuru hava, reaktöre gaz giriş tertibatı vasıtasıyla yüksek basınçla verilmiş, arzu edilen basınca erişildikten sonra liç deneyleri başlatılmıştır.

3.3.6. Liç Çözeltisinden Kurşun ve Çinkonun Kazanımı

Liç deneyleri sonucunda elde edilen liç çözeltilerindeki kurşun ve çinkoyu kazanmak amacıyla karbonat ve sülfür çöktürmeleri uygulanmıştır. Karbonat çöktürmesi amacıyla liç çözeltilerinden CO₂ gazı geçirilmiştir. Bu amaçla hazırlanan bir deney sisteminde çözeltiye CO₂ gazı verilirken belirli aralıklarda çözeltiden örnekler alınmış ve çinko ve kurşun konsantrasyonundaki değişimler takip edilmiştir. Son iki örnekleme arasındaki konsantrasyonlar eşit olduğunda gaz beslemesi kesilmiş ve karışım mavi bant filtre kâğıdı ile süzülerek oluşan çökelti çözeltiden ayrılmıştır.

Sülfür çöktürmesinde ise Na₂S ile kurşun ve çinkonun sülfür formunda çöktürülmesi sağlanmıştır. Optimum Na₂S miktarını belirlemek amacıyla, farklı Na₂S/Pb mol oranlarında Na₂S liç çözeltisine eklenip kurşunun çökmesi takip edilmiştir. Her bir işlem sonunda karışımlar mavi bant filtre kâğıdı ile süzülmüştür. Ayrılan çökelti ve çözeltilerin metal içerikleri dikkate alınarak metal kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen çökeltiler mineralojik olarak da karakterize edilmiştir.

3.4. Liç Bakiyelerinin Kirlilik Potansiyelinin Belirlenmesi

Liç işlemleri sonrasında elde edilen liç bakiyelerinin çevresel açıdan herhangi bir potansiyel risk taşıyıp taşımadığını belirlemek amacıyla kalıntılara TCLP (USEPA, 1990) ve EC 2003/33/EC testleri uygulanmıştır.

TCLP testine göre kirlilik potansiyeli belirleme işleminde sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde, farklı iki pH'ya NaOH ve CH₃COOH kullanılarak ayarlanmış ve katı atığın pH'sına bağlı olarak seçilen ekstraksiyon sıvısıyla karıştırılır. Bu sıvılar pH'ları sırasıyla 4.93±0.05 ve 2.88±0.05 olan ve ekstraksiyon çözeltisi 1 ve ekstraksiyon çözeltisi 2 olarak isimlendirilen iki farklı çözeltidir.

Ekstraksiyon çözeltisi 1: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1 litre saf su üzerine, 11.4 ml glasial asetik asit ve 128.6 ml 1 N NaOH çözeltisi ilave edilip son hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 4.93±0.05 değilse glasial asetik asit ve 1 N NaOH kullanılarak 4.93±0.05'e ayarlanır.

Ekstraksiyon çözeltisi 2: Bir saat süreyle kaynatılmış ve sonra oda sıcaklığında 2 saat süreyle soğutulmuş 1500 ml saf su üzerine 11.4 ml glasial asetik asit ilave edilip son

hacim iki litreye tamamlanarak hazırlanır. Çözeltinin son pH'sı okunur ve pH 2.88 ± 0.05 değilse, yalnızca glacial asetik asit ve saf su kullanılarak 2.88 ± 0.05 'e ayarlanır. pH ayarlamada kesinlikle NaOH çözeltisi kullanılmaması gerektiği belirtilmektedir..

Bozulma nedeniyle 48 saat içerisinde kullanılması gereken bu sıvılardan hangisinin hangi tür atığa uygulanacağı atık pH'sına bakılarak belirlenir. Bunun için;

1. 250 ml'lik bir behere 5 g atık konulur.
2. Üzerine 96.5 ml saf su ilave edilerek ağzı saat camıyla kapatılır.
3. Bir magnetik karıştırıcı yardımıyla 5 dk süreyle karıştırılır.
4. pH okunur.
5. pH, 5'ten küçükse ekstraksiyon çözeltisi 1 kullanılır.
6. pH, 5'ten büyükse karışımın üzerine 3.5 ml 1 N HCl çözeltisi ilave edilir. Karışımın ağzı bir saat camıyla kapatılır ve 50°C 'ye ısıtılır. Isıtmaya 10 dk devam edilir ve sonra oda sıcaklığında soğutulur.
7. Yeniden pH okunur.
8. pH, 5'den küçük ise ekstraksiyon çözeltisi 1, büyükse ekstraksiyon çözeltisi 2 kullanılır.

Atık pH'sına bağlı olarak ekstraksiyon çözeltisi belirlendikten sonra sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde uygun miktardaki katı madde ekstraksiyon çözeltisiyle karıştırıldı. Karışım, $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 18 ± 2 saat süreyle, 30 ± 2 rpm hızında çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışım bir santrifüjde 7000 rpm hızında santrifüjlenerek ayrıldı ve çözeltiliye geçen metallerin analizleri yapıldı (USEPA, 1990).

EC testinde ise sıvı/katı oranı 2 ve 10 olacak şekilde hazırlanan karışımlar, 25°C sıcaklıkta 24 saat çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışım mavi bant filtre kâğıdından süzülerek ayrıldı çözeltiliye geçen kirleticilerin analizleri yapıldı.

3.5. Analiz ve Ölçümler

Liç işlemlerinden ve çözünürleştirme işlemi sonucunda elde edilen çözeltilerin metalik bileşenlerinin analizleri Perkin ElmerAAAnalyst 800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Analizler için öncelikle matriks uyumunun sağlanması amacıyla çoklu metal içeren standart çözeltiler hazırlanmış, örnekler için belirlenen absorbans değerlerine bağlı olarak her birindeki metal konsantrasyonları, standartların lineer absorbans-konsantrasyon ilişkisinden hesaplanmıştır. Kullanılan tüm

standartlar, deney şartlarındaki ortamlarla aynı özelliklere sahip olması amacıyla, benzer şartlarda ve bileşimlerde analitik saflıktaki metal tuzları ve destile suyla hazırlanmıştır.

Örneklerin kimyasal ve mineralojik bileşenleri, Kanada’da bulunan akredite ACME laboratuvarlarında ve TÜBİTAK MAM Laboratuvarında bulunan Philips PW-2404 model dalga boyu dağılım X-Işını Floresans Spektrofotometre cihaz (XRF) ve Shimadzu XRD-6000 model X-Işını Difraktometresi (XRD) ile belirlenmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Çinko Ekstraksiyon Atığının Kimyasal ve Mineralojik Bileşimi

Deneylerde kullanılan çinko ekstraksiyon atığına ait kimyasal bileşim Tablo 4.1’de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi atık, ana bileşen olarak % 15.14 Pb, % 7.98 Zn, % 6.74 Si, % 6.19 Ca, % 5.44 Fe ve % 1.85 Al içermektedir. Özellikle kurşun ve çinko içeriği bakımından, atığın üzerinde önemle durulması gereken bir özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

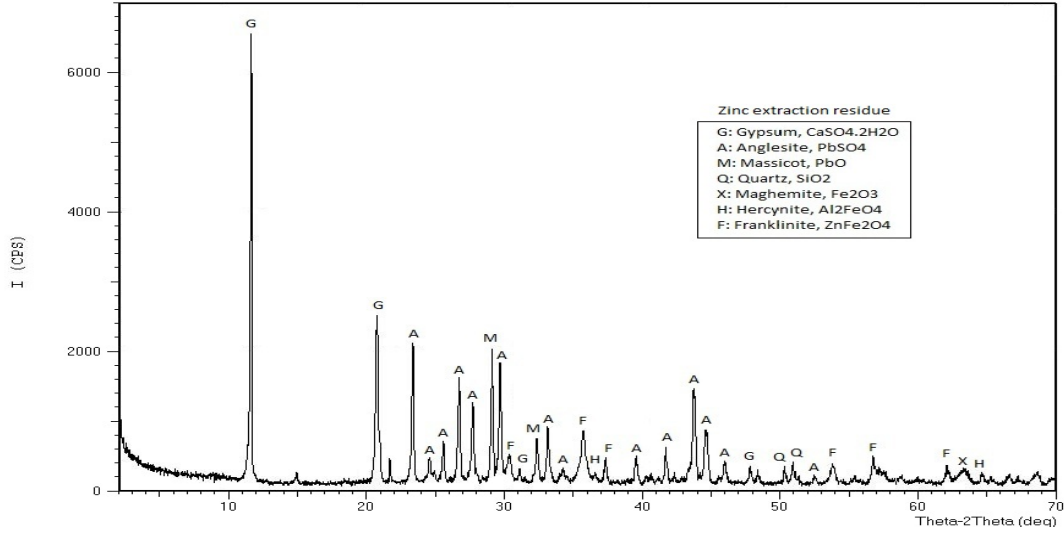
Atığın mineralojik yapısı, X-ışını toz difraksiyon yönteminden faydalanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla; örneklerin tamamı 325 mesh’lik elekten geçecek şekilde havanda öğütülmüş ve numune kaplarına preslenerek yerleştirilmiştir. Tüm örnekler, radyasyon kaynağı olarak Cu tüpü kullanılmasıyla elde edilen CuK_α radyasyonu ile, 40 kV tüp voltajı ve 30 mA akım şiddeti uygulanarak analiz edilmiştir. Cihaza ait bilgisayar programı kullanılarak, mineralojik yapı değerlendirilip kalitatif sonuçlar elde edilmiştir. Örneğe ait XRD kırınım desenleri ve 2θ açılarına bağlı olarak tespit edilen mineralojik bileşimler Şekil 4.1’de verilmiştir.

Çinko ekstraksiyon atığının ana bileşen olarak anglezit kristal yapısında kurşun sülfat (PbSO_4), jips kristal yapısında kalsiyum sülfat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), franklinit kristal yapısında çinko ferrit (ZnFe_2O_4) ve maghemit (Fe_2O_3), hercinit (FeAl_2O_4) ile franklinit (ZnFe_2O_4) kristal yapılarında demir oksitler içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.1’de çinko ekstraksiyon atığına ait XRD kırınım deseninde 2θ açılarına bağlı olarak bu mineral fazlar gösterilmiştir.

Atık bir çinko üretim artığı olmasına rağmen, franklinit (ZnFe_2O_4) kristal yapısında dikkate değer miktarda kazanılamayan çinko içerdiği görülmektedir. Üretim prosesinde, karbonatlı cevherlerin kalsinasyonu sırasında çinko önemli oranda çinko okside, kurşun ise kısmen kurşun oksite dönüşürken, çinkonun bir kısmı da demirle yüksek sıcaklıklarda birleşmek suretiyle spinel yapılı çinko ferrite dönüşmektedir. Kalsinenin H_2SO_4 ile liçi sırasında, bileşiminde bulunan ve asitte çözünen oksitler sülfatlarına dönüşerek çözünürken, kurşun çözünmeyen kurşun sülfata dönüşerek liç atığında konsantre olmaktadır. Oldukça düşük çözünürlüğe sahip olan çinko ferritin ise normal şartlarda H_2SO_4 ile liç olmadığından, proseste değişime uğramayarak liç atığına geçtiği ve üretimde de istenmeyen oranlarda çinko kaybına neden olduğu bilinmektedir.

Tablo 4.1. Çinko ekstraksiyon atığının kimyasal bileşimi

Element	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Si	Ti	Zn
% Bileşim	1.85	6.19	0.024	0.018	0.065	5.44	0.40	0.022	15.14	6.74	0.11	7.98



Şekil 4.1. Çinko ekstraksiyon atığının mineralojik bileşimini gösteren XRD kırınım deseni

4.2. Liç Çalışmalarına Ait Sonuçlar

4.2.1. NaOH liç Çalışması Sonuçları

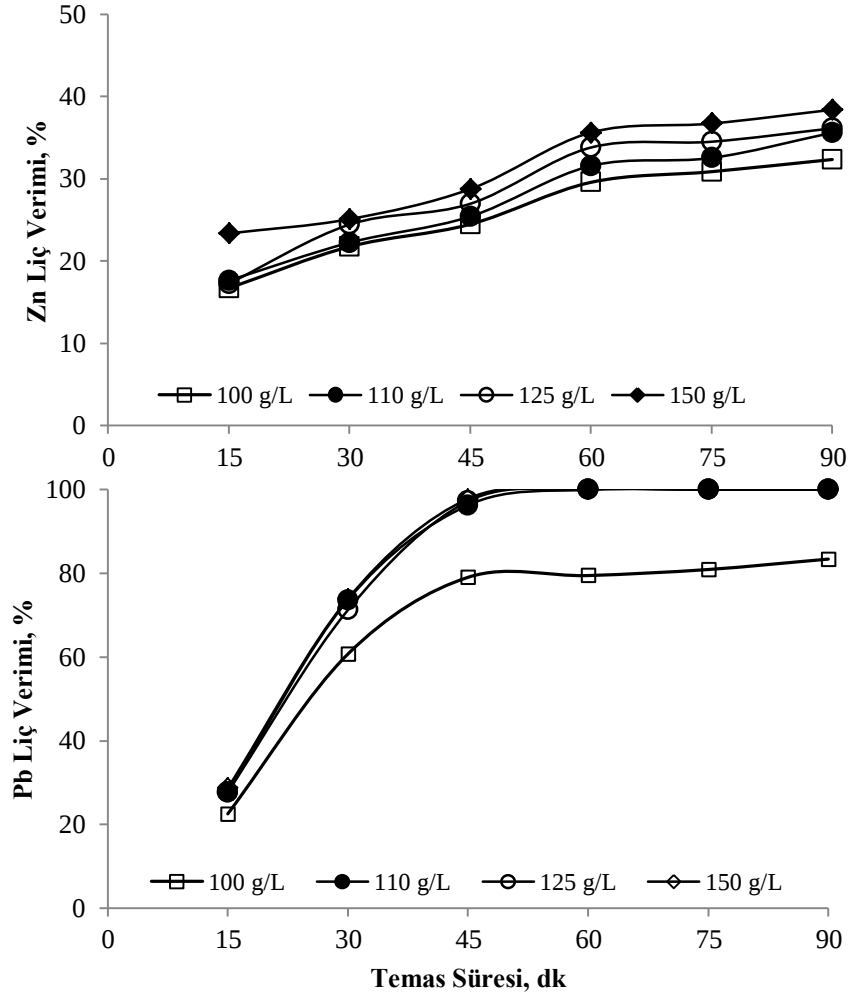
4.2.1.1. NaOH Derişiminin Etkisi

Çinko ekstraksiyon atığından atmosferik şartlarda çinko ve kurşunun NaOH ile kazanılması amacıyla yapılan bir çalışmada, atığın içermiş olduğu kurşun ve çinkonun % 15 NaOH derişimindeki ortamlarda sırasıyla % 85.55 ve % 26.63 oranında ekstrakte edilebildiği belirtilmiştir (Yurten, 2011). Yüksek sıcaklık ve basınç kütle transferini hızlandıracağından, daha düşük NaOH derişimlerinde daha yüksek liç verimi elde edilebileceği düşünülerek, NaOH derişimi 80-150 g-NaOH/l arasında değiştirilerek 100°C’de temas süresine bağlı olarak liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 bu deneylerden elde edilen sonuçları göstermektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi artan NaOH derişimi ve temas süresine bağlı olarak her iki metalin liç verimi artmaktadır. Artış oranları kurşunda daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. 100 g/l NaOH derişimi tatminkar bir ekstraksiyon verimi için yeterli

gelmez iken, özellikle 45 dk'lık temas süresinden sonra 110, 125 ve 150 g/l NaOH derişimlerine sahip ortamlarda hemen hemen aynı ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Özellikle kurşuna ait liç verimlerine bakıldığında 60 dk sonunda kurşunun hemen hemen hepsinin kazanıldığı görülmektedir. Bu sürenin sonunda kurşun liç verimlerinin 100, 110, 125, 150 g/l NaOH derişimleri için sırasıyla % 79.48, % 100, % 100, % 100, çinkonun ise % 29.58, % 31.58, % 33.81, % 35.64 olduğu belirlenmiştir. Çinko liç veriminin az olmasına çinkonun yapı içerisinde zor çözünen spinel yapılı çinko ferrit kristal yapısında olmasının neden olduğu söylenebilir. Youcai ve arkadaşları da yaptığı çalışmalarında çinko ferritin NaOH ortamında çok az çözüldüğünü ifade etmiştir (Youcai ve Stanforth 2000a).

Çinkoca fakir olan cevherlerin, cürufların ve baca tozlarının cevher hazırlama metotlarıyla zenginleştirilmesi mümkün değildir. Cevheri zenginleştirme metodu olarak cüruf üfleme veya Waelz prosesleri ile zenginleştirme yoluna gidilmektedir. Waelz prosesini kullanan ÇİNKUR fabrikası süflürlü konsantreleri öncelikle çinko oksite dönüştürmekte ve daha sonra Waelz prosesi ile zenginleştirme yoluna gitmektedir. Proseste termodinamik açıdan ferrit ve sülfat teşekkülünü önleyici şartların belirlenmesi gerekmektedir. Bu oluşum sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olduğu bilinmektedir. Bu sebepten dolayı optimum sıcaklık ve zaman belirlenerek çinko ferrit oluşumu en az oranda tutulmaya çalışılmaktadır. Çünkü çinko ferritin oluşumu çinkonun liç verimini düşürmektedir. Çinko ferrit spinel bileşiği liç sonrası kalan bakiyede zenginleşmektedir. Bu tip ısıt işlemler görmüş atık veya artıklarda oluşan bu çinko ferrit yapısı birçok araştırmaya da konu olmuştur. Youcai ve arkadaşının yaptığı çalışmada sentetik çinko ferritin 5 M NaOH ortamında çinkonun % 1' den daha az miktarda liç edildiğini ifade etmiştir (Youcai ve Stanforth, 2000a). Benzer durum Xia ve Pickles tarafından da rapor edilmiştir. 10 M NaOH ortamında çinko ferritin çözünürlüğünün araştırıldığı çalışmada çinkonun % 9 dan daha az oranda liç edildiği ifade edilmiştir (Xia ve Pickles, 1999a). Bu nedenle atıktan tatminkar verimle kurşunun kazanılması daha avantajlı görünmektedir. Liç verimleri dikkate alındığında 110 g/l NaOH konsantrasyonunun daha uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin NaOH derişimi ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100°C; karıştırma hızı 700 rpm)

4.2.1.2. Sıcaklık ve Temas Sürenin Etkisi

Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun liçi üzerine sıcaklığın etkisi, 100-175°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3’de verilmiştir.

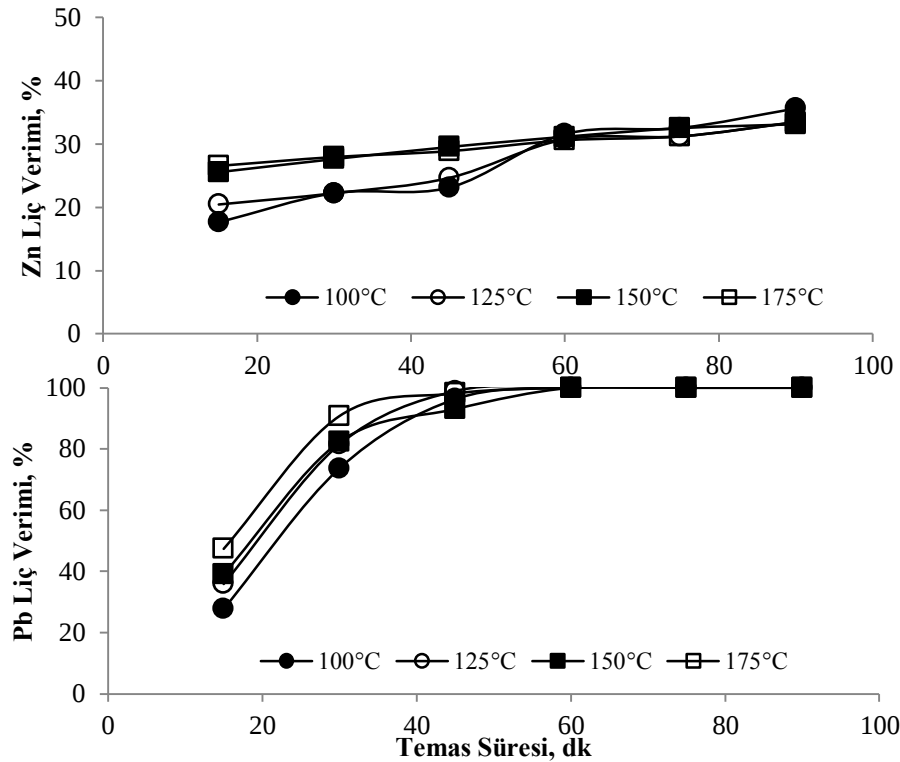
Sıcaklığa bağlı olarak çinko ve kurşun liç verimlerinin süreyle kısmen arttığı belirlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak reaktör içerisindeki çözeltinin kendi buhar basıncı 100°C 1 bar iken 175°C 7 bar bacinca kadar çıkmaktadır. Bu sebepten dolayı sıcaklığın yükselmesiyle verimin artmasında basınç artışının da katkısının olduğu düşünülmektedir. Literatürde de benzer bulgular mevcuttur. Özellikle Nagib ve Inoue yaptığı çalışmalarında NaOH ile kurşun liç reaksiyonunun sıcaklıkla hızlandığı ve endotermik bir reaksiyon olduğunu belirtilmiştir (Nagib ve Inoue, 2000). Ayrıca, Amer’in

titanyum alkali ortamda basınç liçini incelendiği çalışmada basınç artışına bağlı olarak yine liç veriminin arttığı rapor edilmiştir (Amer, 2002).

Çinko liç verimlerinin ise, sıcaklık ve temas süresiyle bir miktar arttığı, 60 dakikalık temas süresi sonunda en yüksek liç veriminin yaklaşık % 30 civarında olduğu belirlenmiştir. Düşük çinko çözünürlüklerine yine çinkonun franklinit ($ZnFe_2O_4$) kristal yapısında olmasının neden olduğu söylenebilir. Benzer durum Orhan (2005) tarafından yapılan alkali ortamda elektrik ark fırın tozlarından ağır metallerin liçi ve semantasyonu başlıklı çalışmada da rapor edilmiştir (Orhan, 2005).

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi çinko ve kurşun liç veriminin artan temas süresiyle önemli ölçüde yükseldiği gözlenmiştir. Kurşunun 15 dk içerisinde % 30’lu değerlerde olan liç verimi 60 dk sonunda hemen hemen % 100’ler seviyesine yükselmiştir. Çinko liç verimi ise yine düşük kalmış ancak yine de artan temas süresiyle % 20’den % 35’lere kadar çıkmıştır.

Sonuç olarak; atık içerisinde kazanılması arzu edilen çinko ve kurşundan sadece kurşunun tatminkar olarak liç edilerek çözeltiliye alınabileceği, bunun için de en uygun sıcaklığın 100°C, temas süresinin ise 60 dk olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun liçi üzerine sıcaklık ve temas süresinin etkisi (sıvı/katı:5; NaOH derişimi: 110 g/l; karıştırma hızı 700 rpm)

4.2.2. H₂SO₄ Liç Çalışması Sonuçları

NaOH liç çalışmaları sonucunda çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu kurşunun hemen hemen tamamının çözünmediği, ancak çinkonun çinko ferrit yapısında olması münasebetiyle tatminkar liç verimlerinin elde edilemediği belirlenmiştir. Literatürde çinko ferritten çinko kazanmak için özellikle alkali liçin uygun olmadığı, ancak yüksek sıcaklıklarda H₂SO₄ ile asidik liçin uygun olduğu ifade edilmektedir (Zhao ve Stanforth, 2000; Langova vd., 2009). Bu noktadan hareketle, atıktan çinkonun alınabilmesi amacıyla atmosferik ve yüksek sıcaklık-basınç şartlarında H₂SO₄ ile liç çalışmaları yapılmıştır. İncelenen şartlar ve elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.2.1. Atmosferik Şartlarda H₂SO₄ Liçi

4.2.2.1.1. H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

Çinko ekstraksiyon artığı içerisindeki çinkonun liçi üzerine H₂SO₄ derişiminin etkisi, derişimleri 0.5-3.0 M arasında değişen farklı H₂SO₄ ortamlarında incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi, kurşun hariç artan asit derişimine bağlı olarak atıktan çözünen bileşenlerin miktarı artmaktadır. En yüksek çözünürlük yüzdeleri 2.0 M H₂SO₄ ortamında elde edilmiştir. 2.0 M H₂SO₄ çözeltisinde yaklaşık % 74 oranında çinko çözünmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlarda daha yüksek çözünme oranları elde etme imkanı olmasına rağmen, artan maliyetten dolayı daha yüksek asit konsantrasyonları denenmemiştir. Daha yüksek verimlerin elde edilebilmesi amacıyla, nispeten yüksek verimlerin elde edildiği 1.5 ve 2.0 M H₂SO₄ çözeltileriyle temas süresi ve sıcaklığa bağlı olarak deneyler yapılmıştır.

4.2.2.1.2. Temas Süresinin Etkisi

Nispeten yüksek çözünme verimlerin elde edildiği 1.5 ve 2.0 M derişimindeki H₂SO₄ çözeltilerinde, verimin artan temas süresiyle değişip değişmediğini ortaya koymak amacıyla, 30-180 dk arasında değişen temas farklı sürelerinde deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, 2.0 M M H₂SO₄ derişiminin daha uygun olduğunu ve artan temas süresine

bağlı olarak liç verimlerinin bir miktar arttığını ancak 120 dk'dan sonraki artışların çok fazla anlamlı olmadığını göstermiştir (Tablo 4.3). Bu nedenle, çinko ekstraksiyon atığından atmosferik şartlarda çinko liçinin 2.0 M H₂SO₄ çözeltisiyle ve 120 dk süreyle yapılmasının uygun olduğu söylenebilir.

Tablo 4.2. Çinko Ekstraksiyon Artığından H₂SO₄ Liçi ile Metal Ekstraksiyonu Üzerine H₂SO₄ Derişiminin Etkisi (Temas süresi: 120 dk, Sıcaklık: 25°C, Sıvı/Katı: 5)

H ₂ SO ₄ der., M	Liç Verimleri, %			
	% Pb	% Zn	% Fe	% Ca
0.5	0.08	35.78	18.07	14.13
1.0	0.07	47.56	20.39	15.36
1.5	0.05	63.57	21.41	18.20
2.0	0.05	73.97	24.42	20.37
2.5	0.01	74.06	25.77	20.55
3.0	0.02	75.83	26.49	21.52

Tablo 4.3. Çinko Ekstraksiyon Artığından H₂SO₄ Liçi ile Metal Ekstraksiyonu Üzerine Temas Süresinin Etkisi (Sıcaklık: 25°C, Sıvı/katı:5)

H ₂ SO ₄ der., M	Temas Süresi, dk	Liç Verimi, %			
		Pb	Zn	Fe	Ca
1.5	30	0.05	50.50	17.36	14.50
	45	0.06	55.28	18.69	14.50
	60	0.06	57.04	19.65	15.62
	90	0.06	63.18	20.88	17.04
	120	0.05	63.57	21.41	18.20
	180	0.05	63.81	22.04	18.92
2.0	30	0.05	66.28	17.47	15.78
	45	0.05	65.06	18.13	18.22
	60	0.07	69.12	20.41	18.60
	90	0.07	71.00	21.96	20.30
	120	0.05	73.97	24.42	20.37
	180	0.05	74.58	26.08	20.30

4.2.2.1.3. Sıcaklığın Etkisi

2.0 M H_2SO_4 çözeltisiyle 25°C sıcaklıkta 120 dk'lık temas süresi sonunda ayrılması arzu edilen çinkonun yaklaşık % 74'ü liç edilebilmiştir. Literatürde ferrit yapısındaki çinkonun çözünürleştirilmesi için yüksek sıcaklıkların daha etkin olduğu ifade edilmektedir (Zhao ve Stanforth, 2000; Langova vd., 2009). Bu noktadan hareketle optimize edilen H_2SO_4 derişimi ve temas süresinde, 25-80°C arasındaki farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'da verilmiştir.

Sıcaklık artışına bağlı olarak yine kurşun hariç atıktan çözünen metal miktarları kısmi bir artış göstermiştir. Sıcaklığın 25°C'den 80°C'ye çıkarılmasıyla çinkonun yaklaşık % 10 daha fazla çözüldüğü belirlenmiştir. 55°C'lik sıcaklık artışına rağmen beklenen tam bir çözünme verimi elde edilememiştir. Atmosferik şartlarda NaOH liçi denemelerinde, çinko ekstraksiyon artığından çinkonun çözünmesine ait kinetiğin kül film difüzyonuyla kontrol edildiği rapor edilmiştir (Yurten, 2011). Benzer kül direncinin burada da hakim olduğu söylenebilir. Çözünme verimini artırabilmek için kütle transferini hızlandırıcı faktörlerin göz önünde bulundurulması gerektiği bir daha karşımıza çıkmaktadır. Bunu sağlayabilmek amacıyla da aynı sistematik denemeler yüksek-sıcaklık basınç reaktöründe daha yüksek sıcaklıklarda yürütülmüştür. Bu konuyla ilgili bulgular aşağıdaki alt başlıkta verilmiştir.

Tablo 4.4. Çinko Ekstraksiyon Artığından H_2SO_4 Liçi ile Metal Ekstraksiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Temas süresi: 120 dk, H_2SO_4 der.: 2 M: Sıvı/katı: 5)

Sıcaklık, °C	Liç Verimi, %			
	% Pb	% Zn	% Fe	% Ca
25	0.05	73.97	24.42	20.37
40	0.06	75.04	24.53	20.34
50	0.03	79.30	25.88	21.09
70	0.05	80.22	28.46	25.94
80	0.04	84.61	34.63	26.55

4.2.2.2. Yüksek Sıcaklık-Basınç Şartlarında H_2SO_4 Liçi

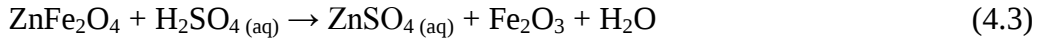
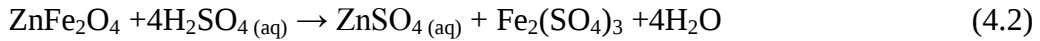
Atmosferik şartlarda yürütülen asidik liç çalışmaları sonucunda çinko ekstraksiyon artığı döner filtre kekindeki çinkonun en fazla 80°C'de % 84.61 oranında çözüldüğü tespit

edilmiştir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle, çözeltiyi oluşturan bileşenlerin kinetik enerjisi ve buhar basınçlarından dolayı, liç ortamının basıncı yükselmekte ve bu da kütle transferi için itici bir kuvvet doğurarak reaktanların etkin temasını sağlamaktadır. Bu nedenle çinko liç verimini artırmak için daha yüksek sıcaklıkların denenmesinin avantajlı olacağı düşünülmüş ve yüksek sıcaklık basınç reaktöründe bir seri asidik liç deneyleri yapılmıştır.

Çinko ekstraksiyon artığının içermiş olduğu çinkonun yüksek sıcaklık-basınç reaktöründe çözünürleştirilmesi üzerine asit derişimi, temas süresi ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.2.2.1. H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

Çinko ekstraksiyon atığının mineralojik bileşimi, çinkonun ekstraksiyon atığı içerisinde demirle birlikte franklinit ve çinko oksit kristal yapısında bulunduğu göstermiştir. Atık içerisinde değerli olan bu bileşenin H₂SO₄ ile aşağıdaki çözünme reaksiyonlarına göre liç olabileceği söylenebilir;

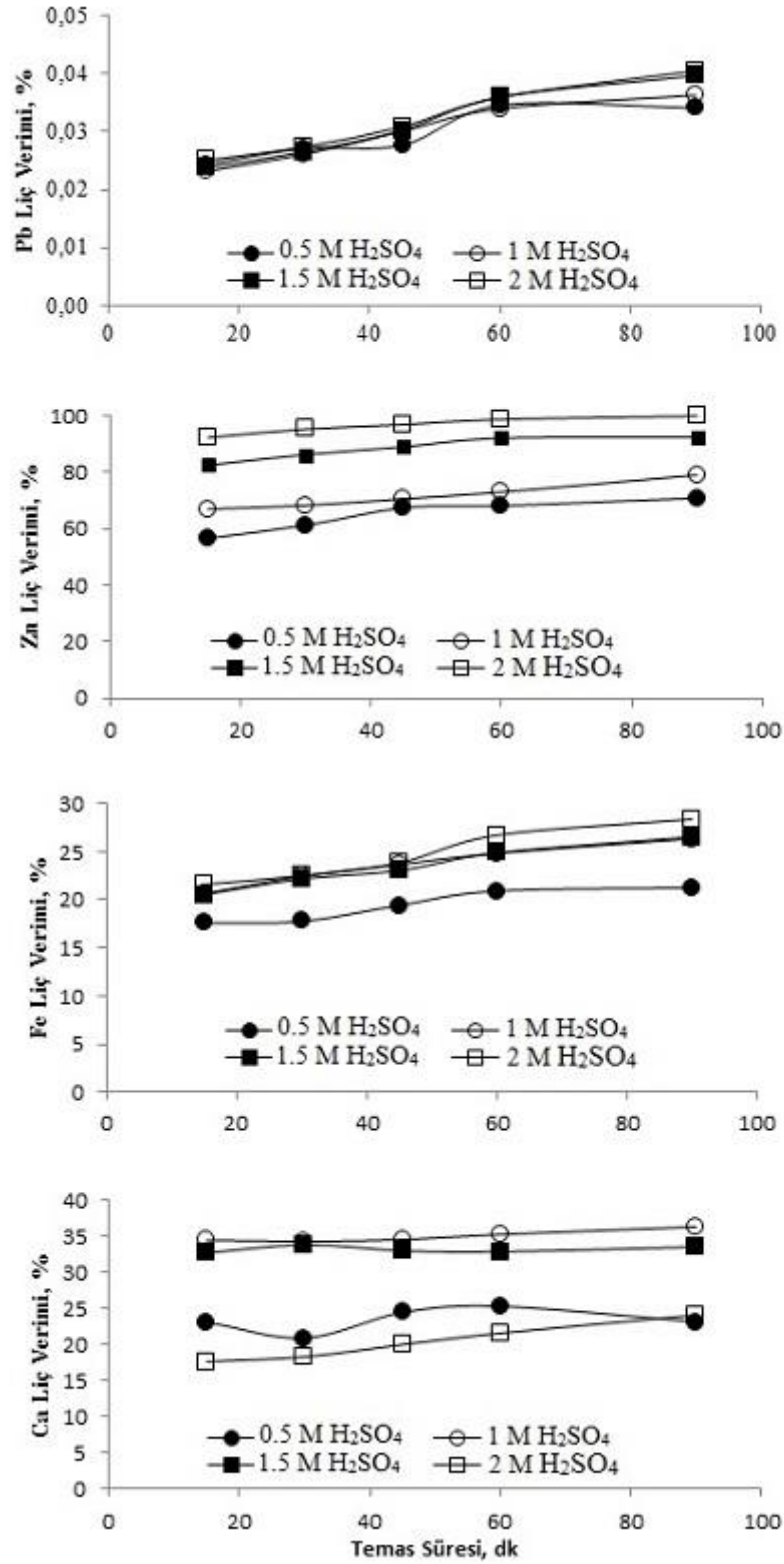


Eşitliklerden de görülebileceği gibi asit derişimi çinkonun liçi üzerine önemli bir etkiye sahip olacaktır. Bu noktadan hareketle, atığın asitte çözünebilecek diğer bileşenleri de dikkate alınarak, derişimin etkisi 0.5-2.0 M arasında değişen H₂SO₄ ortamlarında, sabit sıcaklıkta temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4’da toplu halde verilmiştir.

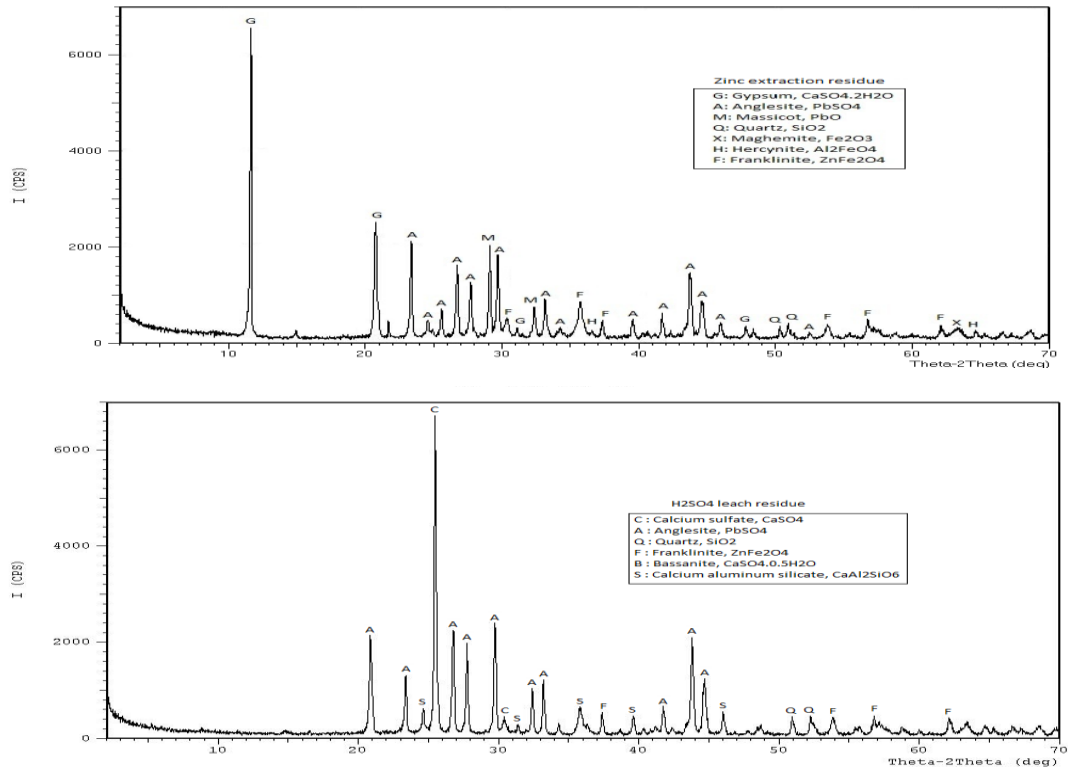
Elde edilen veriler çinko liç verimi üzerine asit derişiminin etkin bir parametre olduğunu doğrulamıştır. 0.5-2.0 M arasındaki farklı derişimlerde yapılan liç deneylerinde, tatminkar çinko ekstraksiyonu 1.5 M ve üzerindeki derişimlerde elde edilebilmiştir. Atmosferik şartlardaki liç verimleriyle karşılaştırıldığında sıcaklığın 100°C’ye yükseltilmesiyle asit derişimine bağlı olarak çinko liç verimi önemli oranda artmıştır. Örneğin; hem atmosferik ve hem de yüksek sıcaklık-basınç şartlarında liç üzerine etkin olan 1.5 ve 2 M H₂SO₄ ortamlarındaki çinko liç verimleri karşılaştırıldığında, 25°C ve 60 dk temas süresine sahip atmosferik şartlarda çinkonun sırasıyla % 57.04 ve % 69.12’si

ekstrakte olurken, aynı şartlar için 100°C’de yaklaşık % 91.96 ve % 98.59’si ekstrakte olmaktadır. 1.5 ve 2 M H₂SO₄ ortamlarında elde edilen verimler karşılaştırıldığında liç işlemi için 2 M H₂SO₄’in daha uygun olduğu söylenebilir.

Şekil 4.4 asit derişiminin bir fonksiyonu olarak temas süresinin etkisini de göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi atıktaki çinkonun önemli bir kısmı 15 dk içerisinde çözünerek çözeltiye geçmektedir. Ancak artan temas süresine bağlı olarak da bir miktar artış göstermekte ancak 60 dakikadan sonra temas süresine bağlı olarak bir değişiklik olmamaktadır. Atıktan yüksek miktarda çinko ekstraksiyonu sağlamak ana amaç olduğundan, % 98.59 gibi yüksek çinko ekstraksiyon veriminin elde edildiği 60 dk’nın en uygun süre olduğu da söylenebilir. Bu şartlarda çinko ekstraksiyon artığından çinko ile birlikte % 19.24 oranında kalsiyum ve % 21.57 oranında demirin de çözündüğü tespit edilmiştir. Kurşun ise atıktaki çözünmeyen PbSO₄ yapısında bulunması nedeniyle H₂SO₄’de çözünmemiş ve bu nedenle çözeltiye çok düşük miktarlarda geçmiştir. Kütlede meydana gelen bu çözünmelerden dolayı, H₂SO₄ liçi sonrasında kalan liç artığı asitte çözünmeyen bileşenlerce de konsantre olmuştur. Bu durumu incelemek için liç bakiyesi mineralojik ve kimyasal analize tabi tutulmuştur. Yapılan analizler sonucunda asitte çözünen bileşenlerin önemli oranda ayrıldığı, liç bakiyesinin kurşun içeriğinin % 15.14’den % 22.29’a yükseldiği ve kurşunca zenginleştiği belirlenmiştir. Bu durum, Şekil 4.5’de verilmiş olan liç atığının mineralojik bileşimini gösteren XRD desenlerinden daha net görülebilmektedir. Atığın bünyesinde bulunup H₂SO₄’de çözünebilen demir ve çinkolu bileşenlerin çözünerek uzaklaştığı, ancak H₂SO₄’de çözünmeyen kurşunun anglezit kristal yapısında atıktaki konsantre olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.4. Kurşun, çinko, demir ve kalsiyumun ekstraksiyon verimlerinin H_2SO_4 konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; karıştırma hızı 700 rpm; sıcaklık: $100^\circ C$)

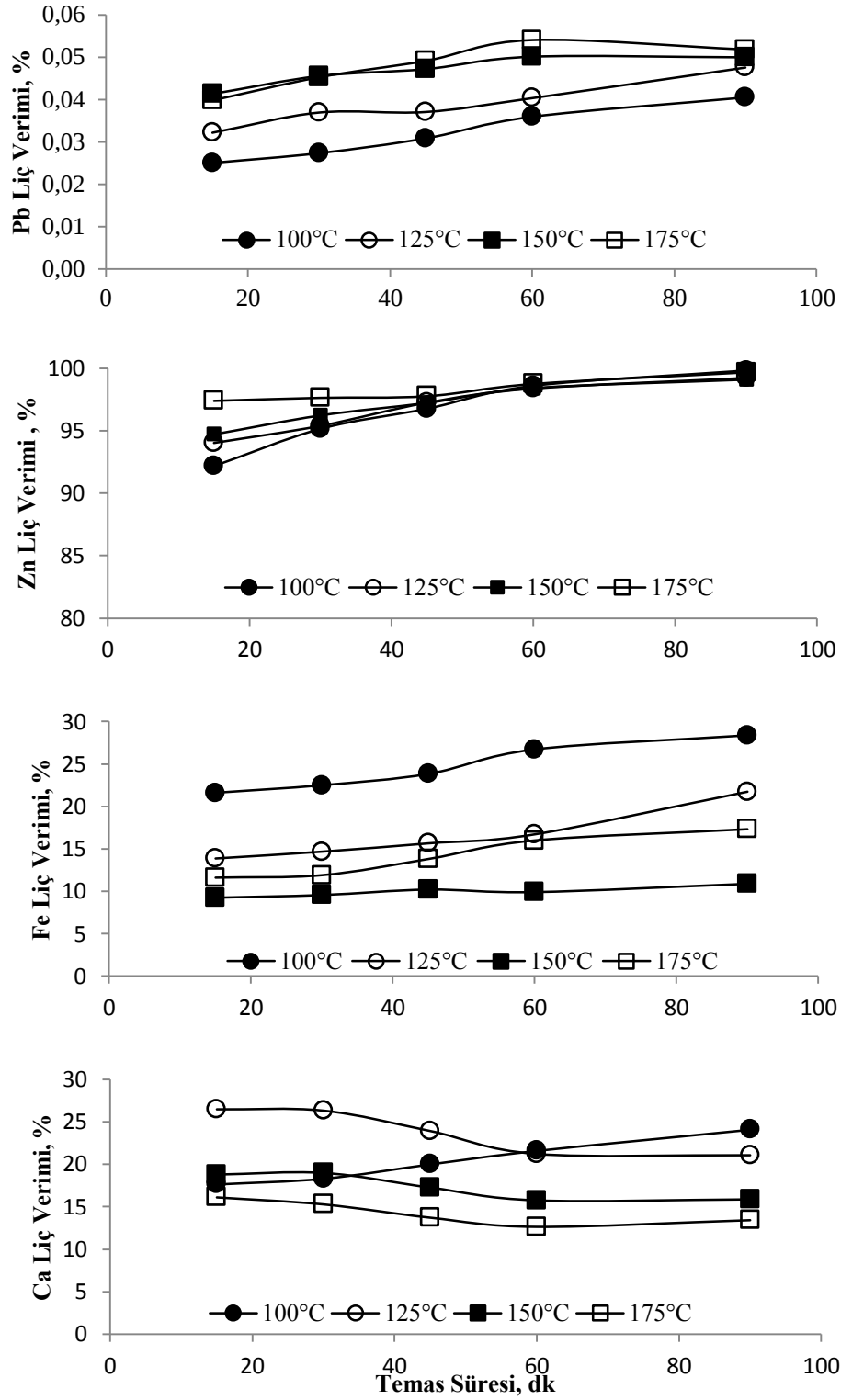


Şekil 4.5. Çinko ekstraksiyon atığı ve H₂SO₄ liç bakiyesinin XRD deseni

4.2.2.2.2. Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi

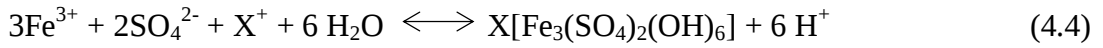
Şekil 4.6 çinko ekstraksiyon atığından çinkonun liçi üzerine sıcaklık ve temas süresinin etkisini göstermektedir. Artan sıcaklık ve temas süresinin ekstraksiyon verimlerinde bir miktar artışa neden olduğu belirlenmiştir. Ancak enerji gereksinimleriyle kıyaslandığında sıcaklık ile liç verimi artışının ihmal edilebilecek mertebede kaldığı söylenebilir. Örneğin; sıcaklığın 100°C'den 175°C'ye yükseltilmesiyle, çinko çözünürlüğünün yaklaşık % 1 civarında, temas süresinin 30 dk'dan 90 dk'ya çıkarılmasıyla da % 6'lar civarında arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle tatminkar düzeyde çinko çözünürlüğünün elde edildiği en uygun sıcaklık ve temas süresinin sırasıyla 100°C ve 60 dk olduğu söylenebilir. Atmosferik şartlarda yürütülen asit liçi sonuçlarıyla kıyaslandığında, 100°C'nin kritik bir değer olduğu söylenebilir. Çünkü, atmosferik şartlardaki verilerle karşılaştırıldığında, sıcaklığın özellikle ferritik yapıli bileşenlerden çinkonun liçi üzerine önemli etkiye sahip bir parametre olduğu daha net söylenebilir. Örneğin; atmosferik şartlarda en yüksek liç verimlerinin elde edildiği 2 M H₂SO₄ ortamında 80°C sıcaklık ve 120 dk temas süresi sonunda çinkonun en fazla % 84.61'i ekstrakte edilebilirken, 100°C sıcaklıkta aynı asit derişiminde çinkonun % 91.96'si 60

dk'da ekstrakte edilebilmiştir. Bu sonuç ekstraksiyon üzerine sıcaklığın önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Kurşun, çinko, demir ve kalsiyumun ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; H_2SO_4 derişimi:2 M ; karıştırma hızı 700 rpm)

İncelenen şartlarda kurşun yine H₂SO₄ ortamında çözünmediğinden dolayı çözeltiye kayda değer oranlarda geçememiştir. Ancak, demir ve kalsiyumun ise liç verimlerinin artan sıcaklığa bağlı olarak bir miktar azaldığı tespit edilmiştir. Demirin azalmasına, jarosit şeklinde çökmesinin neden olduğu düşünülmektedir. Demir iyonları pH 1’de sulu ortamlarda X[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] yapısında jarosit oluşturarak çöker. Liç şartları jarosit için uygun olduğundan muhtemelen çözeltiye geçen demir aşağıdaki reaksiyon gereğince çökmekte ve oluşan jarositte H₂SO₄ ortamında çözünmediğinden ortamdaki demir iyonları azalmaktadır. Benzer durum literatürde de beyan edilmiştir (Li vd., 2010; Shanming vd., 2010). Kalsiyumun da kalsiyum sülfat formunda çöktüğü düşünülmektedir. Havlik ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, liç çözeltisinin soğuması sonucu çözeltideki kalsiyumun, yüksek sıcaklıklarda kalsiyum sülfat formunda kristallenerek çöktüğünü belirtilmiştir (Havlik vd., 2005).



4.2.3. Yüksek Sıcaklık-Basınç H₂SO₄ Liç Bakiyesinden NaOH Liçi ile Pb Ekstraksiyonu

H₂SO₄ liçi sonrasında arta kalan ikincil bakiyenin % 22.29 oranında kurşun içerdiği tespit edilmiştir. İkincil liç kalıntısından kurşunun kazanılması amacıyla, derişimi % 11 ile % 25 arasında değişen farklı NaOH ortamlarında 60 dk süreyle 100°C’de liç deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5’de görülmektedir. H₂SO₄ liçi sonrasında geriye kalan liç bakiyesi içerisindeki kurşunun % 17.5 NaOH ile % 99.65 oranında liç edilebildiği tespit edilmiştir. Bu şartlarda bakiyede kalan çinkonun ise yaklaşık % 5.91’i de NaOH ortamında çözünmüştür.

H₂SO₄ liçi ve sonrasında uygulanan NaOH kademeli liçinde elde edilen sonuçlar, çinko ekstraksiyon artığı döner filtre kekinden kurşun ve çinkonun etkin bir şekilde kazanılması için oldukça uygun yöntem olduğunu göstermiştir. Uygulanan prosesin tek dezavantajının, atıktaki safsızlıkların asit liçiyle çözelti ortamına geçmesi ve elektroliz için arıtılması gereken konsantre çinko çözeltisinin saflaştırılmasını zorlaştırması olacaktır. Ancak, tam tersine NaOH liçiyle yüksek sıcaklıkta kurşun sülfat yapısının bozularak yüksek konsantrasyonlu ve oldukça temiz bir kurşun liç çözeltisinin elde edilmesinin büyük bir avantaj olduğu söylenebilir.

Tablo 4.5. Yüksek sıcaklık-basınç H_2SO_4 liç bakiyesinden, yüksek sıcaklık-basınç NaOH liçi ile kurşun ve çinko ekstraksiyonu (Temas süresi: 60 dk; Sıcaklık: 100°C; Sıvı/Katı:5)

% NaOH derişimi	% Pb	% Zn
11	82.16	5.27
15	89.40	5.53
17.5	99.65	5.91
20	99.68	6.17
22.5	99.63	5.91
25	99.81	6.28

4.2.4. $FeCl_3$ Liç Çalışması Sonuçları

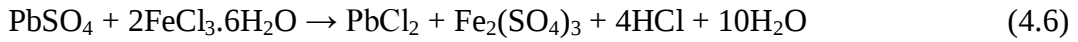
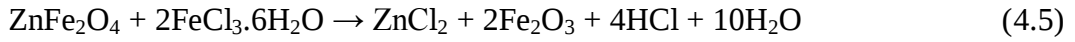
NaOH liç çalışmaları sonucunda çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu kurşunun hemen hemen tamamının çözünebildiği, ancak çinkonun çinko ferrit yapısında olması münasebetiyle tatminkar liç verimlerinin elde edilemediği belirlenmişti. Literatür bilgileri dikkate alınarak atıktan çinkoyu kazanmak için, yukarıda sonuçları verilen sıcak H_2SO_4 liçi uygulanmış ve çinko önemli oranlarda ekstrakte edilebilmiştir. Ancak uygulanan yüksek sıcaklık, seçilen prosesin bir dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için alternatif proseslerin de denemesinin faydalı olacağı bir gerçektir. Literatürde mineral yapıli materyallerden değerli metallerin kazanılması amacıyla demir (III) klorür liçinin de denendiği görölmektedir (Leclerc vd., 2002; Aydoğan vd., 2005; Al-Harabsheh ve Kingman, 2008). Bu noktadan hareketle, atıktan değerli bileşenlerin alınabilmesi amacıyla H_2SO_4 liçinde olduğu gibi atmosferik ve yüksek sıcaklık-basınç şartlarında $FeCl_3$ ile liç çalışmaları da yapılmıştır. İncelenen şartlar ve elde edilen sonuçlar yine aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.4.1. Atmosferik Şartlarda $FeCl_3$ Liçi

4.2.4.1.1. $FeCl_3$ Derişimi ve Temas Süresinin Etkisi

Çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu % 7.98 oranındaki çinko ve % 15.14 oranındaki kurşunu $FeCl_3.6H_2O$ ile ekstrakte ederek çözeltiye alma şartları incelenmiştir. Bu amaçla önce, atığın kimyasal bileşeninde çinkonun tamamının çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$),

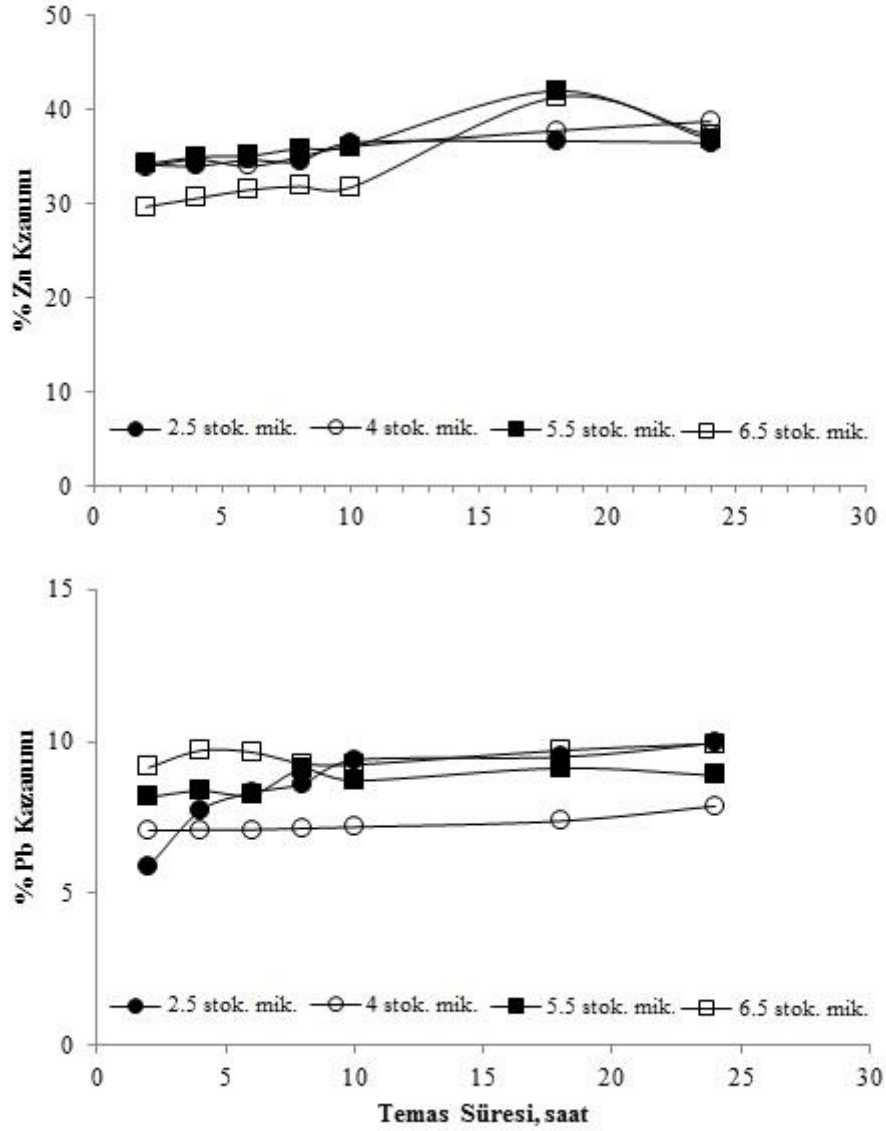
kurşunun da anglezit (PbSO_4) yapısında olduğu ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile verdikleri reaksiyonların Eşitlik 4.5 ve 4.6'deki gibi olduğu kabul edilerek, atığın gramı başına gerekli olan stokiometrik $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarı hesaplanmıştır. Sıvı/katı oranı 5 olacak şekilde 20 g atık ile bu atıktaki çinko ve kurşunu almak için gerekli bir stokiometrik miktar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alınarak atmosferik şartlarda bazı ön denemeler yapılmıştır. Yapılan bu ön denemelerde, tatminkar liç verimlerinin elde edilemediği görülmüştür. Atık içerisindeki safsızlıkların $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile vermiş olduğu yan reaksiyonlar nedeniyle muhtemelen bir stokiometrik miktar yeterli gelmemiştir. Benzer durum Leclerc vd.'nin (2002) çinko ferrit yapısında çinko içeren ark fırın baca tozlarından $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile çinkonun kazanılması amacıyla yaptıkları çalışmalarında da rapor edilmiştir. Ferritik yapıdaki materyalden çinkonun en fazla $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ molar oranının 10 olduğu ortamlarda ve % 80 civarında çözünbildiği ifade edilmiştir. Bu nedenle yüksek liç verimleri elde edebilmek için, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimi 2.5-6.5 stokiometrik miktar arasında değiştirilerek atıktan çinko ve kurşunun liçi üzerine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarının etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.7'da verilmiştir.



Şekilden de görüldüğü gibi, artan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimi ve temas süresine bağlı olarak ekstraksiyon verimleri bir miktar artış göstermektedir. Bu artışlar çinko liçinde daha kayda değer oranlarda olurken, kurşunda oldukça düşük kalmıştır. Liç verimlerinin daha anlamlı olduğu çinko liçinde, en yüksek liç verimlerin $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stokiometrik miktarının 4 katı olduğu şartlarda elde edildiği, ancak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ miktarının belirli değer üzerine çıkmasıyla da önemli azalmaların olduğu belirlenmiştir. 4 stokiometrik miktar üzerindeki ortamlarda karışımın aşırı viskoz ve süzme zorluğu olan bir hal aldığı gözlenmiştir. Bu durumun ortama ilave dilen $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün hidroliz ürünü olan jelimsi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'den kaynaklandığı tespit edilmiştir. Oldukça hacimli ve süzme zorluğu olan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çinko ekstraksiyon atığının yüzeyini kaplayarak kütle transferine engel olmakta ve bu nedenle de liç verimleri düşmektedir. Temas süresine bağlı olarak da verimlerin 18 saate kadar artarak % 38'ler civarına çıktığı, 18. saatten sonra ise artan temas süresiyle fazla değişmediği tespit edilmiştir.

Farklı $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimleri ve temas sürelerinde gerçekleştirilen deneyler gerek çinko ve gerekse de kurşun liç verimlerinin oldukça düşük olduğunu göstermiştir. En

yüksek çinko ekstraksiyonun sağlandığı şartlar olarak 5.5 stokiometrik miktar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 18 saat temas süresi olduğu ve atıktaki çinko ve kurşunun bu şartlarda % 42.00 ve % 9.12 oranında liç olabildiği belirlenmiştir. Ancak, süzme zorlukları ve FeCl_3 sarfiyatı dikkate alındığında 4 stokiometrik miktar FeCl_3 'ün daha uygun olduğu söylenebilir. Bu şartlarda çinkonun % 37.38 kurşunun ise % 7.38 oranında çözünmüştür.



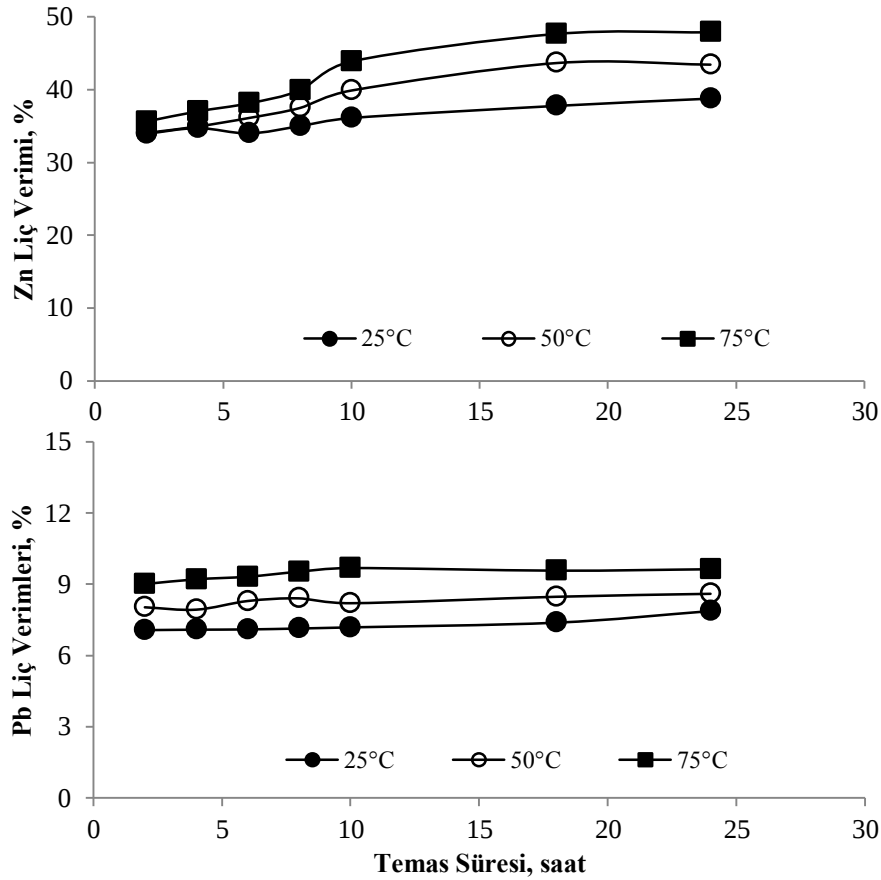
Şekil 4.7. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin FeCl_3 derişimi ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; sıcaklık: 25°C)

4.2.4.1.2. Sıcaklık ve Temas Süresinin Etkisi

Çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşunun FeCl_3 ile liçi üzerine sıcaklığın etkisi 25, 50 ve 75°C 'de temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de görülmektedir. Her iki metalin liç verimleri artan sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. En yüksek liç verimleri çinkoda 75°C 'de % 48'ler seviyesinde gerçekleşirken, kurşun liç verimlerinin oldukça düşük kaldığı ve yine en fazla 75°C 'de % 9.63 oranında olduğu tespit edilmiştir.

Artan temas süresine bağlı olarak kurşun liç veriminin değişmediği ve çözünmelerin ilk bir saat içerisinde gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.8). Çinko liç verimlerinin ise yine 18. saate kadar düşük oranda da olsa arttığı, 18 saatten sonra ise değişmediği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; atmosferik şartlarda FeCl_3 ile çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşunun tatminkar oranlarda çözünmediği söylenebilir.



Şekil 4.8. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; FeCl_3 derişimi: 4 stok. mik.)

4.2.4.2. Yüksek Sıcaklık-Basınç Şartlarında FeCl₃ Liçi

Çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşunun H₂SO₄ ile liçinin incelendiği deneylerde olduğu gibi (bölüm 4.2.2.1.3), atmosferik şartlarda tatminkar liç verimleri elde edilememiştir. Ancak artan sıcaklıkla özellikle anlamlı olan çinko liç verimlerinin artması, daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek verimlerin ve buna bağlı olarak çinko kazanımlarının mümkün olabileceğini göstermektedir. Bu noktadan hareketle, atıktan FeCl₃ liçi ile daha yüksek sıcaklıklarda çinkonun kazanılabilme durumunu incelemek amacıyla yüksek sıcaklık-basınç reaktöründe liç çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

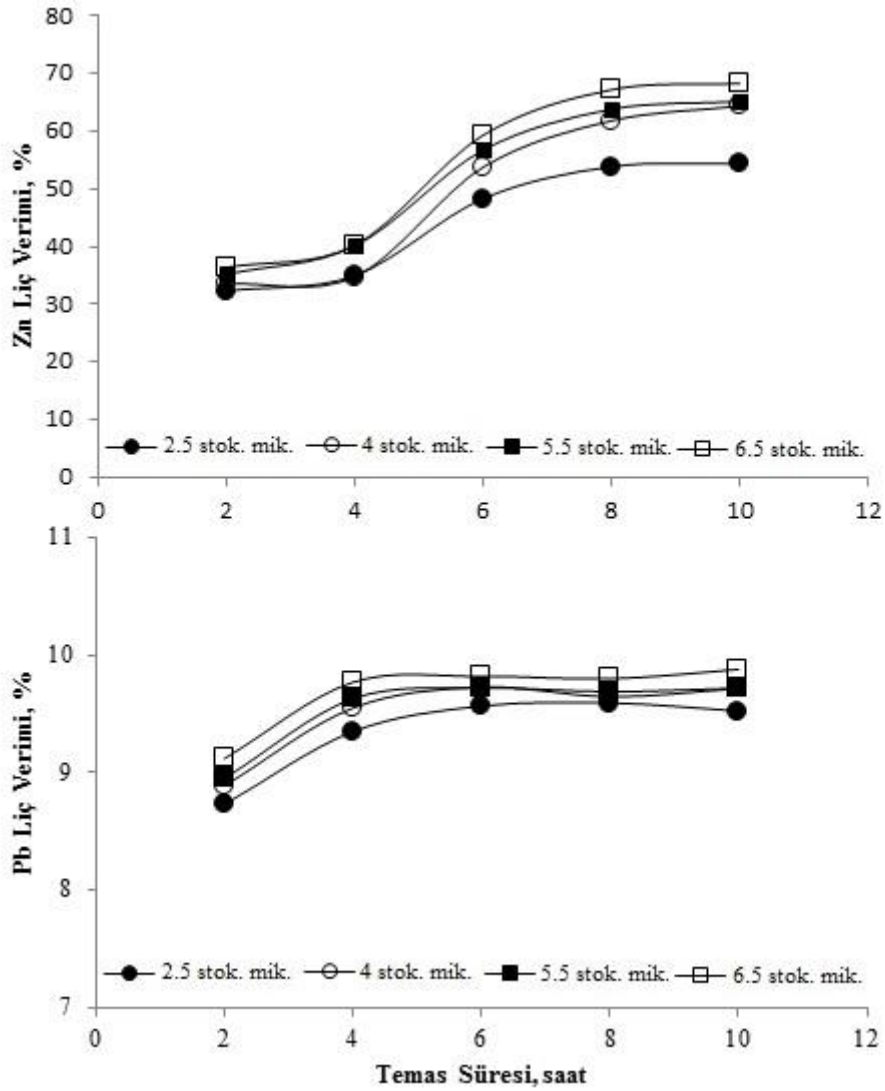
4.2.4.2.1. FeCl₃ Derişimi ve Temas Süresinin Etkisi

Çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşunun yüksek sıcaklık-basınç şartlarında FeCl₃ ile liçi üzerine FeCl₃ derişiminin etkisi, Eşitlik 4.5. ve 4.6'ye göre hesaplanmış olan stokiometrik FeCl₃ miktarı esas alınarak farklı stokiometrik miktarlarda temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 4.9 çinko ve kurşun liç verimlerinin, FeCl₃ miktarı ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, artan FeCl₃ miktarına bağlı olarak her iki metalin liç verimleri artmaktadır. Her iki metalin liç verimlerine bakıldığında, atmosferik şartlardakine benzer olarak çinko liç verimlerinin % 60'ların üzerinde ve kısmen anlamlı olduğu, ancak kurşunun yine % 10'lar seviyesinde oldukça düşük kaldığı tespit edilmiştir.

Çinkoda liç verimleri artan FeCl₃ miktarına bağlı olarak 4 stokiometrik miktarın üzerinde bir miktar artış göstermektedir. Ancak FeCl₃ stokiometrik miktarının 4'den 5.5'e çıkarılmasıyla, yani yaklaşık FeCl₃ miktarının % 37.5 oranında artırılmasıyla, liç verimindeki artış sadece % 1'ler seviyesinde olmaktadır (Şekil 4.9). Bu nedenle, 4 stokiometrik miktarın en uygun FeCl₃ miktarı olduğu söylenebilir.

Artan temas süresine bağlı olarak da liç verimlerinin belirli bir süreye kadar arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Liç verimlerinin anlamlı olduğu çinkoda, 8 saate kadar verimin arttığı 8. saatten sonra hemen hemen sabit kaldığı, kurşun liç verimlerinin ise 4. saatten sonra değişmediği belirlenmiştir. Bu sonuç itibarıyla, 8 saatlik temas süresinin yüksek sıcaklık-basınç FeCl₃ liçi için en uygun süre olduğu söylenebilir. Atmosferik şartlarda yürütülen liç çalışmalarının sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, FeCl₃ miktarında bir

değişiklik olmazken, artan sıcaklığın çinko liç verimini artırdığı, gerekli temas süresini de önemli oranlarda düşürdüğü söylenebilir.

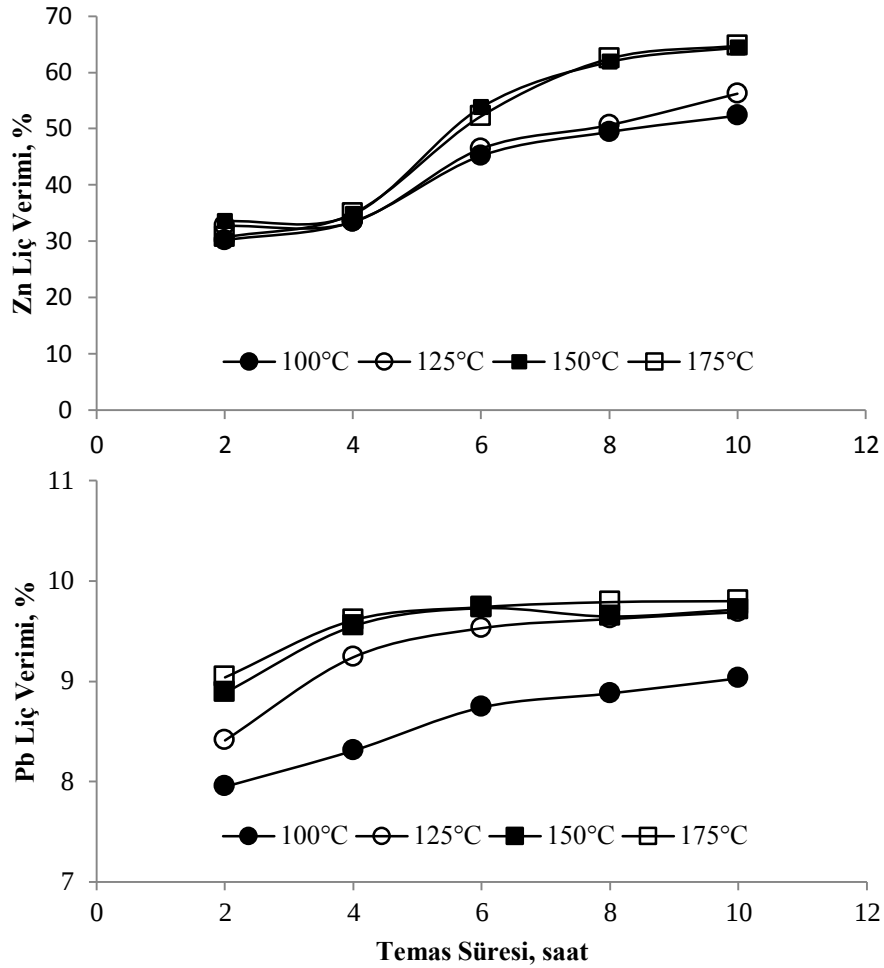


Şekil 4.9. Kurşun, çinko ekstraksiyon verimlerinin FeCl_3 konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; sıcaklık 150°C ; karıştırma hızı 700 rpm)

4.2.4.2.2. Sıcaklık ve Temas Sürenin Etkisi

Atmosferik şartlarda uygulanan FeCl_3 liçi sonuçları ve bölüm 4.2.4.1.2’de elde edilen bulgular, artan sıcaklığın liç verimi ve temas süresi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu etkiyi daha net ortaya koyabilmek amacıyla $100\text{-}175^\circ\text{C}$ arasında değişen farklı sıcaklıklarda temas süresine bağlı olarak liç denemeleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10’da verilmiştir.

Sıcaklık artışına bağlı olarak, kurşun liç verimlerinin değişmediği, çinkonun ise sıcaklığa bağlı olarak 150°C'ye kadar arttığı, ancak 150°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kayda değer bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.10). Artan temas süresine bağlı olarak da özellikle çinko liç verimleri artmaktadır. 100°C'de 8 saatlik temas süresinden sonra liç verimlerinde önemli bir değişiklik olmazken, yüksek sıcaklıklarda artan temas süresiyle çözünmeler devam etmekte ve liç verimleri artmaktadır.



Şekil 4.10. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi (sıvı/katı:5; FeCl₃ derişimi: 4 stok ; karıştırma hızı 700 rpm)

4.3. Liç Kinetiği

Katı çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu kurşun ve çinkonun NaOH, H₂SO₄ ve FeCl₃ çözeltileriyle liç edilerek kazanılmasını temsil eden Eşitlik 4.1, 4.2, 4.3, 4.5 ve 4.6 dikkate alındığında, liç reaksiyonlarının bir katı ile bir sıvı fazdan oluşan heterojen bir tepkime olduğu görülebilir. Bu nedenle liç kinetiği de heterojen tepkime kinetiği ile

açıklanabilir. Saf olmayan katı maddelerden sıvı bir çözücüyle değerli bileşenlerin liçi küçülen çekirdek modeline uymaktadır (Levenspiel, 1972). Model denklemleri incelendiğinde çözünme kesirlerinin temas süresi ve sıcaklığın fonksiyonu olduğu görülebilir. Bu nedenle, optimize edilen şartlarda çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun liçi üzerine sıcaklık ve temas süresinin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları, sırasıyla yüzeydeki sıvı film difüzyonu, kül difüzyonu ve kimyasal reaksiyonu temsil eden ve Eşitlik 4.7 - 4.9'de verilen kinetik denklemlere uygulanmak suretiyle kurşun ve çinkonun liç kinetiği ortaya konulmaya çalışılmıştır.

$$k_{sd}.t = X_B \quad (4.7)$$

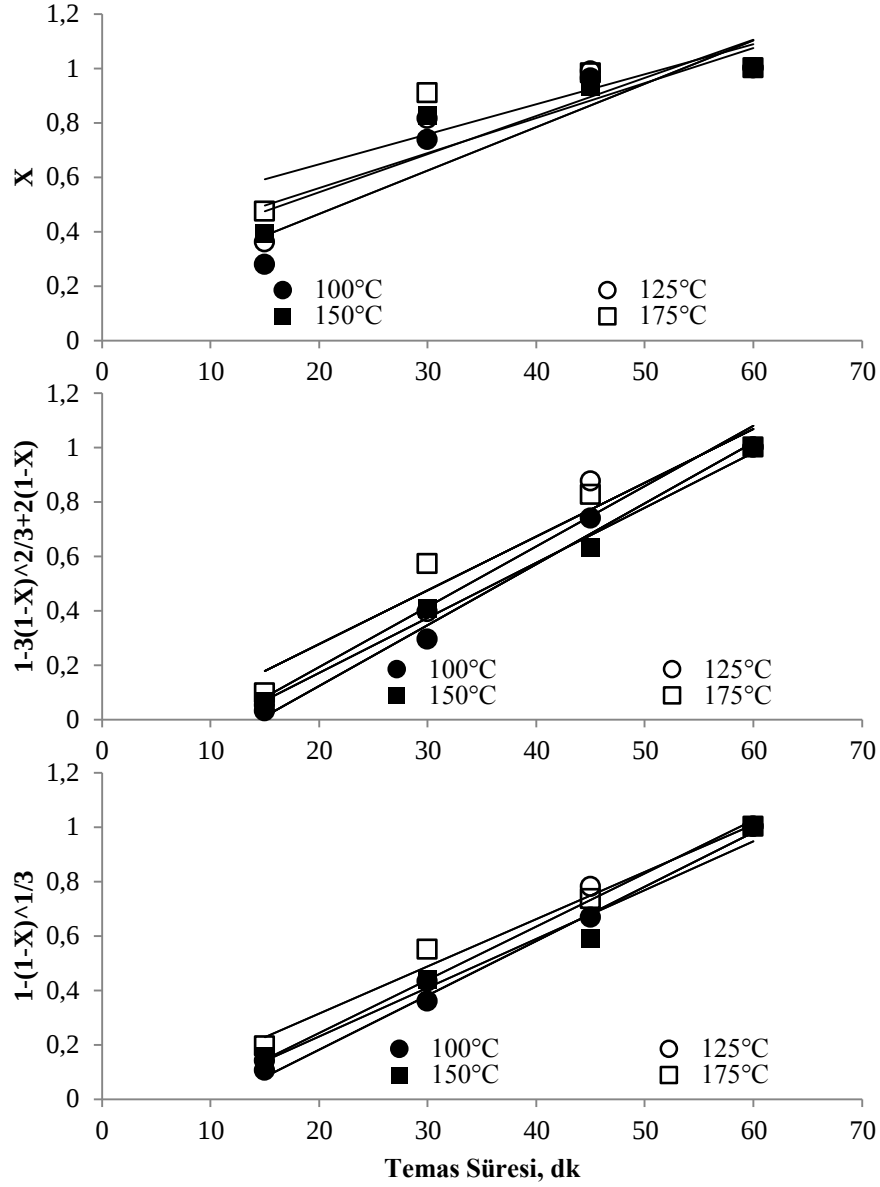
$$k_{kd}.t = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (4.8)$$

$$k_R.t = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (4.9)$$

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 'da NaOH ile kurşun ve çinko liçi için farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerden çizilen kinetik modellere ait grafikleri, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 ise grafiklerdeki her bir model için çizilen doğruların denklemlerini, eğimlerinden hesaplanan hız sabitlerini ve modellere uygunluğunun göstergesi olan regrasyon katsayılarını (R^2) göstermektedir. Regrasyon katsayılarına bağlı olarak, çinko ekstraksiyon atığından NaOH ile kurşun liç kinetiğinde kimyasal reaksiyon ve kül filmi difüzyonunun birlikte etkin olduğu söylenebilir. Benzer durum Gbor ve arkadaşlarının nikel izabe cüruflarından metallerin sulu SO_2 çözeltisiyle ekstraksiyonunu araştırdıkları çalışmada da rapor edilmiştir. Cüruftan Co ve Ni'in liç mekanizmasının difüzyon ağırlıklı karışık bir mekanizmadan oluştuğu belirtilmektedir (Gbor vd., 2000). Sinadonovic ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada kurşun sülfatın $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ ile liçinde $MgCl_2$ durumunda reaksiyon kontrollü $CaCl_2$ durumunda ise difüzyon kontrollü modeller baskın olmakla beraber karışık bir kinetiğin söz konusu olduğu rapor edilmiştir (Sinadoviç vd., 1997). Benzer şekilde Terry ve Monhemius tarafından yapılan çalışmada ise hemimorfit ve willemitin asidik ortamdaki liçinin sırasıyla difüzyon ve kimyasal kontrollü olduğu belirtilmiştir (Terry ve Monhemius, 1983).

Çinkonun çözünürlüğünün ise daha çok kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.12 ve Tablo 4.7). Çinko ekstraksiyon atığı içerisindeki çinkonun çinko ferrit formunda olduğu ve NaOH ile reaksiyonun liç işlemini kontrol ettiği görülmektedir. Elde edilen regrasyon değerlerine bakıldığında, yüksek sıcaklıklarda kül

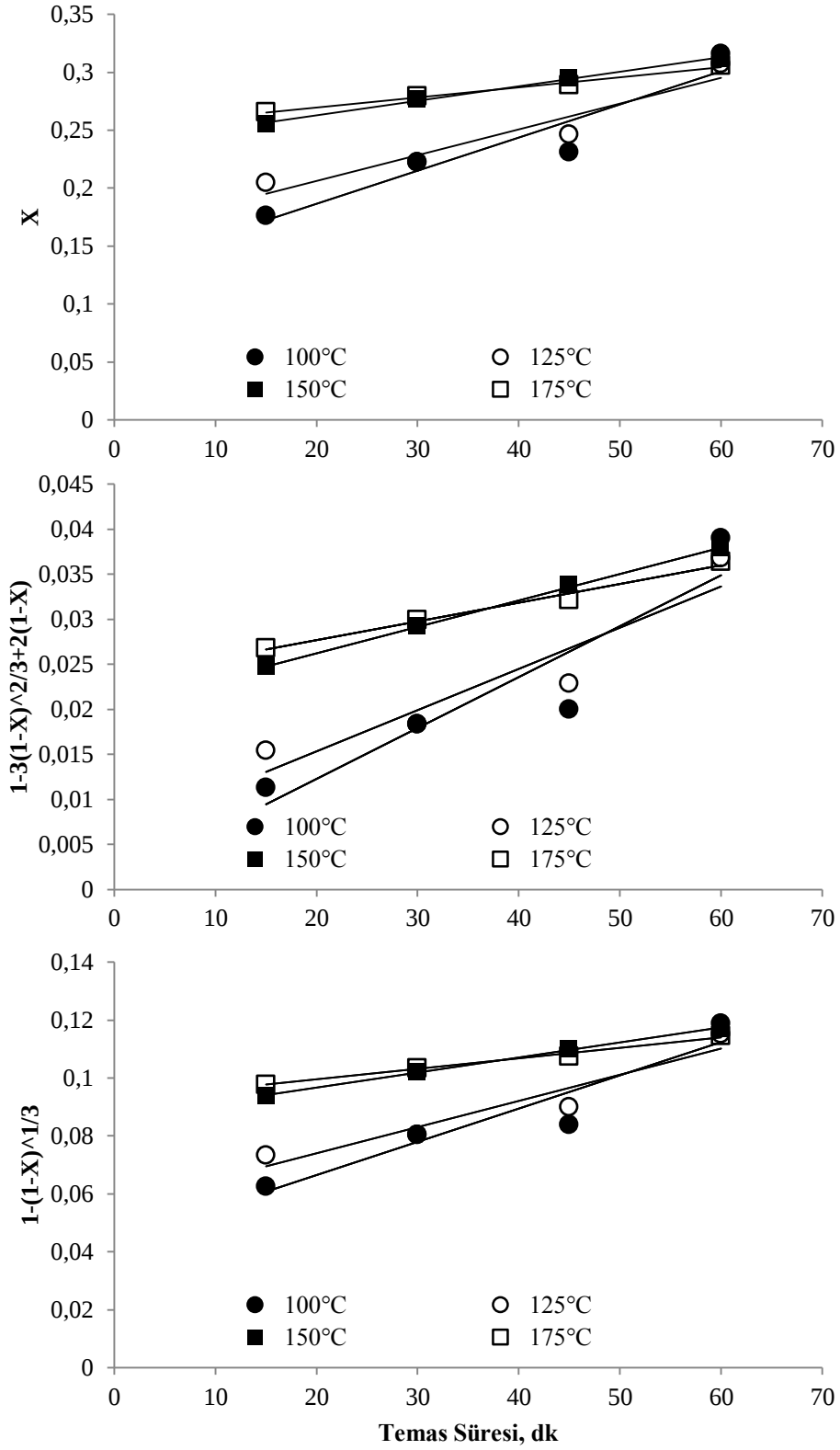
filmi difüzyon kontrolünün de etkinliğinin arttığı ve liç mekanizmasının yüksek sıcaklıklarda kül film difüzyonu ve kimyasal reaksiyondan oluşan ikili bir mekanizmayla kontrol edildiği görülebilmektedir.



Şekil 4.11. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile kurşun liçine ait kinetik model grafikleri

Tablo 4.6. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile kurşun liçine ait kinetik model eşitlikleri

Pb	Sıcaklık, °C	Deneysel Denklem	$k_R(\text{dk}^{-1})$	R^2
X → t Sıvı Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.016x + 0.1454$	-	0.8655
	125	$y = 0.014x + 0.2661$	-	0.8145
	150	$y = 0.0129x + 0.302$	-	0.8354
	175	$y = 0.011x + 0.4272$	-	0.7414
$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \rightarrow t$ Kül Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.0224x - 0.3238$	-	0.9882
	125	$y = 0.0222x - 0.2507$	-	0.9588
	150	$y = 0.0202x - 0.2337$	-	0.992
	175	$y = 0.0198x - 0.1176$	-	0.9493
$1-(1-X)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal Reaksiyon	100	$y = 0.02x - 0.2181$	0.02	0.9966
	125	$y = 0.0196x - 0.1475$	0.0196	0.9933
	150	$y = 0.018x - 0.1287$	0.018	0.9684
	175	$y = 0.0174x - 0.0338$	0.0174	0.9855

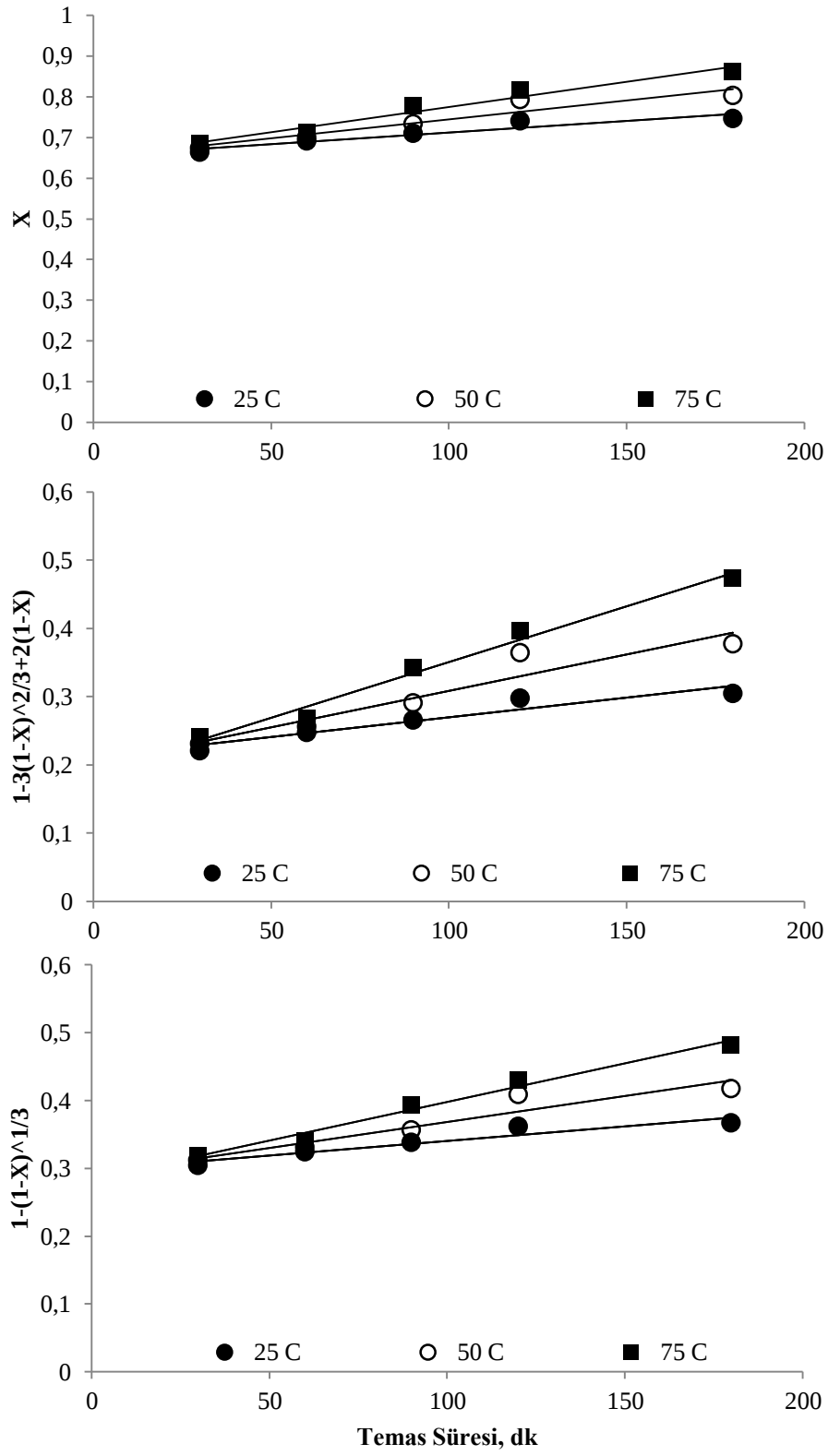


Şekil 4.12. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri

Tablo 4.7. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç NaOH ile çinko liğine ait kinetik model eşitlikleri

Pb	Sıcaklık, °C	Deneysel Denklem	$k_R(\text{dk}^{-1})$	R^2
$X \rightarrow t$ Sıvı Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.0028x + 0.1297$	-	0.9009
	125	$y = 0.0022x + 0.1619$	-	0.9162
	150	$y = 0.0012x + 0.238$	-	0.897
	175	$y = 0.0009x + 0.2523$	-	0.8882
$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \rightarrow t$ Kül Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.0006x + 0.001$	-	0.853
	125	$y = 0.0005x + 0.0062$	-	0.8775
	150	$y = 0.0003x + 0.0204$	-	0.9996
	175	$y = 0.0002x + 0.0236$	-	0.9841
$1-(1-X)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal Reaksiyon	100	$y = 0.0011x + 0.0435$	0.0011	0.9435
	125	$y = 0.0009x + 0.056$	0.0009	0.9593
	150	$y = 0.0005x + 0.0863$	0.0005	0.9978
	175	$y = 0.0004x + 0.0922$	0.0004	0.9875

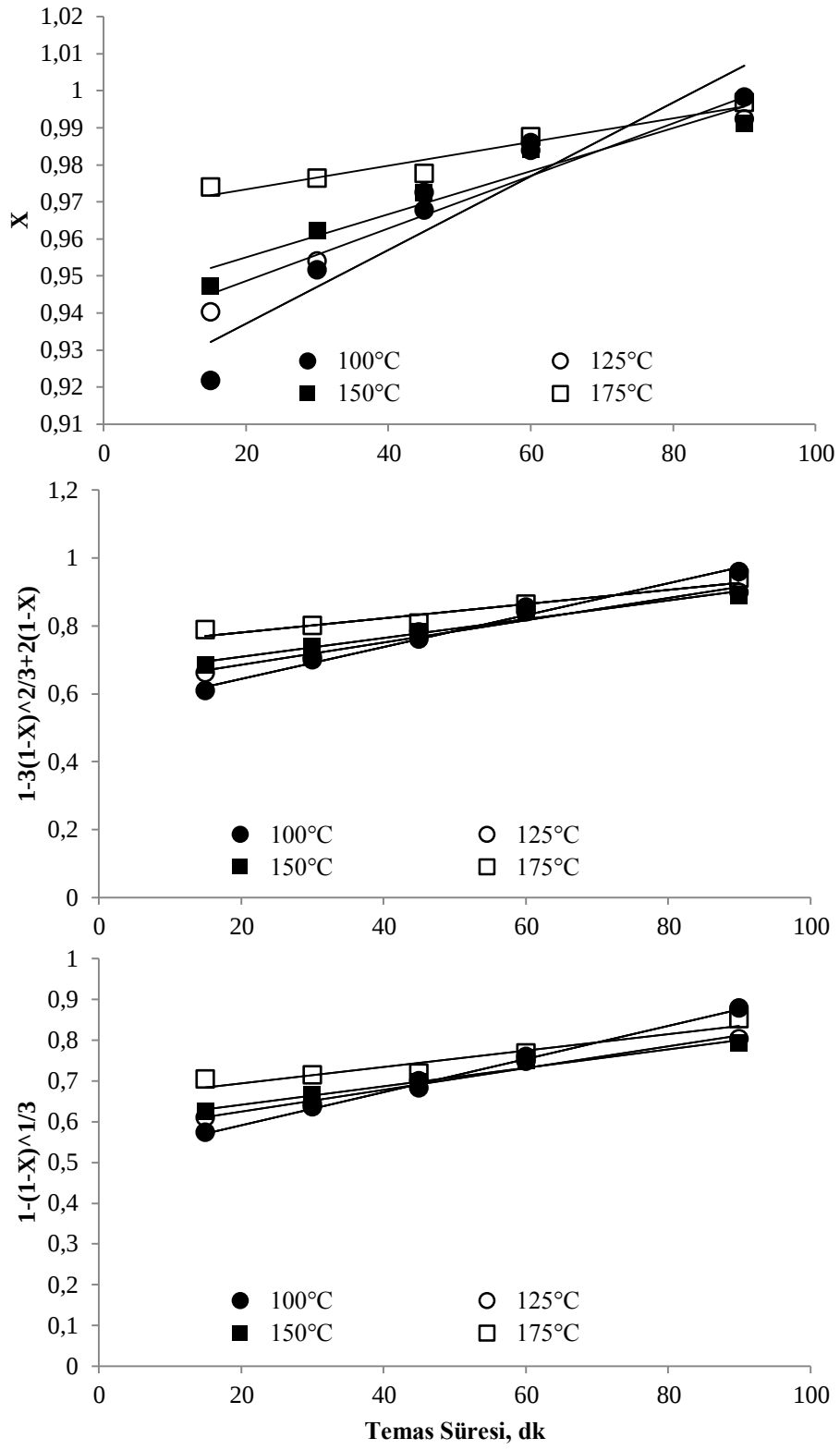
Çinko ekstraksiyon atığının H_2SO_4 ortamında atmosferik ve yüksek basınç-sıcaklık liçi sonucu elde edilen liç verileri ile çizilen liç kinetik modelleri Şekil 4.13 ve 4.14’de, modellere ait denklemler ve regresyon katsayıları ise Tablo 4.8 ve 4.9’de görülmektedir. Atmosferik liç şartlarında liç mekanizmasını kontrol eden adımın kül filmi difüzyonunun olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık-basınç şartlarında ise kül difüzyonuyla birlikte kimyasal reaksiyonun da etkin olduğu ve liç mekanizmasını kontrol eden basamağın kül film difüzyonu-kimyasal reaksiyonlu karışık bir mekanizma olduğu belirlenmiştir. Atığın saf olmayan yapısı içerisinde düşük oranda bulunan çinko ferritin çözünme reaksiyonu, yapıdaki safsızlıkların oluşturduğu dirençten dolayı kül filmi ve sıvı filmi difüzyonlarına göre daha zor olmaktadır. Bu nedenle çinko ekstraksiyon atığından çinkonun H_2SO_4 ile liçi, saf çinko ferritin asidik ortamlardaki çözünme kinetiklerine göre farklılıklar göstermektedir. Örneğin; Nunez ve arkadaşı tarafından yapılan bir çalışmada saf çinko ferrit yapısının HCl ile liç işleminde liç kinetiğinin katı yüzeyinde kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu beyan edilmiştir (Nunez ve Vinals, 1984). Yine Zhang vd. tarafından yapılan benzer bir çalışmada da çinko ferritin sülfürik asit ortamındaki liçine ait kinetiğin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir (Zhang vd. 2010)



Şekil 4.13. Çinko ekstraksiyon atığından H₂SO₄ ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri

Tablo 4.8. Çinko ekstraksiyon atığından H₂SO₄ ile çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri

Zn	Sıcaklık, °C	DeneySEL Denklem	$k_{kd}(dk^{-1})$	R^2
$X \rightarrow t$ Sıvı Filmi Difüzyonu	25	$y = 0.0006x + 0.6558$	-	0.8928
	50	$y = 0.0009x + 0,519$	-	0.9005
	75	$y = 0.012x + 0,6514$	-	0.9624
$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ Kül Filmi Difüzyonu	25	$y = 0.0006x + 0,212$	0.0006	0.9041
	50	$y = 0.0011x + 0,2013$	0.0011	0.9031
	75	$y = 0.0016x + 0,1876$	0.0016	0.9827
$1-(1-X)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal Reaksiyon	25	$y = 0.0004x + 0,2977$	-	0.9008
	50	$y = 0.0008x + 0,2912$	-	0.9031
	75	$y = 0.0011x + 0,2835$	-	0.9803

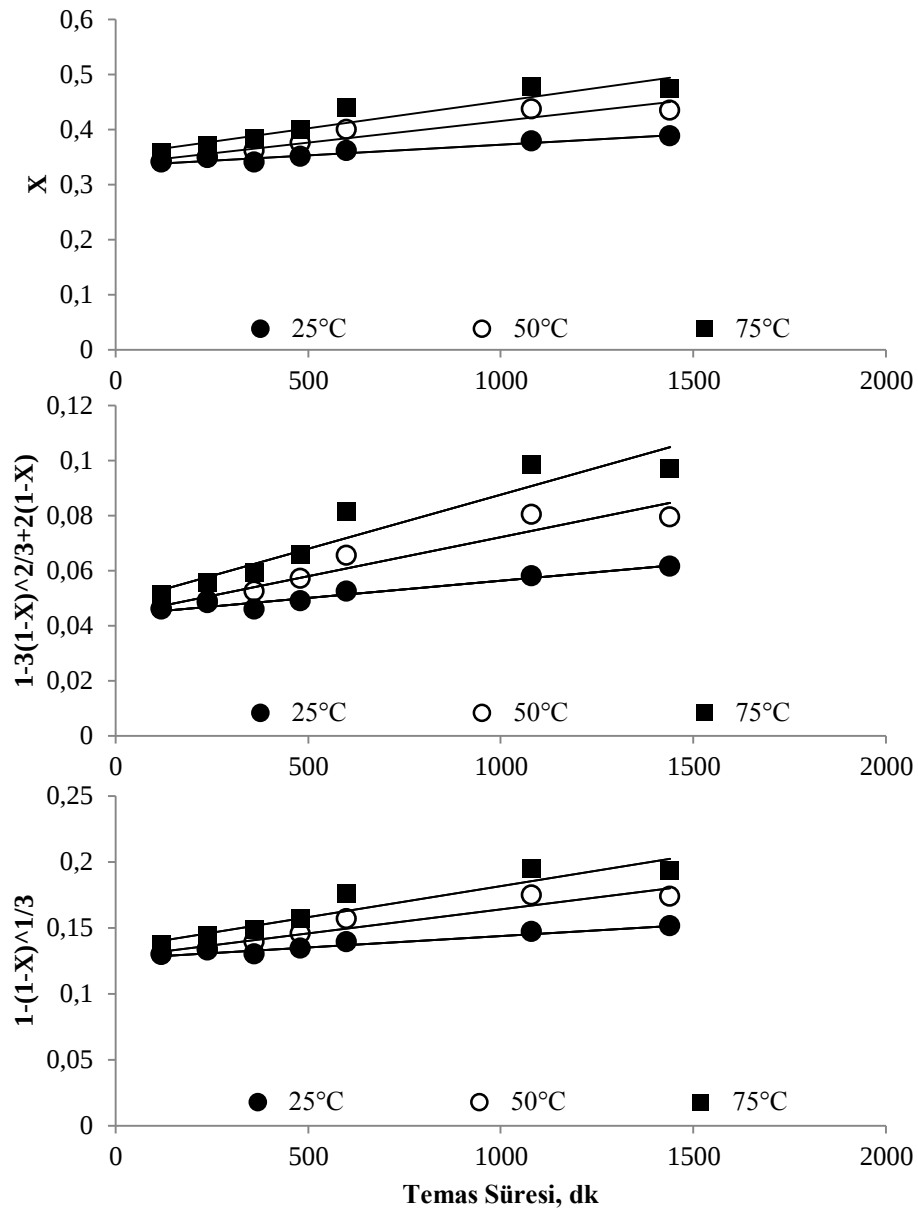


Şekil 4.14. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç H_2SO_4 ile çinko liğine ait kinetik model grafikleri

Tablo 4.9. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç H_2SO_4 ile çinko liğine ait kinetik model eşitlikleri

Zn	Sıcaklık, °C	Deneysel Denklem	$k_R(dk^{-1})$	R^2
X → t Sıvı Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.001x + 0.9173$	-	0.9123
	125	$y = 0.0007x + 0.9344$	-	0.9202
	150	$y = 0.0006x + 0.9434$	-	0.9247
	175	$y = 0.0003x + 0.967$	-	0.9415
$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \rightarrow t$ Kül Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.0047x + 0.5504$	-	0.9881
	125	$y = 0.0033x + 0.6198$	-	0.9668
	150	$y = 0.0028x + 0.6532$	-	0.9663
	175	$y = 0.0021x + 0.7386$	-	0.9248
$1-(1-X)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal Reaksiyon	100	$y = 0.0041x + 0.509$	0.0041	0.9969
	125	$y = 0.0027x + 0.571$	0.0027	0.9808
	150	$y = 0.0023x + 0.5963$	0.0023	0.9784
	175	$y = 0.002x + 0.6533$	0.002	0.9091

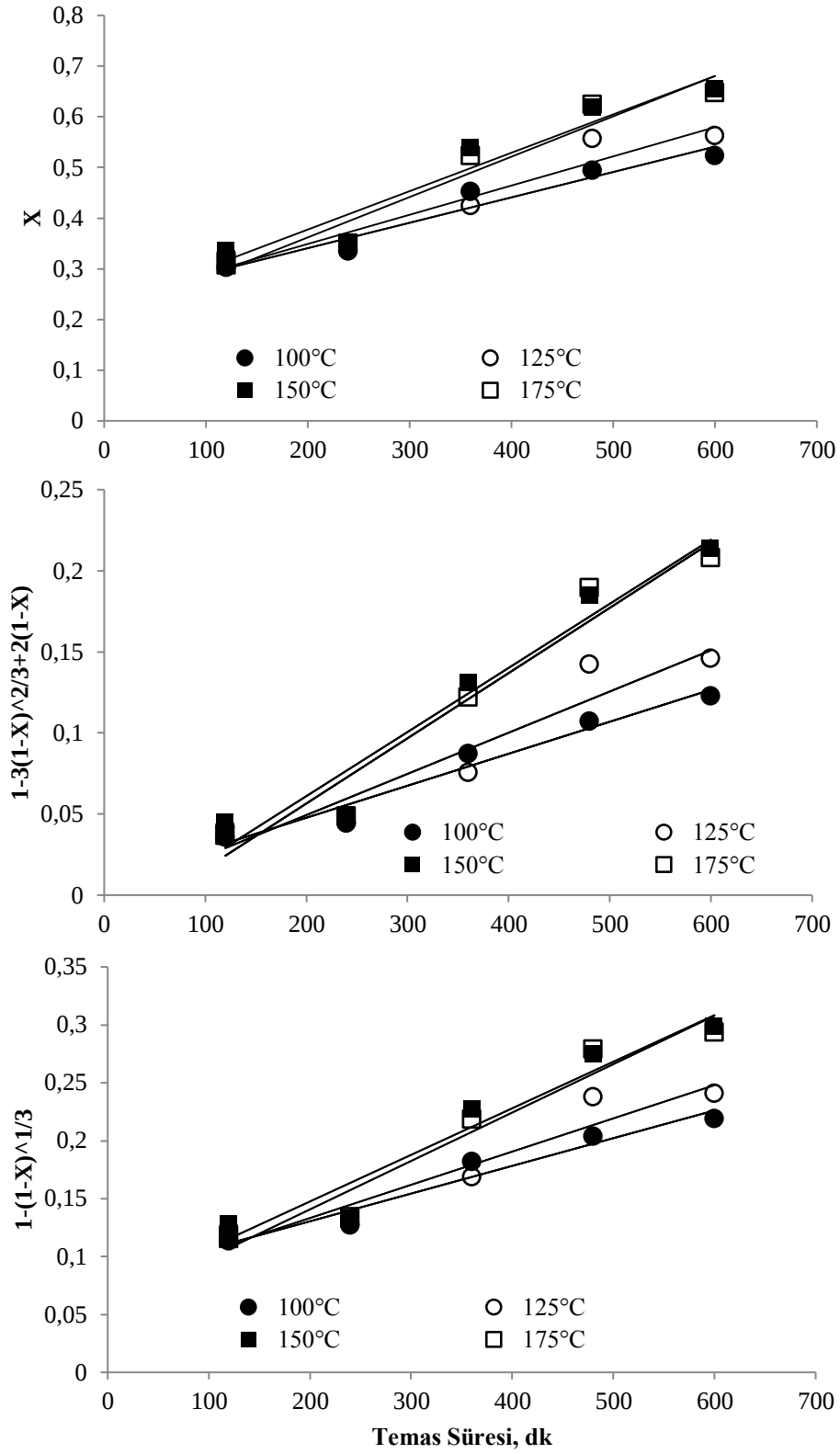
Çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşunun FeCl_3 ile atmosferik ve yüksek sıcaklık- basınç liçine ait kinetik modeller Şekil 4.15-4.16 ve Tablo 4.10-4.11’de görülmektedir. Atmosferik ve yüksek sıcaklık- basınç liçine ait çinko ekstraksiyon atığının FeCl_3 çözünürlüğünün kül difüzyonu kontrollü olduğu belirlenmiştir. Liç esnasında, çözeltide bulunan Fe(III) iyonlarının ortam şartlarına bağlı olarak hidroliz olarak Fe(OH)_3 halinde çöktüğü ve büyük hacimli, viskozitesi yüksek süzme zorluğu olan bir ortamın oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu duruma bağlı olarak çözeltinin katı tanecik içerisine yeteri derecede difüzlenemediği ve bundan kaynaklı olarak da kül difüzyon kontrollünün baskın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.15. Çinko ekstraksiyon atığından atmosferik basınç FeCl_3 ile çinko liçine ait kinetik model grafikleri

Tablo 4.10. Çinko ekstraksiyon atığından atmosferik basınç FeCl_3 ile çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri

Zn	Sıcaklık, °C	Deneysel Denklem	$k_{kd}(\text{dk}^{-1})$	R^2
$X \rightarrow t$ Sıvı Filmi Difüzyonu	25	$y = 0.0023x + 0.3338$	-	0.9494
	50	$y = 0.0047x + 0.3366$	-	0.9159
	75	$y = 0.0059x + 0.3535$	-	0.8895
$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ Kül Filmi Difüzyonu	25	$y = 0.0008x + 0.0437$	0.0008	0.9547
	50	$y = 0.0017x + 0.0438$	0.0017	0.9237
	75	$y = 0.0024x + 0.0483$	0.0024	0.9007
$1-(1-X)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal Reaksiyon	25	$y = 0.001x + 0.1265$	-	0.951
	50	$y = 0.0022x + 0.1274$	-	0.9186
	75	$y = 0.0028x + 0.1346$	-	0.8937



Şekil 4.16. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç FeCl_3 ile çinko liçine ait kinetik model grafikleri

Tablo 4.11. Çinko ekstraksiyon atığından yüksek-sıcaklık basınç FeCl_3 ile çinko liğine ait kinetik model eşitlikleri

Zn	Sıcaklık, °C	Deneysel Denklem	$k_{kd}(\text{dk}^{-1})$	R^2
X → t Sıvı Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.0005x + 0.2408$	-	0.9442
	125	$y = 0.0006x + 0.2334$	-	0.9101
	150	$y = 0.0008x + 0.2263$	-	0.9217
	175	$y = 0.0008x + 0.2033$	-	0.9406
$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) \rightarrow t$ Kül Filmi Difüzyonu	100	$y = 0.0002x + 0.0081$	0.0002	0.9603
	125	$y = 0.0003x - 0.0017$	0.0003	0.8926
	150	$y = 0.0004x - 0.018$	0.0004	0.9455
	175	$y = 0.0004x - 0.024$	0.0004	0.9501
$1-(1-X)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal Reaksiyon	100	$y = 0.0002x + 0.0824$	-	0.951
	125	$y = 0.0003x + 0.0761$	-	0.9052
	150	$y = 0.0004x + 0.0669$	-	0.9345
	175	$y = 0.0004x + 0.0572$	-	0.948

Kinetik verilerin yanında bazı termodinamik verilerde önem arz etmektedir. Kinetik verilerden elde edilen reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde gösteren eşitlik olan Arrhenius denklem aşağıdaki gibidir;

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.10)$$

Burada k ; hız sabiti (dk^{-1}), A ; frekans sabiti olarak da adlandırılan Arrhenius sabiti, E_A ; aktivasyon enerjisi (J/mol), R ; ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K) ve T 'de mutlak sıcaklığı (K) göstermektedir.

Arrhenius eşitliğinin lineerleştirilmiş şekli olan Eşitlik 4.11 gereğince, $1/T$ 'ye karşılık $\ln k$ 'nın grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden $\ln k$ işleminin aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir.

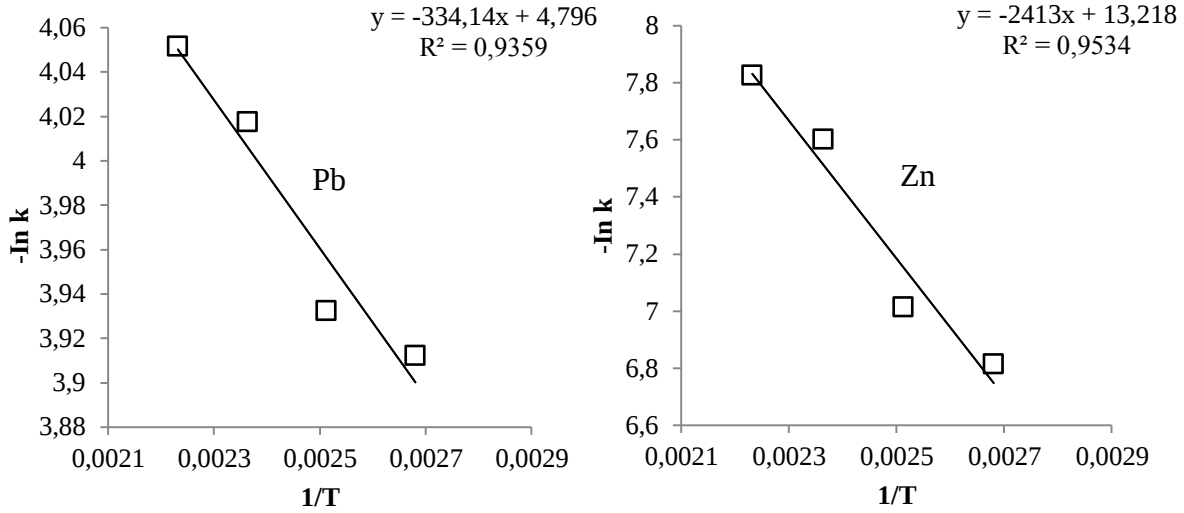
$$\ln k = \ln A - E_A/R.T \quad (4.11)$$

Kurşun ve çinkoya ait NaOH liç kinetiğinden farklı sıcaklıklar için hesaplanan hız sabiti değerleri Eşitlik 4.11'da yerine koyularak çizilen doğruların eğimlerinden, liç aktivasyon enerjilerinin kurşun ve çinko için sırasıyla 2.78 ve 20.06 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Atmosferik ve yüksek sıcaklık-basınç H_2SO_4 ve FeCl_3 ile çinko liçine ait aktivasyon enerjilerinin ise sırasıyla 16.98 ve 24.22 kJ/mol , yüksek sıcaklık ve basıncın ise 13.02 ve 13.40 olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi değerlerine bakılarak heterojen tepkime mekanizmalarının türü hakkında bilgiler edinilebilmektedir. Aktivasyon enerjisi şayet 20 kJ/mol 'den küçükse mekanizmanın difüzyon kontrollü olduğu, 40 kJ/mol 'den daha büyükse kimyasal kontrollü olduğu söylenmektedir (Levenspiel, 1972). Buna göre, çinko ekstraksiyon atığından çinkonun liçinden elde edilen aktivasyon enerjisine bakıldığında difüzyon ile kimyasal kontrolün etkin olduğu bir karışık mekanizmanın olduğu gözlenmektedir.

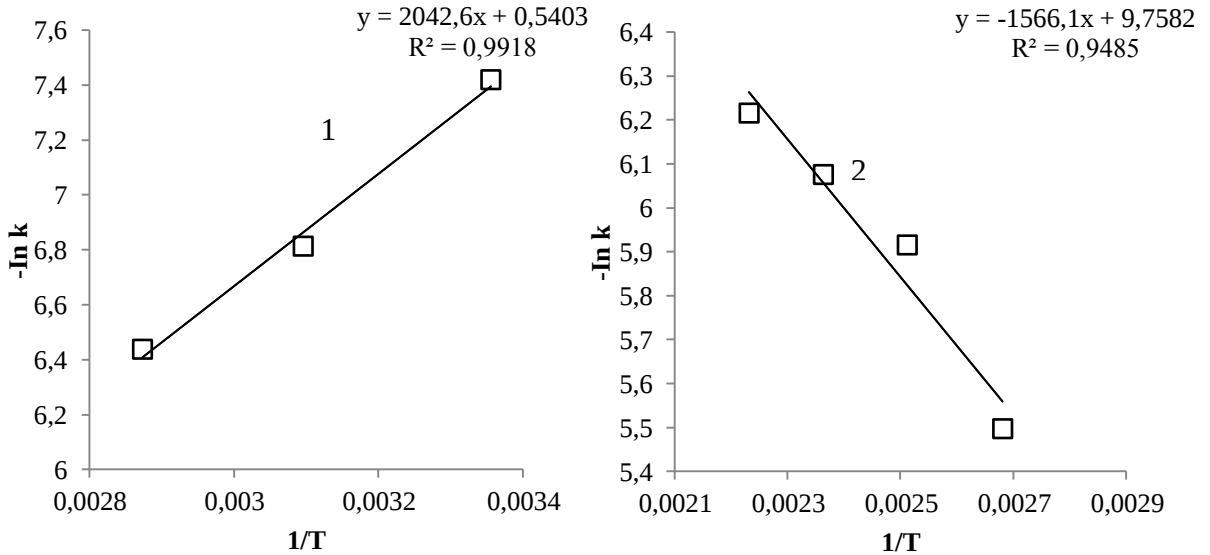
Sinadinovic ve arkadaşları tarafından kurşun sülfattan kurşun kazanımı amacıyla yapılan bir çalışmada, aktivasyon enerjisi değerine bağlı olarak liçi hem difüzyon hem de kimyasal reaksiyonun etkin olduğu karışık bir mekanizmanın kontrol ettiğini beyan etmiştir (Sinadinovic vd., 1997). Souza ve arkadaşları ise çinko silikattan sülfürik asit ortamında çinkonun kazanımını inceledikleri çalışmalarında aktivasyon enerjisini $51.9 \pm 2.8 \text{ kJ/mol}$ olarak bulmuşlardır. Gözenekli katılarda difüzyon ve kimyasal reaksiyonların paralel olmasının doğal olduğunu beyan etmiştir (Souza vd., 2007).

Kurşun liçine ait aktivasyon enerjilerine bakıldığında 20 kJ/mol değerinin altında kaldığı gözlenmektedir. Her üç liçe bakıldığında difüzyon kontrollü bir mekanizmanın hakim olduğu görülmektedir. Literatürde benzer şekilde düşük aktivasyon enerjilerine karşılık difüzyon kontrollü liç mekanizmaların varlığı göze çarpmaktadır. Bodas'ın (1996)

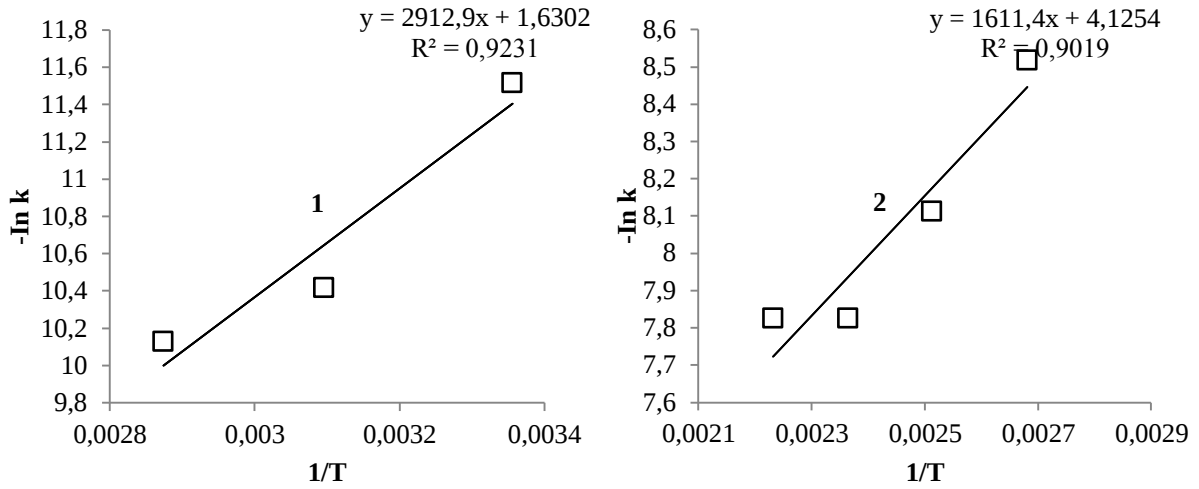
yaptığı bir çalışmada sülfürik asit ile çinko silikattan çinko liçinde aktivasyon enerjisinin 4-17 kJ/mol arasında değiştiği ve difüzyon kontrollü olduğu beyan edilmiştir (Bodas, 1996). Benzer şekilde Abdel-Aal, çinko silikatın sülfürik asit ile liçinde aktivasyon enerjisini 13.4 kJ/mol olarak bulmuş ve mekanizmanın kül difüzyon kontrollü olduğunu ifade etmiştir (Abdel-Aal, 2000).



Şekil 4.17. Çinko ekstraksiyon atığından NaOH ile kurşun ve çinko liçine ait Arrhenius grafikleri



Şekil 4.18. Çinko ekstraksiyon atığından H_2SO_4 (1) ve yüksek- sıcaklık basınç H_2SO_4 (2) ile çinko liçine ait Arrhenius grafiği



Şekil 4.19. Çinko ekstraksiyon atığından FeCl_3 (1) ve yüksek- sıcaklık basınç FeCl_3 (2) ile çinko liğine ait Arrhenius grafiği

4.4. Yüksek Basınç Liç Çalışması Sonuçları

Yüksek sıcaklık ve basınç, heterojen tepkimelerde çözücü liç reaktifinin katı gözeneklerine difüzyonu artıracığından, reaksiyonda etkin temas sağlanması söz konusu olacak ve muhtemelen daha düşük reaktan sarfiyatıyla daha yüksek verimler elde etmek mümkün olabilecektir. Bu özellik nedeniyle liç proseslerinde yüksek basınç liçi yaygın olarak uygulanmaktadır. Bayer prosesiyle alümina üretimi yüksek sıcaklık-basınç liç prosesleri için en beylik örnektir. Proseste yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle boksitten yüksek oranlarda alüminyum ekstraksiyonu sağlanabilmektedir.

Çinko ekstraksiyon atığından yukarıda verilen bölümlerde tatminkar kurşun ve çinko ekstraksiyonlarının elde edildiği prosesler ve şartları ortaya koyulmuştur. Elde edilen sonuçlar, yüksek sıcaklık şartlarının her iki metalin ekstraksiyonu üzerine önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Liç proseslerinde, üretim maliyetlerini etkileyen önemli işletme parametrelerinden biri kullanılan liç reaktifinin miktarıdır. Gerek bu sarfiyatı düşürmek ve gerekse de liç verimi üzerine basıncın etkisini de ortaya koyabilmek amacıyla, kuru hava ve oksijen atmosferinde yüksek basınç liç deneyleri yapılmıştır. Çalışmaya ait elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Hava Ortamı Yüksek Basınç Liç Çalışması Sonuçları

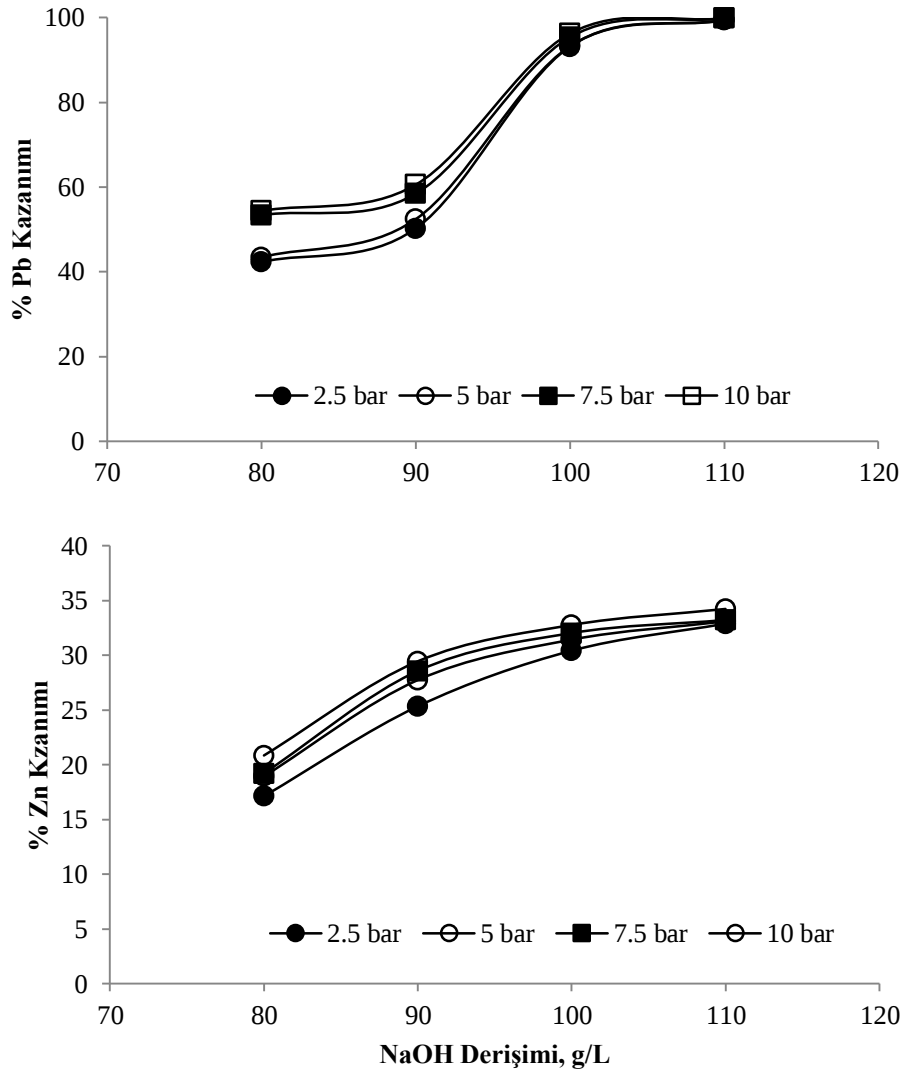
4.4.1.1. Hava Ortamı Yüksek Basınç NaOH Liç Çalışması

Çinko ekstraksiyon atığından hava atmosferinde kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncının etkisi, 2.5-10 bar arasında değişen farklı hava basınçlarında, 100°C sıcaklıkta, 80-110 g/l NaOH derişimindeki çözeltilerde, 60 dk süreyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20 verilmiştir.

Basıncın artışına bağlı olarak her iki metalin liç verimlerinde bir miktar artışların olduğu belirlenmiştir. Basınçlarda önemli artışlara rağmen bu artışların oldukça düşük kaldığı söylenebilir. Örneğin; 2.5 bar basınçta 80, 90, 100 ve 110 g/l NaOH ortamlarında sırasıyla % 42.33, % 50.21, % 93.15, % 100 olan kurşun liç verimlerinin, basıncın 10 bara çıkmasıyla % 54.38, % 60.55, % 96.21, % 100 seviyelerine çıktığı tespit edilmiştir. Yüksek basınçlarda düşük NaOH derişimlerinde daha yüksek bir verim artışının gözlemlendiği görülmektedir (Şekil 4.20). Liç işleminin daha çok difüzyon kontrolünde olduğu ancak yüksek basıncın difüzyon direncini kırmadaki etkisi nedeniyle liç reaktifi-atık temasının artması nedeniyle daha fazla liç veriminin elde edildiği söylenebilir.

Çinko liç verimine bakıldığında sabit NaOH konsantrasyonlarında artan basınca karşın liç verimleri arasındaki farkın % 2 seviyelerinde kaldığı görülmektedir. En yüksek verimin elde edildiği 110 g/l NaOH ortamında, 2.5 bar basınçtaki verim % 32.88 iken, basıncın 10 bara çıkarılmasıyla verim ancak % 34.22'ye yükselmektedir.

Sonuç olarak, hava atmosferinde çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşunun liçi üzerine basıncın artırılmasının önemli bir etkiye sahip olmadığı söylenebilir.



Şekil 4.20. Çinko ekstraksiyon atığından hava atmosferinde NaOH ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm)

4.4.1.2. Hava Ortamı Yüksek Basınç H₂SO₄ Liç Çalışması

Çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu çinkoyu kazanıp geriye kalan bakiyede kurşunu zenginleştirmek için yapılan H₂SO₄ liç işleminde, uygulanacak yüksek basınçla H₂SO₄ konsantrasyonunda bir azaltma gerçekleştirip daha ekonomik bir kazanım yapabilmek amacıyla, 2.5-10 bar hava basıncı, 0.75-2 M H₂SO₄ konsantrasyonunda ve 100°C sıcaklıkta 60 dk süreyle liç çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21’de verilmiştir.

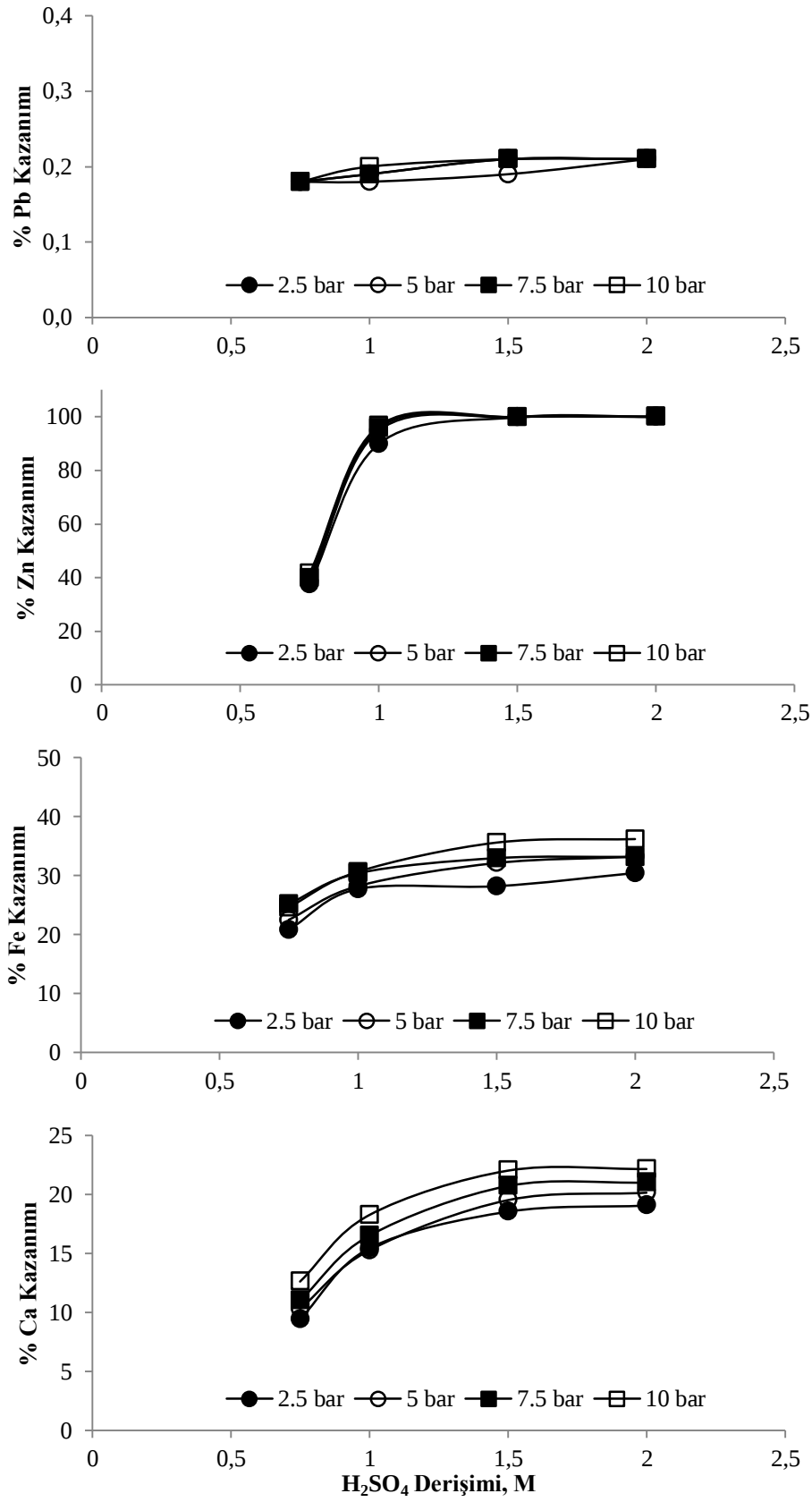
Basınç artışının metal liç verimleri üzerinde artışa neden olduğu, tatminkar liç verimlerinin elde edilmesi için de gerekli olan liç reaktif derişimlerinin de düştüğü

gözlenmiştir. Çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu kurşun, kurşun sülfat formunda olduğu ve yapıda herhangi bir değişim olmadığından dolayı H_2SO_4 ortamında çözünmemiş ve çözeltiye çok düşük oranlarda geçmiştir. Çinko kazanım verimi ise 1 M H_2SO_4 derişimine kadar artış göstermiş ve 1.5 M H_2SO_4 derişiminden sonra çinkonun hemen hemen hepsi liç olmuştur. Aynı liç verimleri 100°C sıcaklıkta basınç uygulanmadan yapılan liç çalışmasının sonuçlarıyla karşılaştırıldığında 1.5 M derişimindeki H_2SO_4 ortamında 1 bar basınçta %91.96 olarak elde edilen değerin, basıncın 2.5 bara çıkmasıyla %99.83 değerine yükseldiği belirlenmiştir. Demir ve kalsiyum ise yüksek sıcaklık liçine göre bir miktar daha fazla çözünmüştür.

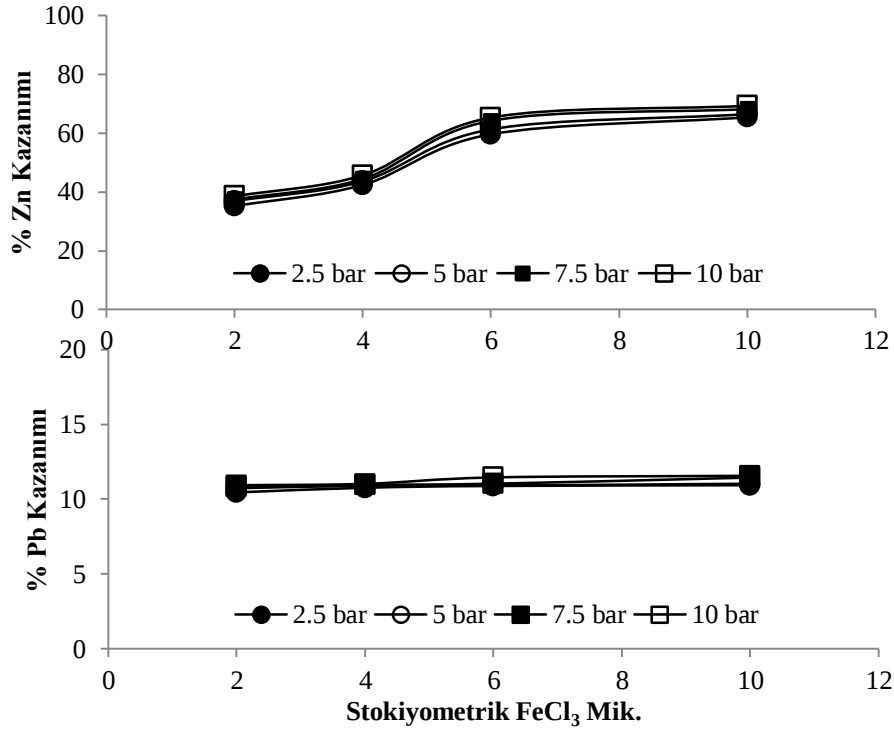
4.4.1.3. Hava Ortamı Yüksek Basınç $FeCl_3$ Liç Çalışması

Çinko ekstraksiyon atığı içerisinde bulunan çinkoyu çözerek almak için daha önce uygulanan yüksek sıcaklık liç işleminde, tatminkar bir liç verimi elde edilemediği belirlenmişti. Daha yüksek basınçlarla daha etkin temas sağlamak ve daha yüksek liç verimlerinin elde edilip edilemeyeceğini belirlemek amacıyla, 2.5-10 bar arasında değişen hava basıncında, 2.5-6.5 stokiyometrik miktar arasında değişen $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ortamında, 100°C’de 8 saat süreyle yüksek basınç liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’de görülmektedir.

Uygulanan basınç artışlarına rağmen metal ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişikliğin olmadığı, yani çinko ekstraksiyon atığından $FeCl_3$ liçi ile metal kazanımı üzerine basıncın artırılmasının etkisiz olduğu söylenebilir. Yüksek sıcaklık ve basınca rağmen metal liç verimlerinde önemli bir değişikliğin olmamasının en önemli sebebinin $FeCl_3$ hidroliz ürünü olan $Fe(OH)_3$ ’in olduğu birkez daha söylenebilir. Yapılan deneylerde, oluşan $Fe(OH)_3$ ’in etkisiyle karışımın oldukça hacimli ve süzme zorluğu olan bir hal aldığı gözlenmiştir. Bu da çözücü reaktif-çözünen temasını keserek kütle transferi için önemli bir direnç oluşturduğundan verimler de düşük kalmıştır.



Şekil 4.21. Çinko ekstraksiyon atığından hava atmosferinde H_2SO_4 ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C; karıştırma hızı 700 rpm)



Şekil 4.22. Çinko ekstraksiyon atığından hava atmosferinde FeCl₃ ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm)

4.4.2. Oksijen Ortamı Yüksek Basınç Liç Çalışması Sonuçları

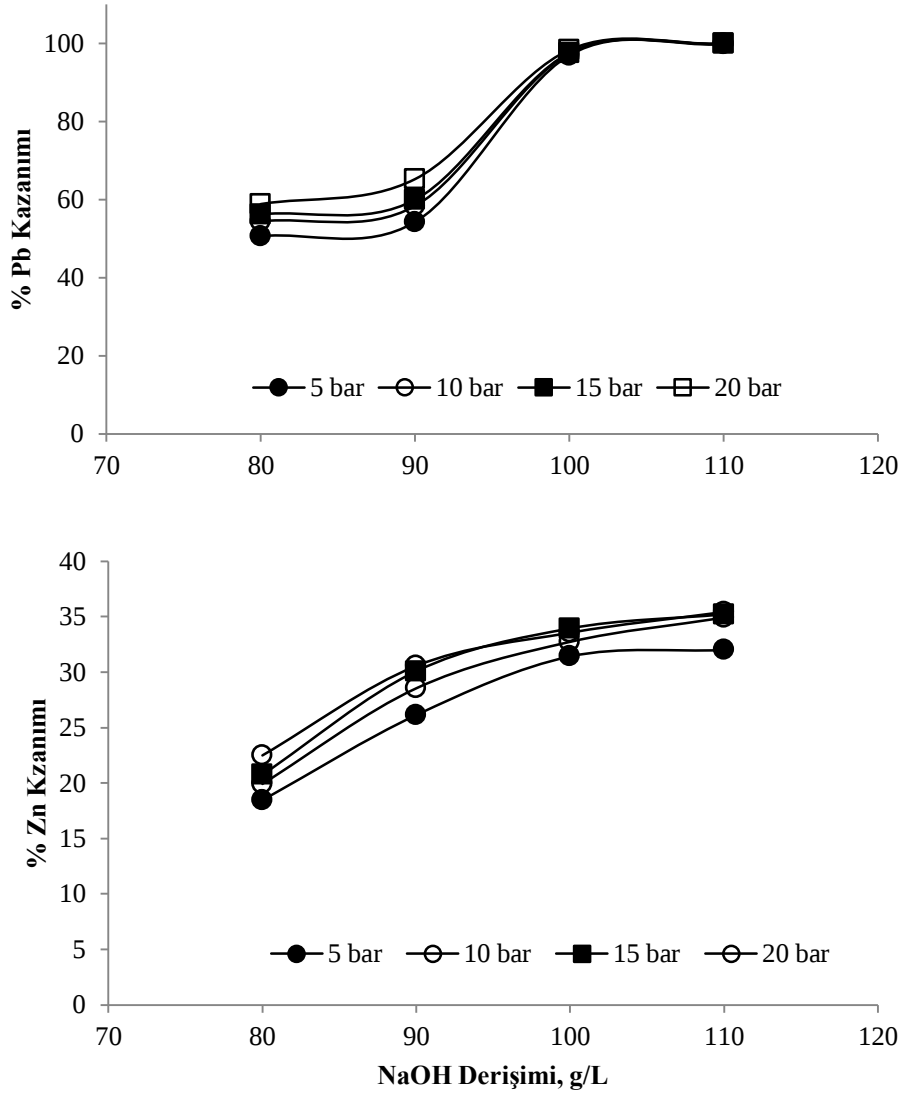
Çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşun kazanımı üzerine yüksek basıncın etkisini incelemek amacıyla ikinci grup yüksek basınç liç çalışmalarında, gerekli basınçlar yüksek basınçlı saf oksijenle sağlanmıştır. NaOH, H₂SO₄ ve FeCl₃'ün liç reaktifi olarak kullanıldığı her bir prosese ait yapılan denemeler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.2.1. Oksijen Ortamı Yüksek Basınç NaOH Liç Çalışması

Çinko ekstraksiyon atığından çinko ve kurşunun liçi üzerine oksijen gazı atmosferinde basıncın etkisi derişimi 80-110 g/l arasında değişen NaOH çözeltilerinde, 100°C'de, 5- 20 bar arasındaki farklı basınçlarda 60 dk süreyle yapılan liç deneyleriyle ortaya koyulmaya çalışılmıştır. Şekil 4.23 basınç ve NaOH derişiminin bir fonksiyonu olarak atıktan çözünen çinko ve kurşunun liç verimlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, oksijen ortamında artan basınçla metal liç verimleri kısmen artmaktadır.

Hava ortamında yapılan yüksek basınç liç deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, her iki metalin liç verimlerinin hemen hemen aynı değerlerde olduğu söylenebilir. Bu durum, yükseltgen liç atmosferinin de çinko ve kurşun liçi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir.

Basıncın etkisiyle 100 g/l derişimine sahip NaOH ortamında tatminkar kurşun liç verimlerinin elde edildiği, ancak çinkonun liçinin yine % 40'ların altında kaldığı belirlendi.



Şekil 4.23. Çinko ekstraksiyon atığından oksijen atmosferinde NaOH ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm)

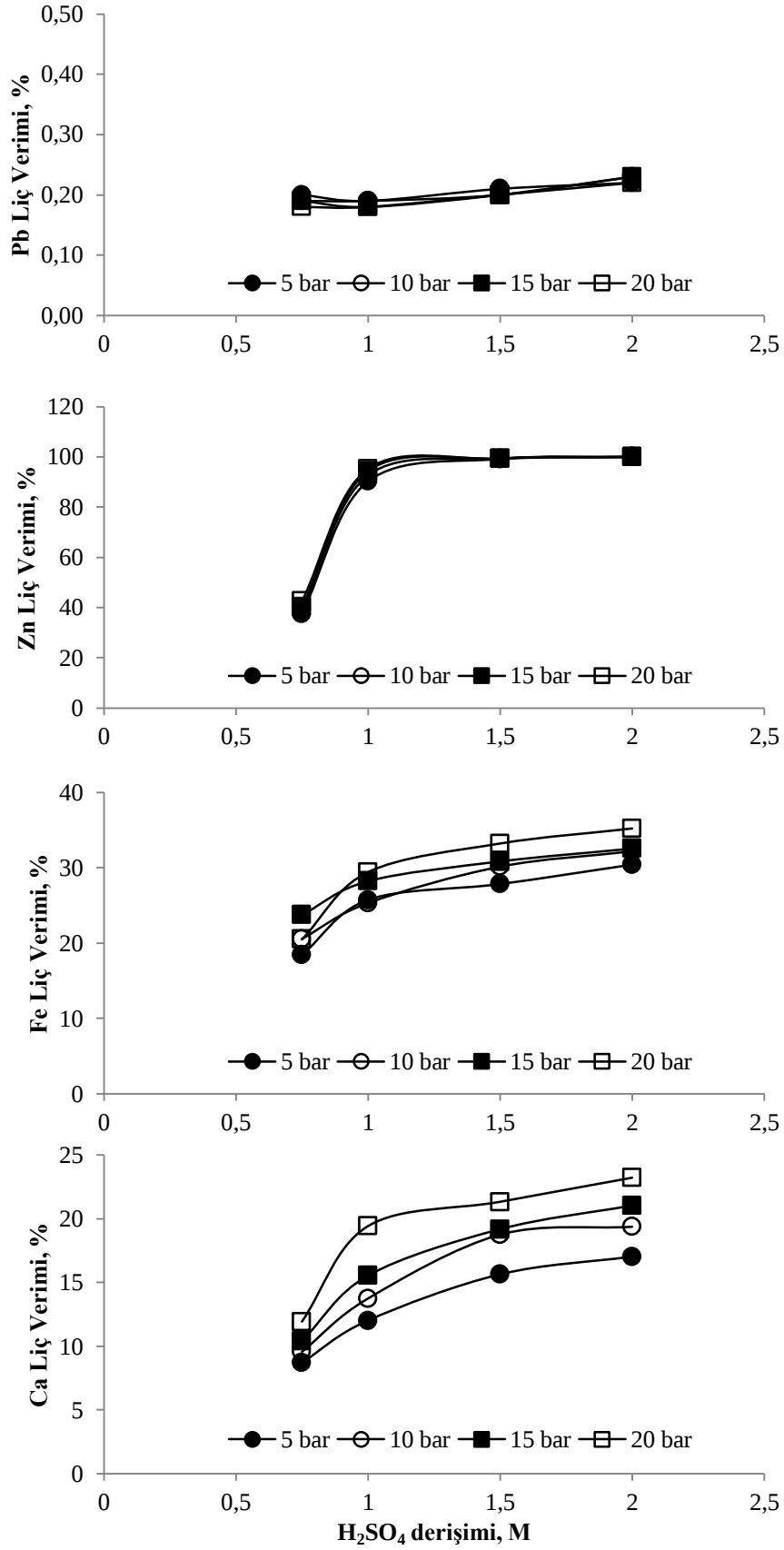
4.4.2.2. Oksijen Ortamı Yüksek Basınç H₂SO₄ Liç Çalışması

H₂SO₄ ortamında oksidatif bir liçle çinko ekstraksiyon atığından çinkoyu kazanıp geri kalan bakiyede kurşunu konsantre etmek amacıyla, 5-20 bar basınç altında, 0.75-2 M arasındaki farklı H₂SO₄ ortamlarında 60 dk süreyle 100°C’de liç çalışması yapılmış ve elde edilen sonuçları Şekil 4.24 verilmiştir.

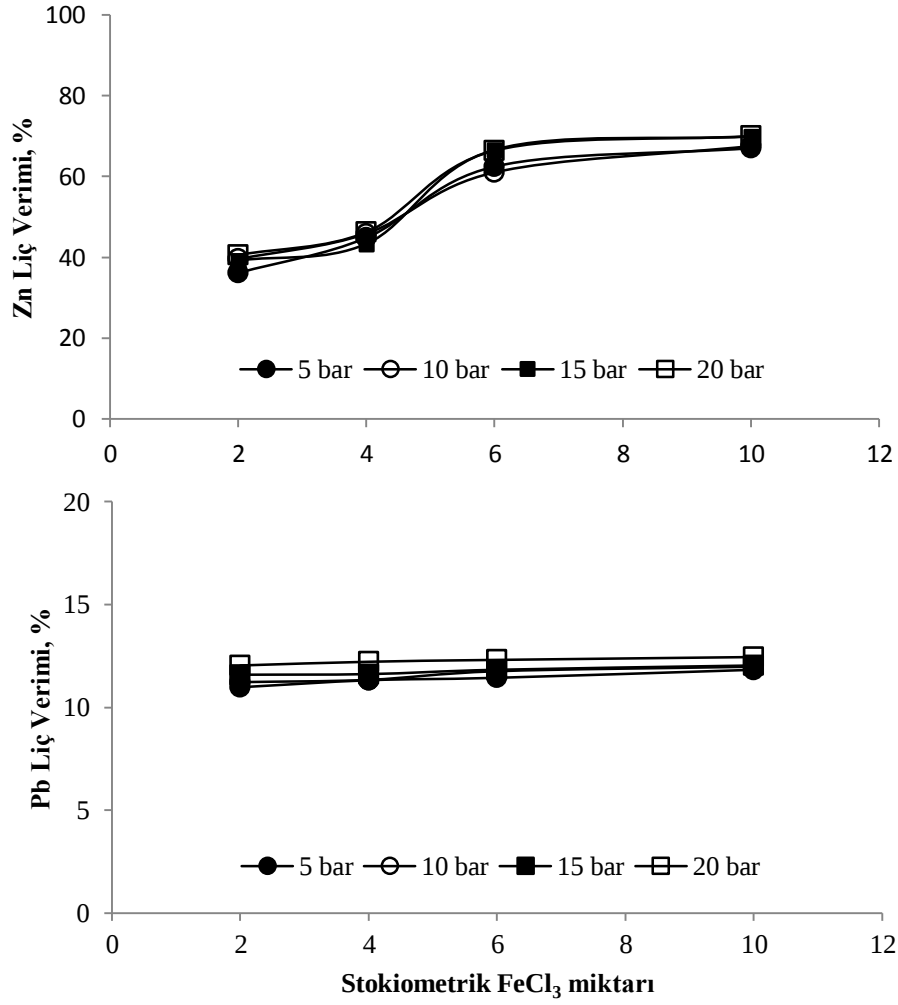
Şekil 4.24’de metal liç verimlerinin basınçla değişmediği net bir şekilde görülmektedir. Yapıdaki kurşun yine kurşun sülfat formunda olması ve H₂SO₄ ortamında çözünmemesi nedeniyle liç olmamış ve bu nedenle liç verimleri çok düşük kalmıştır (Şekil 4.24). Çinko liçi ise hava ortamı basınç liçinde olduğu gibi, 1 M H₂SO₄ konsantrasyonuna kadar artmış ve 1 M H₂SO₄ konsantrasyonundan sonra çinkonun hemen hemen tamamının kazanıldığı belirlenmiştir. Hava ortamı basınç liçi çalışmasındaki sonuçlarla karşılaştırıldığında kayda değer bir farkın da olmadığı belirlenmiştir.

4.4.2.3. Oksijen Ortamı Yüksek Basınç FeCl₃ Liç Çalışması

5-20 bar basınçta, 2-10 stokiometrik miktar FeCl₃.6H₂O içeren ortamlarda, 150°C sıcaklıkta 8 saat süreyle gerçekleştirilen FeCl₃ liçinde diğer ortamlarda olduğu gibi liç verimlerinin basınçla kayda değer oranlarda değişmediği tespit edilmiştir. Diğer ortamlarla karşılaştırıldığında, yüksek basıncın FeCl₃ liçinde 150°C’de uygulanmasıyla çinko ferrit yapısı bozulmaya çalışılmıştır. Ancak, çinko liçinin en fazla yine 4 stokiometrik FeCl₃.6H₂O miktarıyla % 65’ler civarında kaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.24. Çinko ekstraksiyon atığından oksijen atmosferinde H_2SO_4 ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık:100 °C ; karıştırma hızı:700 rpm)



Şekil 4.25. Çinko ekstraksiyon atığından oksijen atmosferinde FeCl₃ ile kurşun ve çinkonun liçi üzerine basıncın etkisi (sıvı/katı:5; sıcaklık 100 °C ; karıştırma hızı 700 rpm)

4.5. Liç Bakiyelerinin Mineralojik Bileşimleri

Atmosferik şartlarda ve yüksek sıcaklık-basınç şartlarında en yüksek kazanım verimlerinin elde edildiği NaOH, H₂SO₄ ve H₂SO₄ + NaOH kademeli liç işlemleri sonucunda arta kalan ikincil bakiyelerin uygulanan liç işlemleriyle mineralojik yapılarında ana atığa göre ne tür değişimlerin olduğunu belirlemek amacıyla, XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.26'da çinko ekstraksiyon atığı ile liç işlemleri ikincil kalıntılarının XRD desenleri görülmektedir. Şekillerdeki pikler ve pik şiddetleri incelendiğinde, NaOH ortamında çinko ekstraksiyon artığının liçiyle atıktaki anglezit kristal yapısında bulunan kurşun bileşiğinin önemli oranlarda çözündüğü, gips kristal yapılı hidrate kalsiyum sülfatın suyunu kaybederek kalsiyum hidroksit ve bassanite dönüştüğü görülebilir. H₂SO₄ liçiyle de

franklinit kristal yapısındaki çinko ve hem franklinit ve hem de maghemit kristal yapısındaki demirin asit ortamında önemli oranda çözündüğü, bu nedenle de pik şiddetlerinin düştüğü, yine gipsin su kaybederek bassanit ve susuz kalsiyum sülfata dönüştüğü belirlenmiştir.

Yüksek sıcaklık-basınç H_2SO_4 liçinde özellikle, çinko ve demirin çözünmesine bağlı olarak franklinite kristal yapısının kaybolduğu, kalıntıda kristal formda anglezitin ve gypsum ve bassanit kristal yapılarında kalsiyum bileşiğinin baskın olduğu görülmektedir (Şekil 4.26). Yüksek çözünürlükler nedeniyle, XRD desenlerindeki kristal yapılara ait pik şiddetleri de ham atışına göre önemli oranda düşmüştür.

Yüksek sıcaklık-basınç H_2SO_4+NaOH kademeli liçine ait XRD deseninde ise seçimli çözümlerden dolayı asitte ve bazda çözünen bileşenlerin yapıdan ayrılması nedeniyle kristal yapılara ait piklerin adet ve şiddeti keskin bir azalış göstermiştir (şekil 4.26). Birinci kademe H_2SO_4 liçinde, başta çinko ve demirli bileşenlerin çözünmesi nedeniyle franklinitin kalmadığı, ancak % 89.17 liç verimine sahip kurşunun kalan kısmının yine anglesite yapısında olduğu belirlenmiştir. Pik şiddetlerindeki keskin düşüşler liçle ilgili kristal yapıların önemli oranda çözünerek ayrıldığı sonucunu desteklemektedir.

4.6. NaOH Liç Çözeltisinden Kurşunun CO_2 ile Çöktürülerek Ayrılması

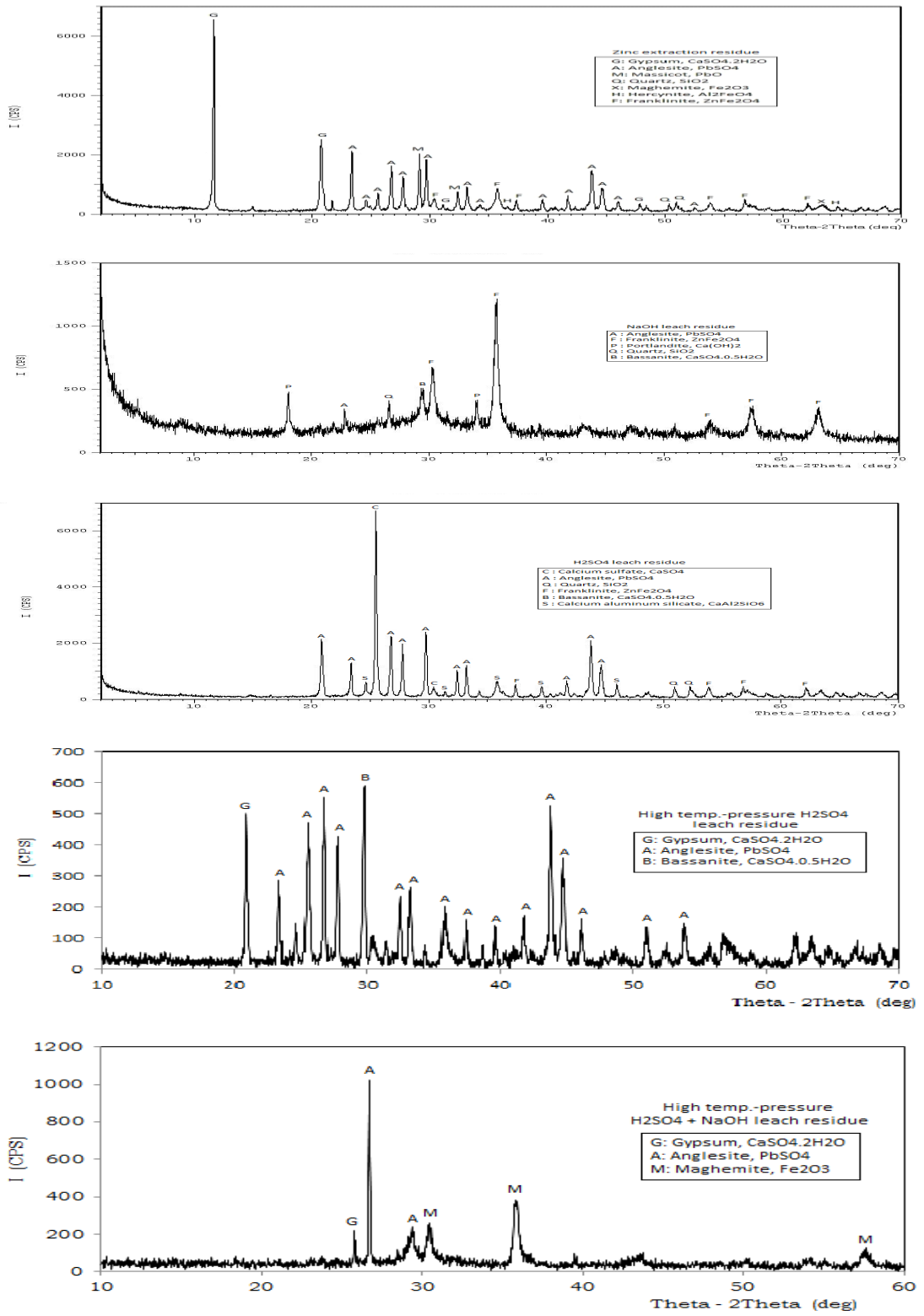
NaOH liçi ile çözelti ortamına alınan kurşunun, karbondioksit yardımıyla çöktürülerek ayrılması için, çözelti ortamından CO_2 geçirilerek süreye bağlı bir ayırma işlemi uygulanmıştır. İşlemde, 20924 mg/l kurşun konsantrasyonuna sahip liç çözeltisinden her 10 dk'da bir örnek alınarak çözeltide arta kalan kurşun konsantrasyonu takip edilmiştir. Yaklaşık 75 dk CO_2 geçişinden sonra liç çözeltisindeki kurşunun 51 mg/l değerine eriştiği tespit edilmiştir. Bu şartlarda, liç çözeltisindeki kurşunun yaklaşık % 99.76'sının çöktürülerek ayrıldığı hesaplanmıştır. Süzülerek ayrılan karışımdaki katı faz sabit tartıma kadar kurutulmuş ve tartılarak oluşan çökelti miktarı, azalan kurşun konsantrasyonu ve oluşabilecek kurşun karbonat miktarı hesaplanarak deneysel verilerle hesapların uygunluğu da incelenmiştir. Yapılan analiz, ölçüm ve hesaplamalardan, azalan kurşun konsantrasyonuna göre oluşabilecek kurşun karbonat miktarı;

$$(20924-51) \text{ mg-Pb/l} \times 0.1 \text{ l} \times (267 \text{ mg-PbCO}_3/207 \text{ mg-Pb}) = 2692 \text{ mg-PbCO}_3 = 2,692 \text{ g-PbCO}_3$$

olarak hesaplanabilir. Çözeltide CO₂ geçişiyle oluşan çökeltinin ise kurutma sonrasında 2.612 g olduğu ölçülmüştür. Bu değerler karşılaştırıldığında teorik hesaplamalarla deneysel verilerin uyumlu olduğu söylenebilir. Bu durumu daha net ispatlamak için çözeltiden çöktürülerek ayrılan çökeltinin mineralojik ve kimyasal yapısı da yapılan XRD ve yaş analizlerle belirlenmiştir. Çökeltiye ait XRD deseninde, elde edilen tüm piklerin sodyum kurşun karbonat hidroksite, NaPb₂(CO₃)₂OH, ait olduğu belirlenmiştir. Çökeltinin kimyasal analizi ise yapısında % 70.81 Pb ve % 9.3 Zn olduğunu göstermiştir. Ancak, örneğin yapılan mineralojik analizinde kristal yapıları herhangi bir çinko bileşiği tespit edilememiştir. Bu durum çinkonun yapı içerisinde hidroksit halinde çökerek amorf halde kalmasına bağlanabilir.

4.7. NaOH Liç Çözeltisinden Kurşunun Na₂S ile Çöktürülerek Ayrılması

Çinko ekstraksiyon atığından çözeltiye alınan kurşun ve çinko, amfoterik özelliklerden dolayı benzer çözünme özellikleri gösterirler. Bu nedenle asidik ve alkali çözeltilerde kurşun ve çinkoyu ayırmak için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Asidik ortamlarda kurşunu çinkodan ayırmak amacıyla, çözeltiye çinko tozu ilave edilerek kurşunun sementasyonla çöktürülmesi sağlanır ve konsantre bir çinko çözeltisi geriye kalır. Çinko ise bu doygun çözeltiden elektrolizle saf halde elde edilir. Alkali çözeltilerde ise genellikle ortama sodyum sülfür ilave edilir ve kurşun PbS şeklinde kimyasal olarak çöktürülerek ayrılır. Süzülen karışımdan PbS ayrılırken geriye yine konsantre bir çinko çözeltisi kalır (Zhao ve Stanforth, 2000). En yüksek liç verimlerinin elde edilmiş olduğu NaOH liç çözeltisinden kurşun ve çinkonun ayrılması için, çözeltiye Na₂S/Pb oranı 1-2 arasında değişecek şekilde Na₂S ilave edildi. Her bir işlemde ortamda kalan kurşun derişimi takip edilerek en etkin giderimin sağlandığı Na₂S/Pb oranı 1.5 olarak bulundu. Bu şartlarda ortamdaki kurşunun % 99.85 oranında çözeltiden ayrılabilirdiği tespit edildi. Elde edilen çökeltinin yapılan mineralojik analizinde çökeltinin başlıca galen [PbS] ve kısmen de wurtzite [ZnS] yapısında olduğu tespit edildi.



Şekil 4.26. Çinko ekstraksiyon atığına uygulanan liç işlemleri sonucu geriye kalan liç bakiyelerinin XRD desenleri

4.8. Liç Bakiyelerinin Kirlilik Potansiyelleri

Değerli metaller kazanıldıktan sonra geriye kalan liç bakiyelerinin evsel nitelikli atıklarla birlikte depolanma kriterlerini belirlemek amacıyla, liç bakiyelerine TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure; Toksisite Özelliğini Belirleyici Liç İşlemi) ve Avrupa Birliğinin yaygın olarak uygulamış olduğu 2003/33/EC olarak adlandırılan testler uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.12 ve 4.13’de görülmektedir.

Her bir liç ortamında düşük miktarlarda da olsa bir miktar kurşun ve çinkonun çözüldüğü tespit edilmiştir. Çözünen değerler dikkate alındığında TCLP testi sonucunda çözünen değerlerin EC testine göre bir miktar yüksek olduğu görülmektedir. Bu duruma TCLP testinde kullanılan düşük pH’lı ve kompleks oluşumuna da müsait liç reaktifinin neden olduğu söylenebilir. Ancak, kirlilik potansiyeli ve landfilllerde evsel nitelikli atıklarla birlikte depolanma kriterleri için her iki test için belirlenmiş olan limit değerler esas olduğundan, çözünen değerler arasındaki fark fazla bir önem içermemektedir.

TCLP testi sonucunda çözünen değerler ve birlikte depolanma için belirlenmiş olan limit değerler dikkate alındığında ise, TCLP testine göre her üç liç bakiyesinin birlikte depolanma kriterlerine haiz olduğu söylenebilir.

2003/33/EC prosedürüne göre yapılan testte ise atıktan çözünen kirlletici bileşenin konsantrasyonuna bağlı olarak atık inert, zararsız ve zararlı olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bu değerlendirmeye göre atık eğer inert çıkarsa evsel nitelikli atıklarla birlikte depolanabilmektedir. Testin uygulanmasıyla elde edilen ve Tablo 4.13’de verilen değerlere bakıldığında, her üç liç bakiyesinin zararsız özelliğe sahip atık grubuna girdiği ve bu nedenle evsel atıklarla depolanamayacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.12. Liç bakiyelerinin TCLP test sonuçları

Örnek	Çözünen Bileşen Kons., mg/l		
	Pb	Zn	Cd
NaOH Liç Bakiyesi	3.977	2.407	TSA*
H ₂ SO ₄ Liç Bakiyesi	2.221	1.225	TSA*
H ₂ SO ₄ + NaOH Liç Bakiyesi	4.912	1.093	TSA*
TCLP Limit değerler	5	-	1

*TSA: Tayin sınırlarının altında

Tablo 4.13. Liç bakiyelerinin EC/2003/33 test sonuçları

Örnek	Sıvı/Katı: 2			Sıvı/Katı: 10		
	Pb, ppm	Zn, ppm	Cd, ppm	Pb, ppm	Zn, ppm	Cd, ppm
NaOH Liç Bakiyesi	2.268	0.541	TSA	2.630	0.312	TSA
H ₂ SO ₄ Liç Bakiyesi	2.571	0.915	TSA	2.701	0.415	TSA
H ₂ SO ₄ + NaOH Liç Bakiyesi	2.154	0.825	TSA	2.199	0.280	TSA
İnert atık limiti	0.2	2	0.03	0.5	4	0.04
Zararsız atık limiti	5	25	0.6	10	50	200
Zararlı atık limiti	25	90	3	50	200	5

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çinko ekstraksiyon atığı döner filtre kekinden yüksek sıcaklık-basınç şartlarında NaOH, H₂SO₄ ve FeCl₃ liçi ile çinko-kurşun kazanımının amaçlandığı bu tez çalışmasında aşağıdaki nihai sonuçlar elde edilmiştir;

1. Atığın kurşun ve çinko içeriğinin sırasıyla %15.14 ve %7.98 oranında olduğu ve yapı içerisinde kurşunun anglesit (PbSO₄), çinkonun ise spinel yapılı franklinit (ZnFe₂O₄) kristal yapılarında olduğu tespit edilmiştir.

2. Yüksek-sıcaklık basınç NaOH liçiyle çinko ekstraksiyon atığı içerisinde bulunan kurşun ve çinkonun önemli miktarlarda çözünerek çözelti ortamına geçtiği tespit edilmiştir. Uygulanan liç işlemi sonunda ;

a. Ekstraksiyon verimlerinin NaOH derişimine bağlı olarak önemli oranda arttığı ve 110 g/l NaOH derişiminden sonra hemen hemen aynı kaldığı gözlenmiştir. Yapı içerisinde bulunan kurşunun hemen hemen hepsinin ekstrakte edildiği gözlenirken, çinko verimleri düşük oranlarda kalmıştır.

b. Çinko ve kurşunun sıcaklığa bağlı olarak liç verimlerinin kısmen arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak artan basıncın da liç verimini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Temas süresine bağlı olarak gerçekleştirilen liç çalışmaları, 60 dakikalık temas süresinin yeterli olduğunu göstermiştir.

3. NaOH liç çalışmaları sonucunda çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu kurşunun hemen hemen tamamının çözünebildiği, ancak çinkonun çinko ferrit yapısında olması münasebetiyle tatminkar liç verimleri elde edilmediği belirlenmiştir. Çinkonun atıktan alınabilmesi amacıyla atmosferik ve yüksek sıcaklık-basınç şartlarında H₂SO₄ ile liç çalışmaları yapılmıştır. Uygulanan liç işlemi sonunda;

a. Atmosferik basınçta H₂SO₄ yapılan liç çalışmalarında artan asit derişimi, sıcaklık ve temas süresine bağlı olarak kurşun hariç liç veriminin arttığı belirlenmiştir. En yüksek çinko liç verimi 2 M H₂SO₄ ortamında, 25°C sıcaklığında ve 120 dk'lık temas süresi sonunda % 73.97 oranında olmuştur. Bu şartlarda çinkoyla birlikte atıktan çözünerek liç ortamına %20.37 kalsiyum, %24.42 demir ve %0.05 kurşunun da geçtiği tespit edilmiştir.

b. Yüksek sıcaklık-basınç şartlarında yapılan H_2SO_4 liç çalışmalarında da yine liç verimi üzerine asit derişimi ve sıcaklığın etkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir. 1.5 M ve üzerindeki derişime sahip H_2SO_4 ortamlarında atıktaki çinkonun hemen hemen tamamının liç edildiği gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla da liç verimleri artış göstermiştir. Ancak yüksek sıcaklık-basınç için incelenen en düşük sıcaklık değeri olan $100^{\circ}C$ 'de bile çinkonun hemen hemen tamamı çözünmüştür. Sıcaklık artışı bir miktar temas süresini azaltıyor gibi görünse de enerji maliyetiyle karşılaştırıldığında $100^{\circ}C$ değerinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. İncelenen şartlarda yine çinko için en yüksek liç verimlerinin 2 M H_2SO_4 ortamında, $100^{\circ}C$ 'de ve 60 dk'lık temas süresi sonunda hemen hemen % 100 oranında olduğu tespit edilmiştir.

4. Çinko ekstraksiyon atığının yüksek sıcaklık-basınç H_2SO_4 liçinde çinkonun atıktan çözünmesi nedeniyle geriye kalan liç bakiyesinde, kurşunun sülfürik asitte çözünmemesi nedeniyle zenginleşerek % 22.29 oranına yükseldiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık-basınç H_2SO_4 liç bakiyesinden kurşunu çözerek almak için, yine yüksek sıcaklık-basınç NaOH liçi uygulanmış ve % 17.5 NaOH ile $100^{\circ}C$ sıcaklık ve 60 dk temas süresi sonunda kurşun % 99.65 oranında liç edilebilmiştir.

5. Uygulanan yüksek sıcaklık-basınç NaOH liçi ile kurşun, H_2SO_4 liçi ile de çinkonun kazanıldığđı fakat her iki metali birden kazanılması için alternatif proseslerin denenmesi faydalı olacağı düşüncesiyle, çalışmada ayrıca yine atmosferik ve yüksek sıcaklık-basınç $FeCl_3$ liçi denenmiştir. Uygulanan liç işlemi sonucunda;

a. Atmosferik şartlarda yapılan $FeCl_3$ liçinde, liç verimlerinin belirli bir değere kadar artan $FeCl_3$ derişimi ve temas süresine bağlı olarak bir miktar artış gösterdiği tespit edilmiştir. 4 stokiometrik miktarın üzerindeki ortamlarda karışımın aşırı viskoz ve süzme zorluğu olan karışımlar haline geldiği gözlenmiştir. Bu duruma ortama ilave edilen $FeCl_3.6H_2O$ 'ün hidroliz ürünü olan jelimsi $Fe(OH)_3$ 'ün neden olduğu tespit edilmiştir. İncelenen şartlarda her iki metalin liç verimlerinin artan sıcaklığa bağlı olarak da bir miktar arttığı tespit edilmiş ancak, liç verimlerinin oldukça düşük ve tatminkar olmadığı belirlenmiştir.

b. Yüksek sıcaklık-basınç $FeCl_3$ liçinde ise çinkonun kurşuna göre biraz daha fazla çözüdüğu ancak çözünürlüklerin yine tatminkar seviyelerde olmadığı görülmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak, kurşun liç veriminin değışmediği, çinkonun ise sıcaklığa bağlı olarak $150^{\circ}C$ 'ye kadar arttığı, ancak $150^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kayda değer oranda değışmediği belirlenmiştir. İncelenen şartlarda çinko ve kurşun için en yüksek liç verimleri; 4 stokiometrik

FeCl_3 varlığında 150°C 'de ve 8 saatlik temas süresinin sonun da sırasıyla % 61.84 ve % 9.65 olduğu tespit edilmiştir.

6. Bütün liç mekanizmalarının, heterojen tepkime kinetiği azalan çekirdek modeline uyduğu gözlenmiştir. NaOH ile kurşun ve çinkonun liç işleminde liç işlemini kontrol eden basamağın sırasıyla kimyasal reaksiyon ve kül difüzyonunun etkin olduğu karışık bir mekanizmayla, kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Kurşun ve çinkoya ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 2.78 ve 20.06 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. H_2SO_4 ortamında atmosferik ve yüksek sıcaklık basınç liçi sonucunda sırasıyla kül filmi difüzyonu, kimyasal reaksiyon ve kül filmi difüzyonunun etkin olduğu karışık mekanizma olduğu, aktivasyon enerjilerinin ise 16.98 ve 13.02 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. FeCl_3 ortamında ise atmosferik ve yüksek sıcaklık-basınç liçinin her ikisinde de etkin basamağın kül filmi difüzyonu olduğu saptanmıştır. Aktivasyon enerjilerinin ise sırasıyla 24.22 ve 13.40 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

7. Yüksek basınç liçi hava ortamında NaOH liç çalışmalarında kurşun ve çinkonun ekstraksiyonun da basıncın artırılmasının önemli bir etkiye sahip olmadığı fakat 100 g/l NaOH konsantrasyonun da % 96'lar gibi bir liç verimin elde edildiği gözlenmiştir. H_2SO_4 ortamında ise çinko liç verimi üzerinde % 8 düzeylerinde artış olduğu belirlenmiştir. 1 M asit konsantrasyonunda çinko liç veriminin % 90'lı değerlere çıktığı belirlenmiştir. FeCl_3 ortamında basınç artışına karşın metal liç verimleri üzerine değişiklik olmadığı görülmüştür.

8. Yüksek basınç oksijen ortamında NaOH, H_2SO_4 , FeCl_3 liç çalışmalarında hava ortamına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, yükseltgen liç atmosferinin çinko ve kurşun liçi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir.

9. NaOH liçi ile çözelti ortamına alınan kurşunun karbon dioksit yardımıyla çöktürülmesi sonucu % 99.76'sının çöktürülerek ayrılabilceği tespit edilmiştir.

10. NaOH liçi ile çözelti ortamına alınan kurşunun sodyum sülfür yardımıyla çöktürülmesi sonucu % 99.85'sinin çöktürülerek ayrıldığı hesaplanmıştır.

Atık içerisindeki çinko ve kurşunu kazanmak için uygulanan NaOH liçiyle yüksek saflıkta bir çözelti elde edilmektedir. Bu durum, kurşunun çözeltilen kazanılmasının daha avantajlı olacağı anlamına gelmektedir. H_2SO_4 liçiyle çinkonun kazanımının daha uygun olduğu gözlenmektedir. H_2SO_4 liç bakiyesinin NaOH liçine tabi tutulup atık içerisindeki çinko ve kurşunun hemen hemen tamamının kazanılabileceği görülmüştür. Fakat FeCl_3 liçi sonucunda kurşun ve çinko liçi düşük seviyelerde kalmıştır. Sonuç olarak; atıktan çinko ve kurşunun kazanılması için önce yüksek sıcaklık H_2SO_4 liçinin ve takiben yüksek sıcaklık NaOH liçinin uygulanmasıyla etkin kazanımın sağlanabileceği söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel Basir, S.M., Rabah, M.A.,** 1999. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag, *Hydrometallurgy*, 53, 31-44.
- Abdel-aal, E.A.,** 2000. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore, *Hydrometallurgy*, 55 , 247–254.
- Addemir, O., Açma, E., Arslan, C.,** 1995. *Çinko*, Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- Ailiang C., Zhong wei Z., Xijun J., Shuang L., Guangsheng H., Xingyu C.,** 2009. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore, *Hydrometallurgy*, 97, 228–232.
- Altundoğan, H. S., Erdem, M., Orhan, R., Özer, A., Tümen, F.,** 1998. Heavy metal pollution potential of zinc leach residues discarded in Çinkur plant, *Doğa Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 22, 167-177.
- Altundoğan, H. S., Borazlı, M., Turan, M. D., Tümen, F.,** 2002. Çinko ekstraksiyon artığından nitrik asit liçi ile çinkove kurşunun kazanılması, V. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, *Bildiri Özetleri Kitabı*, ÇADP09, Ankara.
- Al-Harashsheh M., Kingman S.,** 2008. The influence of microwaves on the leaching of sphalerite in ferric chloride, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 1246–1251.
- Amer, A.M.,** 2002. Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concentrate, *Hydrometallurgy*, 67, 125 – 133.
- Andrews, D., Raychaudhuri, A., Frias, C.,** 2000. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead, *Journal of Power Sources*, 88, 124-129.
- Aydoğan S., Aras A., Canbazoglu M.,** 2005. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching, *Chemical Engineering Journal*, 114, 67–72.
- Bodas, M.G.,** 1996. Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand, *Hydrometallurgy*, 40 (1–2), 37–49.
- Canpolat, T.,** 2006. Samsun konverter curuf flotasyon artıklarından amonyak liçi ile bakır kazanımı araştırmaları, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

- Council of the European Union**, 2003/33/EC: Council decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, official Journal of the European Communities, Brussels, 2003.
- Ercenk. G.**, 2008. Mekanik olarak aktive edilen alunitin sülfürik asit çözeltisinde liç kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M. S., Rashchi, F.**, 2009. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology, *Hydrometallurgy*, 95, 316-324.
- Gbor P.K., Ahmed I.B., Jia C.Q.**, 2000. Behaviour of Co and Ni during aqueous sulphur dioxide leaching of nickel smelter slag, *Hydrometallurgy*, 57, 13–22.
- Guo Z., Pan F., Xiao X., Zhang L., Jiang K.**, 2010. Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue, *Trans. Non Ferrous Met. Soc. China*, 20, 2000-2005.
- Güresin N., Topkaya Y.**, 1994. Çinko Üretim Yöntemleri, *Metalurji Dergisi*, Sayı 93, 25–40.
- Havlik T., Laubertova M., Miskufova A., Kondas J., Vranka F.**, 2005. Extraction of copper, zinc, nickel and cobalt in acid oxidative leaching of chalcopyrite at the presence of deep-sea manganese nodules as oxidant, *Hydrometallurgy*, 77, 51-59.
- Havlik T., Friedrich B., Stopić S.**, 2004. Pressure leaching of eaf dust with sulphuric acid, *World of Metallurgy – ERZMETALL* 57 No. 2, 113-120.
- He, S., Wang, J., Yan J.**, 2010. Pressure leaching of high silica Pb–Zn oxide ore in sulfuric acid medium, *Hydrometallurgy* 104, 235–240
- Huang, K., Li, Q., Chen, J.**, 2007. Recovery of copper, nickel and cobalt from acidic pressure leaching solutions of low-grade sulfide flotation concentrates, *Minerals Engineering* 20, 722–728.
- Jin B., Yang X., Shen Q.**, 2009. Pressure oxidative leaching of lead-containing copper matte, *Hydrometallurgy*, 96, 57–61
- Karakaya, E., Kükrer, T., Veglio, F., Akçıl, A.U., Kitiş, M.**, 2007. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden mangan ve çinko geri kazanımı- İnorganik ve organik asitlerle liç testleri, 7. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İzmir.

- Kahraman, F.,** 1980. Çinkur filtre kekinin değerlendirilmesi (Remediation of ÇinkurLeach Residue), AegeanUniversity, Izmir, Turkey. (in Turkish).
- Kul, M.,Topkaya, Y.,** 2008.Recovery of germanium and other valuable metals from zinc plant residues, *Hydrometallurgy*, 92, 87–94.
- Langova, S., Matysek, D.,** 2010. Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation, *Hydrometallurgy*, 101, 171-173.
- Langova, S., Lesko, J., Matysek, D.,** 2009. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, 95, 179-182.
- Leclerc N., Meux E., Lecuire J.M.,** 2002. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride, *Journal of Hazardous Materials* B91, 257–270.
- Levenspiel, O.,** 1972.Experimental search for a simple rate equation to describe deactivating porous catalyst particles, 25, 265-272.
- Li, C.,Wei, C.,Xu H., Li M.,Li, X., Deng Z.,Fan, G.,** 2010. Oxidative pressure leaching of sphalerite concentrate with high indium and iron content in sulfuric acid medium, *Hydrometallurgy*, 102, 91–94.
- Li Y., Perederiy I., Papangelakis V. G.,** 2008. Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 607–615
- 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 2nd International Symposium of Quality in Non-Ferrous Pyrometallurgy*, Vancouver, 341-355.
- Nunez, C., Vinals, J.** 1984. Kinetics of leaching of zinc ferrite in aqueous hydrochloric acidsolutions, *Metallurgical Transactions B*, 15B, 221-222.
- Orhan G.,** 2005. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium, *Hydrometallurgy*, 78 236-245.
- Önal, G., Ateşok, G.,** 1994. Cevher hazırlama el kitabı, YMGV yayınları, İstanbul.
- Özacar, M.,** 1995. Alunit cevherinin kalsinasyon ve alkali ortamda liç kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, SAKARYA.

- Özverdi, A., Erdem, M.,** 2010. Environmental Risk Assessment and Stabilization / Solidification of Zinc Extraction Residue, I. Environmental Risk Assessment, *Hydrometallurgy*, 100, 103–109.
- 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.
- 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.
- Rabah, M.A.,** 1998. Combined hydro-pyrometallurgical method for the recovery of high lead/tin/bronze alloy from industrial scrap, *Hydrometallurgy*, 47, 281-295.
- Ruşen, A., Sunkar, A.S., Topkaya, Y.A.,** 2008. Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method, *Hydrometallurgy*, 93, 45-50.
- Ruşen A.,** 2007. Recovery of zinc and lead from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical techniques, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Schwartz, L.D., Etsell, T.H.,** 1998. The cementation of lead from ammoniacal ammonium sulphate solution, *Hydrometallurgy*, 47, 273-279.
- Shanming H., Jikun W., Jiangfeng Y.,** 2010. Pressure leaching of high silica Pb–Zn oxide ore in sulfuric acid medium, *Hydrometallurgy*, 104, 235–240.
- Shin S. M., Senanayake G., Sohn J., Kang J., Yang D., Kim T.,** 2009. Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 96, 349–353
- 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.
- Souza, A.D., Pina, P.S., Lima, E.V.O., Silva, C.A., Leao, V.A.,** 2007. A kinetic study of the sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine, *Hydrometallurgy*, 89, 337–345.
- Sönmez, M.S., Kumar R.V.,** 2009a. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂, *Hydrometallurgy* 95, 53–60.

- Sönmez, M.S., Kumar R.V.,** 2009b. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution, *Hydrometallurgy* 95, 82–86.
- Sunkar A.S.,** 2005. Investigation and development of possible leaching processes for recovery of zinc and lead from çinkur leach residues, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Şenakay, N.,** 1973. Zamantı bölgesi çinko karbonat cevherlerinden direkt-liçing yöntemiyle metalik çinko üretme imkanının araştırılması, 3. Kongre Kitabı, Sayfa 619-630, Şubat
- Terry, B., Monhemius, A.J.,** 1983. Acid dissolution of willemite ((Zn,Mn)₂SiO₄) and hemimorphite (Zn₄Si₂O₇(OH)2H₂O), *Metallurgical Transactions B—Process Metallurgy*, 14 (3), 335–346.
- Turan, M.D., Altundogan, H.S., Tumen, F.,** 2004. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue, *Hydrometallurgy*, 75, 169–176.
- USEPA,** 1990. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), EPA method 1311, Washington, U.S.
- Xia, D.K., Pickles, C.A.,** 1999a. Kinetics of zinc ferrite leaching in caustic media in the decelerator period, *Minerals Engineering*, 12, 693-700.
- Xia, D.K., Pickles, C.A.,** 1999b. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38, 175-186.
- Xia, D.K., Pickles, C.A.,** 2000. Microwave caustic leaching of electricarc furnace dust, *Minerals Engineering*, 13, 79-94.
- Xu H., Wei C., Li C., Fan G., Deng Z., Li M., Li X.,** 2010. Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure, *Hydrometallurgy*, 105, 186–190
- Xu H., Wei C., Li C., Fan G., Deng Z., Zhou X., Qiu S.,** 2012. Leaching of a complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure, *Separation and Purification Technology*, 85, 206–212
- Yurten, M.,** 2011. Çinko ekstraksiyon atığı döner filtre kekinden NaOH liçi ile çinko-kurşun kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.
- 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.
- Zárate-Gutiérrez, R., Lapidus, G.T., Morales, R.D.,** 2010. Pressure leaching of a lead–zinc–silver concentrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170 °C, *Hydrometallurgy*, 104, 8-13.
- Zeydabadi, B. A., Mowla, D., Shariat, M. H., Kalajahi, J.F.,** 1997. Zinc recovery from blast furnace flue dust, *Hydrometallurgy*, 47, 113-125.
- Zhang Y., Li X., Pan L., Wei Y., Liang X.,** 2010. Effect of mechanical activation on the kinetics of extracting indium from indium-bearing zinc ferrite, *Hydrometallurgy*, 102, 95-100.
- Zhao, Y., Stanforth, R.,** 2000. Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn–Pb ores, *Hydrometallurgy*, 56, 237-249.

7. EKLER

Tablo Ek 1. Doluluk oranına bağılı olarak yüksek sıcaklık-basınç reaktöründe zamana bağılı olarak sıcaklık ve basınç değişimleri

Doluluk Oranı					
% 20		% 40		% 60	
Sıcaklık, °C	Basınç, Bar-g	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar-g	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar-g
55	0.2	55	0.1	55	0.1
60	0.2	60	0.1	60	0.1
65	0.3	65	0.3	65	0.2
70	0.3	70	0.3	70	0.3
75	0.3	75	0.3	75	0.3
80	0.4	80	0.4	80	0.3
85	0.4	85	0.4	85	0.4
90	0.4	90	0.4	90	0.4
95	0.6	95	0.6	95	0.4
100	0.8	100	0.7	100	0.6
105	0.8	105	0.8	105	0.8
110	1.0	110	1.0	110	1.0
115	1.2	115	1.2	115	1.1
120	1.4	120	1.4	120	1.2
125	1.6	125	1.6	125	1.4
130	1.8	130	1.8	130	1.8
135	2.2	135	2.2	135	2.0
140	2.6	140	2.6	140	2.6
145	3.0	145	3.0	145	3.0
150	3.4	150	3.4	150	3.4
155	4.1	155	4.2	155	4.2
160	4.6	160	4.8	160	5.0
165	5.2	165	5.6	165	5.6
170	6.0	170	6.5	170	6.4
175	7.0	175	7.4	175	7.4
180	8.0	180	8.4	180	8.4
185	9.4	185	9.4	185	9.6
190	10.6	190	10.6	190	10.6
195	12.0	195	12.0	195	12.2
200	13.2	200	13.4	200	13.4
205	14.8	205	15.0	205	15.0
210	16.2	210	16.6	210	16.6

Tablo Ek 2. % 30 doluluk oranlarında NaOH, H₂SO₄, FeCl₃ ortamları için yüksek sıcaklık-basınç reaktöründe zamana bağlı olarak sıcaklık ve basınç değişimleri

NaOH + 20g atık			H ₂ SO ₄ + 20g atık			FeCl ₃ + 20g atık		
Sıcaklık, °C	Zaman, dk	Basınç, Bar-g	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar-g	Zaman, dk	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar-g
25	0	0	0	30	0	0	28	0.2
35	1	0	5	32	0	5	30	0.2
40	3	0	10	35	0	10	35	0.2
45	4	0	14	39	0	14	40	0.2
50	5	0	16	42	0	16	45	0.2
55	6	0	20	48	0	20	50	0.2
60	8	0.1	21	50	0	21	52	0.2
65	11	0.2	22	55	0.1	22	55	0.2
70	12	0.2	23	58	0.2	23	60	0.3
75	13	0.2	24	63	0.2	24	65	0.4
80	14	0.3	25	65	0.3	25	70	0.4
85	15	0.5	27	70	0.3	27	75	0.5
90	17	0.5	28	75	0.4	28	80	0.5
95	18	0.8	30	80	0.4	30	85	0.6
100	19	0.9	31	85	0.5	31	90	0.7
105	20	1.1	32	90	0.5	32	95	0.8
110	21	1.6	33	95	0.8	33	100	1.1
115	22	2.1	34	100	0.9	34	105	1.2
120	23	2.3	36	107	1.2	36	111	1.5
125	24	3.4	37	110	1.6	37	117	1.7
130	25	3.5	38	113	2	38	122	2
135	26	3.7	39	115	2.3	39	130	2.4
140	27	4	40	120	2.4	40	136	2.6
145	28	4.5	41	125	2.6	41	140	3.1
150	29	5	42	130	3.5	42	146	3.8
155	30	5.7	43	135	4.2	43	151	4
160	31	6.1	44	142	4.5	44	155	4.3
165	33	6.9	45	150	4.7	45	157	4.6
170	34	7.5	46	155	5	46	160	5
175	36	7.5	47	160	5.4	47	163	5.5
180	37	7.3	48	163	5.9	48	165	6
185	39	8.1	49	165	6.4	49	168	6.6
190	42	9.3	50	169	6.8	50	170	6.9
195	45	10.3	51	170	7	51	172	7
200	47	11.4	52	173	7.5	52	174	7.6
205	52	12.9	53	174	7.5	53	175	7.6

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet ŞAHİN 1981 yılında ELAZIĞ'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini ELAZIĞ'da tamamlayan ŞAHİN, 2004 yılında Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisi ünvanını aldı. 2004-2005 yılları arasında Karayolları 8. Bölge Müdürlüğü bitüm, toprak ve beton laboratuvarlarında çalıştı. 2005 yılında askerlik görevini tamamladı. 2006-2007 yılları arasında Ulkar Kimya'da validasyon analisti olarak, 2007-2009 yılları arasında Drogan İlaç A.Ş.'de kalite kontrol analisti olarak çalıştıktan sonra 2011 yılından itibaren Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde Uzman olarak çalışmaktadır. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında 2014 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı.