

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇİNKO EKSTRAKSİYON ATIĞI DÖNER FİLTRE KEKİNDEN
NaOH LİÇİ İLE ÇİNKO-KURŞUN KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yük. Müh. Mustafa YURTEN

(08212102)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 6 Eylül 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Eylül 2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet ERDEM (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ayşegül YAZICI (F.Ü)

Doç. Dr. A. Ydigar DURSUN (F.Ü)

EYLÜL-2011

ÖNSÖZ

Günümüz şartlarında her geçen gün gelişen teknolojiye ayak uydurmak ve artan tüketime cevap verebilmek için üretim yapan işletmeler daha fazla hammaddeye ihtiyaç duymaktadırlar. Mevcut malzemenin içerisindeki hammaddeyi sonuna kadar kullanmamak, miadı dolmuş üretim tekniklerinin devam etmesi ve insanoğlunda doğada “hammadde bitmez” düşüncesi daha fazla hammadde ve daha fazla ekonomik israfa yol açmaktadır. Ülkemizin zengin yeraltı ve yerüstü kaynaklarının sonsuz olmadığı idrakına varılmadığı için her geçen dakika içerisinde hammadde bulunduran milyonlarca ton malzeme atık olarak nitelendirilip atılmaktadır. Söz konusu atıkların değerlendirilmesinin yerine doğada var olan ve atıkların geri kazanımından daha az bir maliyete sahip cevherler insanoğlunun ilgisini daha çok çekmektedir. Bu mantıkla hareket edildiğinde her yıl milyarlarca lira ve bir o kadar da doğal zenginliklerimizi kendi elimizle kaybetmekteyiz. Ancak var olan kaynakların sınırsız olmadığı anlaşılınca işletmeler alternatif hammadde kaynakları ve kazanım yolları aramaya başlamışlardır.

Bu düşünceden yola çıkarak hazırlamış olduğumuz tezimizin amacı; Kayseri ÇİNKUR işletmesinde atık olarak nitelendirilmiş ve işletme sahasında depolanmış milyonlarca tonluk malzemenin çinko ve kurşun kazanılmasıdır. Çalışmamızda, uygulanan liç yöntemiyle atık malzemenin yüksek oranda kurşun ile kısmen çinko geri kazanılmış ve bu sayede atık malzeme değerlendirilerek ekonomik kazanç elde edilme yolundaki araştırma tamamlanmıştır.

Yapılan çalışmalarda, tez konumunun seçilmesinde, literatür taramasında bilgilerini, desteklerini ve tecrübelerini esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Mehmet ERDEM'e, derslerde ve deney aşamasında tecrübe ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Halil HASAR'a, deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Ergin TAŞKAN ve Uzm. Kimya Müh. Mehmet ŞAHİN'e, bu süreçte maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Mahmut YURTEN ve eşim Meral YURTEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK'ın 109Y262 No'lu projesi kapsamında yürütülmüştür. Maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mustafa YURTEN
ELAZİĞ – 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Çinko ve Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2 Çinko ve Kurşunun Kullanım Alanları	6
2.3 Çinko-Kurşun Metalurjisi	7
2.3.1 Çinko Metalurjisi	7
2.3.1.1 Pirometalurjik Zenginleştirme.....	8
2.3.1.1.1 Waelz Prosesi	8
2.3.1.1.2 Curuf Gazlaştırma	11
2.3.1.1.2.1 Elektrotermik Curuf Gazlaştırma	13
2.3.1.1.3 Waelz Oksitin Klinkerleştirilmesi	13
2.3.1.2 Hidro-Elektrometalurjik Yolla Çinko Kazanılması	14
2.3.1.2.1 Kalsinenin Liçi ve Demir Çöktürme	15
2.3.1.2.1.1 Nötr Liç	16
2.3.1.2.2 Liç Artıklarının Sıcak Asidik Liçi ve Demir Çöktürme.....	17
2.3.1.2.2.1 Jarosit Prosesi	18
2.3.1.2.2.2 Geothite Prosesi.....	18
2.3.1.2.2.3 Hematit Prosesi	20
2.3.1.2.2.4 Çözelti Temizleme	21
2.3.1.2.2.5 Kimyasal Çöktürme.....	22
2.3.1.2.2.6 Elektrokimyasal Ayırma ve İyon Değişimi.....	22
2.3.1.2.2.7 Çinko Tozu ile Sementasyon.....	22
2.3.1.2.4 Elektroliz	26
2.3.2 Kurşun Metalurjisi	29
2.3.2.1 Kurşunun Zenginleştirilmesi	30
2.3.2.2 Pirometalurjik Üretim Prosesleri.....	31
2.3.2.3 Reverber Fırın	32
2.3.2.4 Yüksek Fırın	33

2.3.2.5 Düşey Fırın Ergitmesi	34
2.3.2.6 Kurşun Rafinasyonu ve Yan Ürün Kazanımı	35
2.4 Çinko ve Kurşunun Geri Kazanılması İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	38
2.5 Liç Hakkında Genel Bilgiler	45
3. MATERYAL VE METOT	51
3.1 Çinko Ekstraksiyon Atığının Temini, Hazırlanması ve Analizi	51
3.2 Magnetik Ayırma İşlemleri	52
3.3 Deneysel Çalışma	52
3.3.1 NaOH Liç Çalışmaları	52
3.4 Analiz, Ölçüm ve Hesaplamalar	55
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
4.1 Çinko Ekstraksiyon Atığının Kimyasal ve Mineralojik Bileşimi	56
4.2 Manyetik Ayırma Çalışmalarının Sonuçları	60
4.3 NaOH Liç Çalışması Sonuçları	61
4.3.1 NaOH Konsantrasyonu ve Temas Süresinin Etkisi	61
4.3.2 Karıştırma Hızının Etkisi	66
4.3.3 Sıvı/katı Oranının Etkisi	67
4.3.4 Sıcaklığın Etkisi	68
4.3.5 Çinko Ekstraksiyon Atığından Kurşun ve Çinkonun NaOH Liç Kinetiği	68
4.3.6 Tekrarlanabilirlik Sonuçları	77
4.3.7 Çinko Ekstraksiyon Atığından Kurşun ve Çinkonun NaOH ile Ardışık Liçi	78
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	82
6. KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİNKO EKSTRAKSİYON ARTIĞI DÖNER FİLTRE KEKİNDEN NaOH LIÇI İLE ÇİNKO-KURŞUN KAZANIMI

Mustafa YURTEN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2011, Sayfa: 87

Karbonatlı cevherlerden hidrometalurjik yöntemle çinko üretim prosesinde, cevherin içermiş olduğu çinko sıcak sülfürik asit çözeltisiyleekstrakte edilirken,özellikle kurşun ve çinko olmak üzere önemli miktarlarda değerli metalleri içeren ekstraksiyon artığı açığa çıkar. Yüksek metal içeriğinden dolayı bu artık 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 franklinite ($ZnFe_2O_4$) kristal yapısında ve % 7.98 oranında Zn içeriğine sahip çinko ekstraksiyon artığı döner filtre kekinden kurşun ve çinkonun NaOHliçiyleekstraksiyonu incelenmiştir. Artık içerisindeki manyetik özelliğe sahip franklinite ($ZnFe_2O_4$) ayırıpkurşunu zenginleştirmek için,artığa manyetik ayırma işlemi uygulandı. Ancak, artığın çok küçük partikül boyutuna sahip olması nedeniyle tatminkar ayırma verimi elde edilemedi. Bu nedenle deneylerde artık doğrudan kullanıldı. Çalışmada; artıktan kurşun ve çinko ekstraksiyon verimi üzerine etkin olan NaOH derişimi, temas süresi, karıştırma hızı, sıvı/katı oranı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelendi. Elde edilen sonuçlar heterojen tepkime denklemlerine uygulanarak liç kinetiği ortaya koyuldu. Maksimum kurşun ekstraksiyonununelde edildiği şartların % 15 (w/v) NaOH derişimi, 30 dk temas süresi, 300 rpm karıştırma hızı, 5 sıvı/katı oranı ve 25°C sıcaklık olduğu, çinko için ise % 15 (w/v) NaOHderişiminin, 300 rpm karıştırma hızınının, 5 sıvı/katı oranınının, 85°C sıcaklığın ve bu sıcaklıkta 180 dk temas

süresinin maksimum çinko ekstraksiyonu için optimum şartlar olduğu belirlendi. Bu şartlarda kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla % 85.55 ve % 29.83 olduğu tespit edildi.

Çinko ekstraksiyon artığından kurşunun liç kinetiğinin düşük sıcaklıklarda daha çok katı tanecik yüzeyinde cereyan eden kimyasal reaksiyon kontrollü azalan çekirdek modeline uyduğu, ancak yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonla birlikte, sıvı filmvekül filmi difüzyonlarının kurşun liç reaksiyonunun hızını kontrol ettiği tespit edildi. Çinko çözünürlüğünün ise kül film difüzyonuyla kontrol edildiği belirlendi. Kurşun ve çinko liçine ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 31.19 ve 22.59 kJ/mol olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Çinko, Kurşun, Çinko ekstraksiyon artığı; Liç; Metal kazanma

ABSTRACT

MASTER THESIS

RECOVERY OF ZINC AND LEAD FROM ZINC EXTRACTION RESIDUE OF ROTARY FILTER CAKE BY NaOH LEACHING

Mustafa YURTEN

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2011, Page: 87

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 NaOH leaching was investigated. In order to separate the franklinite having magnetic properties from the residue and enhance of lead content in the residue, magnetic separation was applied. But, satisfactory separation yield could not be obtained due to very small particle size of the residue. For this reason, the residue was directly used in the experiments. In the study, effects of NaOH concentration, contact time, stirring speed, liquid/solid ratio and temperature on the lead and zinc extraction from the zinc extraction residue were investigated. Leaching kinetics was also determined by applying the data obtained to the heterogen reaction equations. Optimum conditions for the maximum lead extraction was determined as NaOH concentration of 15 % (w/v); contact time of 30 min; stirring speed of 300 rpm; liquid/solid ratio of 5 and temperature of 25°C. For the maximum zinc extraction, NaOH concentration of

15 % (w/v); contact time of 180 min; stirring speed of 300 rpm; liquid/solid ratio of 5 and temperature of 85°C were optimum conditions. Under these conditions, 85.55 % Pb and 29.93 % Zn could be extracted from the residue.

Leaching kinetics of the lead from the zinc extraction residue fits the shrinking core model controlled by surface chemical reaction. However, in the higher temperatures (above 70°C), three mechanisms, i) surface chemical reaction, ii) diffusion through the liquid film and iii) diffusion through the ash layer control the rate of lead leaching. The rate of the zinc leaching reaction is controlled by the diffusion through the ash layer. Activation energies for lead and zinc leaching were calculated to be 31.19 ve 22.59 kJ/mol, respectively.

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Elektrolitik (elektroliz yolu ile) çinko üretiminin akım şeması	9
Şekil 2.2.	Kurşun Metal Sanayi A.Ş. Çinkur, Kayseri tesisinde kullanılan waelz fırınının kesidi.....	10
Şekil 2.3.	Elektrolitik çinko üretimi akım şeması.....	15
Şekil 2.4.	Liç yapılırken pH değerlerine bağlı olarak çeşitli yabancı maddelerin çözünme özellikleri	17
Şekil 2.5.	Elektroliz süresinin kümülatif akım verimi üzerindeki etkisi	23
Şekil 2.6.	Empüritelerin atomize çinko tozu ile sementasyonunda termodinamik ilişkiler.....	23
Şekil 2.7.	Çinko partikülleri etrafında empüritelerin sementasyonunun şematik gösterilimi.....	24
Şekil 2.8.	Semente olan metalik empüriteler ile çözünen çinkonun karışım potansiyelleri arasındaki ilişki.....	25
Şekil 2.9.	Akım yoğunluğu - voltaj ilişkisi	27
Şekil 2.10.	Hidrometalurjik üretim akım şeması.....	46
Şekil 2.11.	Küçülen çekirdek modelinde etkin çekirdek çapının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi.....	48
Şekil 2.12.	Küçülen çekirdek modelinde reaktankonsantrasyonlarının tanecik çapıyla değişimi.....	49
Şekil 3.1.	Elektromıknatıslı manyetik ayırma deney seti.....	54
Şekil 3.2.	MoxmagRapid marka manyetik ayırıcı.....	54
Şekil 4.1.	Çinko ekstraksiyon atığının mineralojik bileşimini gösteren XRD kırınım deseni.....	60
Şekil 4.2.	Kurşun çinko liç veriminin NaOH derişimi ve temas süresine bağlı olarak değişimi.....	64
Şekil 4.3.	Kurşun çinko liç veriminin karıştırma hızıyla değişimi.....	66
Şekil 4.4.	Kurşun ve çinko liç veriminin sıvı/katı oranıyla değişimi	67
Şekil 4.5.	Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi.....	69
Şekil 4.6.	Çinko ekstraksiyon atığından kurşun liçine ait kinetik	

model grafikleri.....	73
Şekil 4.7. Çinko ekstraksiyon atığından çinko liçine ait kinetik model grafikleri.....	75
Şekil 4.8. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinko liçine ait Arrhenius grafikleri.....	77
Şekil 4.9. Çinko ekstraksiyon atığından kurşunun ardışık liç işlemiyle kazanımı.....	80
Şekil 4.10. Çinko ekstraksiyon atığından çinkonun ardışık liç işlemiyle kazanımı.....	81

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Saf çinkonun fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Saf kurşunun fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 2.3. <u>Dünya metal kurşun kullanım alanları.....</u>	<u>7</u>
<u>Tablo 2.4. Waelz fırını işletme şartları.....</u>	<u>12</u>
<u>Tablo 2.5. Tipik kimyasal bileşimler</u>	<u>12</u>
<u>Tablo 2.6. Port Plrie (Avustralya) curufgazlaştırma tesisi hammadde ve ürünlerin tipik kimyasal bileşimleri.....</u>	<u>13</u>
Tablo 2.7. Geothite çöktürme tesisi artıklarının tipik kimyasal analizleri.....	19
Tablo 2.8. Geothite çöktürme tesisi kıvamaştırıcıları üst akımlarının tipik kimyasal analizleri.....	19
<u>Tablo 4.1. Çinko ekstraksiyon atığı ve farklı fraksiyonlarının kimyasal bileşimi.....</u>	<u>57</u>
Tablo 4.2. Farklı fraksiyonlara sahip atık numunelerin mineralojik bileşimi.....	58
Tablo 4.3. Elektromıknatisla yapılan ayırma işlemi sonuçları.....	62
Tablo 4.4. Elektromıknatisla ayrılan örneklerin kimyasal bileşimleri.....	62
Tablo 4.5. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun liçine ait kinetik model eşitlikleri.....	72
Tablo 4.6. Çinko ekstraksiyon atığından çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri.....	76
Tablo 4.7. Çinko ekstraksiyon artığından optimize edilen şartlarda NaOH liçiyle kurşun ve çinko çözünmesinin tekrarlanabilirliği.....	78

SEMBOLLER LİSTESİ

X_B : Herhangi bir andaki katı reaktanın dönüşüm kesri

t : Temas süresi (dk)

k_{sd} : Sıvı film difüzyon kontrollü kinetik modeller için birinci mertebe reaksiyon hız sabiti (dk⁻¹)

k_{kd} : Kül film difüzyon kontrollü kinetik modeller için birinci mertebe reaksiyon hız sabiti (dk⁻¹)

k_R : Sıvı film difüzyon kontrollü kinetik modeller için birinci mertebe reaksiyon hız sabiti (dk⁻¹)

k : Hız sabiti

A : Frekans sabiti

E_A : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

R : İdeal gaz sabiti (8.314 kJ/mol.K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

1. GİRİŞ

Çinko ve kurşun insanoğlunun en eski ve en yaygın kullandığı metallere olup, günümüzde bakır ve alüminyumdan sonra en fazla kullanılan demirden gayri metaller arasında yer almaktadır [1,2]. Sfalerit (ZnS) ve galen (PbS) çinko ve kurşunun ekonomik olarak elde edildiği doğal mineralleri olmasına rağmen, günümüzde yüksek kurşun ve çinko içerikli atık veya artıklar da alternatif kaynaklar olarak değerlendirilmeye başlanmıştır.

Çinko günümüzde karbonatlı ve sülfürlü cevherlerinden, çelik endüstrisi ark fırın baca tozlarından, bazı küller ve metalurjik artık veya atıklardan hidrometalurjik, pirometalurjik veya her iki prosesi içeren kombine proseslerle üretilmektedir [2]. Hidrometalurjik prosesler daha çok oksit yapıları cevherlere uygulanırken, pirometalurjik metotlar veya kombine prosesler sülfür ve karbonatlı cevherlere uygulanmaktadır.

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 doygun liç çözeltisi, çözünmeyen bileşenleri içeren katı kısımdan ayrılır. Çözelti saflaştırılarak elektrolize tabi tutulur ve çinko kazanılır [2]. 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 stoklanmıştır. Ülkemizde bunun en belirgin 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 stoklanmıştır. Atığın içerdiği söz konusu metaller, cevherin karakterine, kullanılan liç reaktifine ve üretim yöntemine bağlı olarak yapı içerisinde farklı kimyasal ve kristal formlarda bulunmaktadır. 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 [3-5]. Bu artıklar, içermiş oldukları toksik metallerden dolayı kirlilik potansiyelleri yüksek olup, gelişigüzel çevreye atılmaları da büyük sakıncalar doğurmaktadır [5,6]. Bu nedenle söz konusu artıkların değerlendirilmesi ekonomik açıdan olduğu gibi çevresel açıdan da büyük önem arz etmektedir.

Yapılan çalışmalarda atığın yaklaşık %16 civarında Pb ve %10 Zn içerdiği tespit edilmiştir [5]. Pirometalurjik üretim yöntemleriyle kurşunun kazanılması halinde, maliyetlerin

oldukça yüksek olduğu ve önemli miktarlarda hava kirlenmesine neden oldukları belirlenmiş ve bu nedenle hiç denenmemiştir. Ancak, bazı araştırmalarda kurşun ve çinkoyu kazanmak amacıyla kavurma ve liç işlemlerinden oluşan kombine sistemler, bazı araştırmalarda ise doğrudan liç prosesleri denenmiştir[7,8]. Literatürde, hidrometalurjik yöntemlerle değerli metallerin kazanılması için, sodyum hidroksit [9-13,4], nitrik asit [14-16], sülfürik asit [17-22], [13,14], hidroklorik asit [13,14], asetik asit [13], sodyum klorür [8],[23-26], demir (III) klorür [25,27,28] ve amonyaklı amonyum sülfat çözeltisinin [29] liç reaktifi olarak denendiği görülmektedir.

Asidik liç proseslerinde kazanılması amaçlanan değerli metallerin yanı sıra önemli miktarlarda safsızlıkların çözünerek ortama geçmesi prosesleri uygulanamaz bir hale getirmektedir [13,30]. Çinko ve kurşunun kayda değer oranlarda kazanılabildiği liç prosesleri genellikle NaCl'ün kullanılmış olduğu proseslerdir [8,23-25]. Bu proseslerde yüksek liç verimleri elde edilebilmesine rağmen, kullanılan liç çözeltisinden gelen klorür iyonlarının elektrolizde problemlere neden olması nedeniyle prosesin uygulanabilir olmadığı ifade edilmektedir [2].

Pirometalurjik metotların uygulanabilir olmaması, asit liçiyle arzu edilen değerli bileşenlerle birlikte safsızlıkların da yüksek oranda çözünmesi, NaCl liçiyle metalin elektrolitik kazanmasının zorlaşması gibi nedenler bu tür atıkların etkin değerlendirilmesinde büyük dezavantajlar oluşturmaktadır. Ancak, çinko ekstraksiyon artığı döner filtre kekinin içermiş olduğu amfoterik özelliklere sahip ana bileşenlerin kurşun ve çinko olması, bulunduğu karışımdan alüminyum üretiminde olduğu gibi alkali liçle de kazanılabileceğini akla getirmektedir. Bu noktadan hareketle yapılan bu çalışmada; atığın içermiş olduğu amfoter özellikteki kurşun ve çinkonun asidik ve tuz çözeltileri yerine, alüminyum üretiminde olduğu gibi NaOH çözeltisiyle liç edilerek kazanılma şartları incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Çinko ve Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko, atom ağırlığı 65.39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Çinkoya ait önemli fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir özelliktir. Dökülmüş halde sert ve kırılımandır. 120°C'de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir.

Çinko bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Mineral asitlerinde H₂ çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO_x çıkışı olur. Dolayısıyla çinko özellikle toz halde çok etkili bir indirgeyicidir. Normal sıcaklıkta havaya bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk çözer. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır fakat yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer. Civa ile sert bir amalgam meydana getirir [2,31].

Çinkonun klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok yavaş çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanıma sahiptir. Önemli çinko bileşikleri; Çinko asetat Zn(CH₃COO)₂, çinko amonyum klorür (ZnCl₂·2NH₄Cl), çinko borat (3ZnO·2B₂O₃), çinko bromür (ZnBr₂), çinko karbonat (ZnCO₃), çinko klorür (ZnCl₂), çinko metaferit (ZnFe₂O₄), çinko sülfür (ZnS), çinko sülfat (ZnSO₄), çinko silikat (Zn₂SiO₄), çinko oksit (ZnO) 'dir.

Kurşun ise yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34.sırayı alan, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21 olan bir elementtir. Doğada özgün kristal yapısına ender rastlanan kurşun, kübik sistemde kristalleşir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir.

Tablo 2.1. Saf çinkonun fiziksel özellikleri[32].

Ergime sıcaklığı	419.47°C
Kaynama sıcaklığı	906°C
Kristal yapısı	Hegzagonal
Kafes parametreleri (%99.99 Zn)	a= 2.66 Å, b= 4.936 Å, c/a= 1.856
Yoğunluk	20°C'de 7.14 g/cm ³ , erg.nok.da 6.56 g/cm ³

30 C sıkıştırılabilirlik katsayısı	$\beta = 1.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$
Elastiklik modülü	$E = 10000 \text{ kg/mm}^2 (20^\circ\text{C})$
Spesifik ısı	$0^\circ\text{C}'de 0.381, 20^\circ\text{C}'de 0.385, 100^\circ\text{C}'de 0.398 2008^\circ\text{C}'de 0.414 ve 300^\circ\text{C}'de 0.420 \text{ g}^{-1}\text{K}^{-1}$
Ortalama spesifik ısı	$0.400 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1} 3(0-419.4^\circ\text{C})$
Ergime ısısı	100.86 J/g
Molar buharlaşma ısısı	$116.4 \text{ kJ/q-Atom Zn}$
Isı iletkenliği	$0^\circ\text{C}'de 116, 100^\circ\text{C}'de 109, 400^\circ\text{C}'de 97, 460^\circ\text{C}'de 60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Lineer genişleme	$29.05 \times 10^{-3} (20-100^\circ\text{C})$
Spesifik elektrik iletkenliği	$0^\circ\text{C}'de 18.1, 25^\circ\text{C}'de 16.82, 100^\circ\text{C}'de 12.17 \text{ m.ohm}^{-1}.\text{mm}^{-2}$
Elektrik direncinin sıcaklık katsayısı	0.00417
Süper iletkenliğe geçiş sıcaklığı	0.905 K
$20^\circ\text{C}'de$ normal potansiyeli	-0.763 V
Viskozite (%99.99 Zn)	$420^\circ\text{C}'de 0.039, 500^\circ\text{C}'de 0.030 \text{ m Pa} < \text{S}$
Yüzey gerilimi (%99.99 Zn)	$420^\circ\text{C}'de 750, 500^\circ\text{C}'de 790^\circ \text{ mN/m}$ Yüzey gerilimi Al'den etkilenmez. % 1 Cu'da $435^\circ\text{C}'de 790 \text{ mN/m}$, % 1 Pb'da $435^\circ\text{C}'de 540 \text{ mN/m}$ 'dir. % 1 Sn ilavesi $435^\circ\text{C}'de$ yüzey geriliminde 20 mN/m 'lık azalma sağlar.

Ergime noktası düşük (327°C), kaynama noktası (1 atmosferde) 1525°C 'dir. Korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığı ($11,4 \text{ g/cm}^3$) ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine (1 t/in^2) sahip olması nedeniyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım sahası sınırlıdır.

Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı olması yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir. Kurşun, PbO, Pb₂O₃, PbO₄, PbO₂ ve Pb₂O olmak üzere beş tipte oksitli bileşik oluşturur. En dayanıklısı PbO'dur. Kurşunun atomik, kütle, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri Tablo2.2.'de toplu halde görülmektedir.

Kurşunun önemli mineralleri; galen (PbS), serüzit (PbCO₃), anglezit (PbSO₄), jamesonit (Pb₂Sb₂S₅), jordanit (Pb₄As₂S₇), bulanjerit (Pb₃Sb₂S₆), piromorfit (Pb₃Cl(PO₄)₃), mimemit (Pb₁₀Cl₂(AsO₄)₆) ve vulfenittir (PbMoO₄). Ekonomik olarak işletilmekte olan yataklarda en çok bulunan kurşun minerali galen olup, genellikle çinko, bakır, gümüş, altın ve

demir mineralleriyle birlikte bulunur. Dünyada çok az sayıda cevher yatağında (Güneydoğu Missouri-A.B.D.) kurşun yalnız başına cevher mineralizasyonunu oluşturur.

Tablo 2.2.Saf kurşunun fiziksel özellikleri[31].

Atomik Özellikleri		Mekanik Özellikleri	
Atom ağırlığı	207.21	Sertlik (Moh's)	1.5
Atom Numarası	82	Brinell sertliği (adi Pb)	3.2-4.5
Periyodik Durumu	4.Grup; 6.Periyot	Brinell sertliği (kimyasal Pb)	4.5-6.0
Sembolü	Pb	Külçe Pb gerilme direnci (oda sıcaklığında 2.5 cm ² için)	2.000
Kristal Sistemi	Regüler		
Sabit izotopları	204;206;207; 208	Haddelenmiş Pb gerilme direnci (-75 °C'da)	15.200
Radyoaktif izotopları	209;210; 211;214		
Kütle Özellikleri		Elektriksel Özellikleri	
Özgül Ağırlık (20°C'de)	11.34	20 °C'de elektrik direnci	20.65 cm /mikroohm
327.4 °C'de katı Pb Yoğunluğu	11.005	100 °C'de elektrik direnci	27.02 cm /mikroohm
327.4 °C'de sıvı Pb Yoğunluğu	10.686	İzafi elektrik iletkenliği (Cu=100)	7.82
Buhar Pb yoğunluğu (Hidrojen = 1 'e göre)	103.6	İzafi elektrik direnci (Cu=100)	1.280
Termal Özellikleri			
Erime Noktası	327.4 °C	Kaynama Noktası (1.0 atm)	1525 °C
Buhar basıncı(2100 °C)	11.7 atm	İzafi ısı iletkenliği (Ag= 100)	8.2
0 °C'de termal kapasite	0.0303 gr/kal	327.4 °C'de termal kapasite	0.340 gr/kal
0 °C'de ısı iletkenliği, cm ² ,cm,	0.083 °C/kal	100 °C'de ısı iletkenliği, cm ² ,cm,	0.081 °C/kal

2.2. Çinko ve Kurşunun Kullanım Alanları

Günümüzde en çok kullanılan metallere birisi çinkodur ve her geçen gün de kullanım oranı artmaktadır. Çinko en çok bazı metallerin üzerini kaplamada(galvanizasyon), basınçlı dökümde kullanılan alaşımlarda, boya sanayinde pigment olarak ve çeşitli çinko ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır. Sektör bazında bakıldığında ise en çok inşaat, altyapı

ve ulaşım sektöründe, makine-ekipman sanayinde, dayanıklı tüketim ve pil sanayinde kullanılmaktadır.

Günümüzde çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra Dünya'da miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğere metallerle kolayca alaşım yapılabilmesi nedeniyle çinko endüstride, ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğere metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiğı belli başlı beş alan vardır. Galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımları. Galvaniz sanayii çinkonun miktar olarak en çok kullanıldığı alandır. İkinci olarak da pres döküm alaşımlarının imalinde kullanılmaktadır.

Çinko alaşımları, çinko bazlı alaşımlar ve çinkonun katkı elementi olduğı alaşımlar olarak ikiye ayrılırlar. Çinko bazlı alaşımlar katkı elementi alüminyum, bakır, magnezyum, kurşun ve kadmiyum olan çeşitli çinko alaşımlarıdır. Bu alaşımlardan en çok kullanılanların ticari isimleri Zamak-3, Zamak-5 ve Pil alaşımlarıdır.

Zamak-3 : %3.9-4.3 Al, %0.03-0.06 Mg içerir.

Zamak-5 : %3.9-4.3 Al, %0.03-0.06 Mg, %0.75-1.25 Cu içerir.

Pil Alaşımı : %0.6-1.0 Pb, %0.04-0.07 Cd içerir.

Gelişen teknolojiye uygun olarak son zamanlarda, çinko metali kompoze malzemelerin üretiminde alaşım girdisi olarak da önemli bir yer almaktadır. Özellikle uzay sanayi ve robotların geliştirilmesinde, otomatik-kontrol sistemlerinde kullanım sahası genişlemektedir. Çinkonun katkı elementi olduğı alaşımlardan en önemlileri metal pirinçler ve bronzlardır. Pirinçler değışik standartlarda %40-50 Zn, bronzlar ise %4-5 Zn içerebilirler.

Kurşunun ana kullanım alanı ise akü imalatı olup, yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu, diğere önemli tüketim alanıdır. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar, kabloların kaplanmasında, kurşun tetraetil ve tetrametil formlarında benzin içinde oktan ayarlayıcı bileşikler olarak, radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle x-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde önemli kullanım alanları bulmuştur. Tablo 2.3.'de ise, çeşitli kaynaklardan derlenen, son 5 yıllık ortalama değıerleriyle Dünya kurşun tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı verilmiştir [31].

Tablo 2.3. Dünya metal kurşun kullanım alanları[33].

Kullanım Alanı	Tüketim Oranı (%)
-Akü imali	60,0
-Kablo izolasyonu	5,5
-Hadde ve diğer ürünler	8,0
-Mühimmat	2,5
-Alaşım lar	4,0
-Kimyasal maddeler ve pigmentler	13,0
-Benzin katkısı	3,0
-Diğer	4,0
T O P L A M	100,0

2.3.Çinko-Kurşun Metalurjisi

2.3.1.ÇinkoMetalurjisi [34]

Çinko eski çağlardan beri izabe edilmesine rağmen tarihi Yunanlılardan başlar. Çinko izabesi hakkında en geçerli bilgiler Hindistan ve Çin'den geldiği bilinmektedir. Çinko cevherleri yeryüzünde yaygın halde bulunmakla birlikte en önemli sahalar olarak A.B.D., Kanada, Avusturalya gibi ülkeler başta gelmektedir. Çinkonun önemli mineralleri sfalerit (ZnS) ve marmatit [(ZnFe)S]. Oksitlenmiş çinko cevheri olan kalamın ($Zn_2O.SiO_3$) eski çağlarda çinkonun başlıca kaynağı olarak kullanılmıştır. Sülfür minerallerinin flotasyon yolu ile verimli bir şekilde ayrılmaları ve yüksek tenörlü maden cevherlerinin azalmasından dolayı kalamının ehemmiyeti azalmıştır. Düşük tenörlü cevherlerde Waelz yöntemi ile başarılı bir şekilde çinko elde edilmektedir.

Çinkonun önemli ekonomik cevherlerinden olan sfalerit ve marmatit büyük çoğunlukla kurşun minerali olan galen ile yakın temas halinde bulunur ve ondan flotasyon yolu ile ayrılarak % 50-60 arasında çinko konsantresi elde edilir.

Elektroliz yolu ile çinko elde etmede kavrulmuş cevher, seyreltik sülfürik asit ile liç edilir ve özellikle çinko saflaştırılmış çinko sülfat çözeltisinin elektrolizi ile yeniden elde edilir. Çinkur işletmesi kavrurma-elektroliz yöntemiyle çinko üretimi yaptığından dolayı burada sadece, kavrurma-elektroliz işlemini içeren yönteme yer verilmiştir.

Çinkonun elektrolitik kazanılmasında asıl amaç, mümkün olduğu kadar gayri safiyetlerden arı bir çinko sülfat çözeltisinin üretimi ve elektroliz yolu ile çinkonun çözeltiden elde edilmesidir. İşlem sürekli olarak veya ayrı partiler halinde yürütülebilir. Her iki halde de çinko ve dış orjinli olan metaller (demir, arsenik, antimuan, bakır vs.) çözeltiye alınır, demir

oksitlenir ve çözeltinin nötr hale gelmesiyle alüminyum oksit ve arsenik ile birlikte çökeler. Nötr hale getirilmiş olan çözelti biraz daha saflaştırılır ve hücrelere geçer. Bu işlemin başarılı bir şekilde gerçekleşmesinde üç önemli kademe mevcuttur;

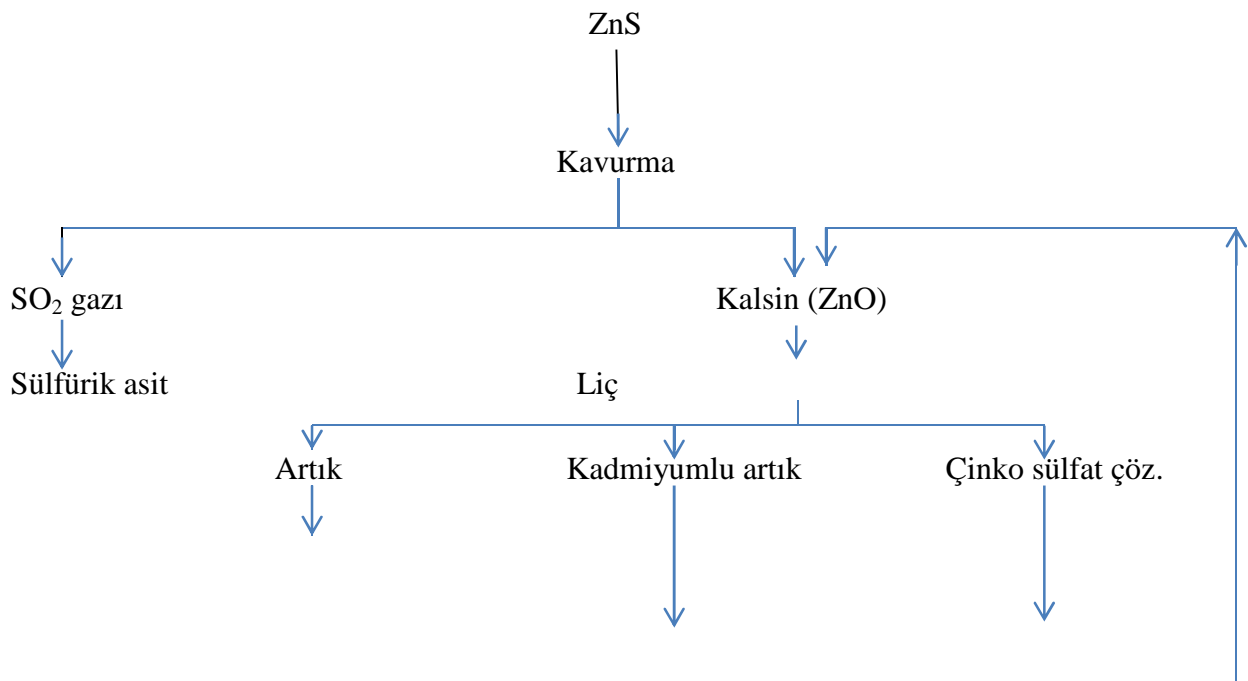
- Çinkonun çözünür hale gelmesi için ham cevherin kavrulması,
- Saf halde çinko sülfat çözeltisinin üretimi,
- Saf metalin üretimi için çözeltinin elektroliz işlemine tabi tutulması ve işlem artığı asidin rejenere edilerek ikinci kademede yeniden kullanılması,

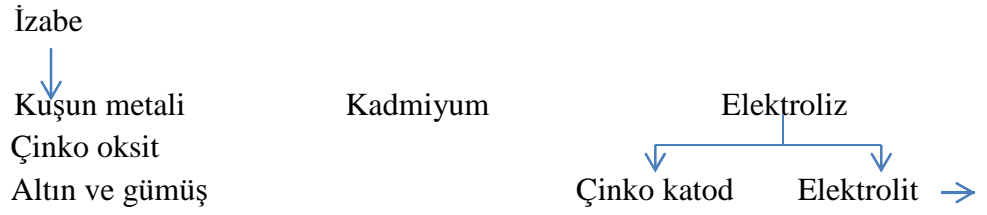
2.3.1.1. Pirometalurjik Zenginleştirme [2]

Pirometalurjik çinko zenginleştirme prensip olarak, çinko içeren hammaddelerden karbon yardımı ile çinkonun buharlaştırılarak gaz fazına geçirilmesi ve fırın dışında tekrar oksitlenerek çinko oksit (ZnO) haline dönüştürülmesi esasına dayanır.

2.3.1.1.1. Waelz Prosesi

Fakir oksitli cevherlerden izabik oksit üretimi amacı ile geliştirilmiştir ve halen kullanılan bir prosestir. Günümüzde ikincil hammaddelerden, örneğin curuflardan, baca tozlarından ve çinko içeren her türlü artık malzemelerden çinkonun giderilmesi amacı ile uygulanır. Aynı zamanda bu proses çinko liç artıklarındaki çinkonun giderilmesi için de yeni teknikler geliştirilinceye kadar bir süre kullanılmıştır.



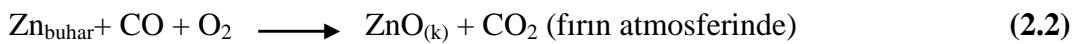
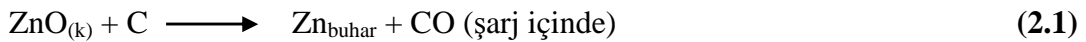


Şekil 2.1. Elektrolitik (elektroliz yolu ile) çinko üretiminin akım şeması[34].

Proseste kullanılan giriş hammaddesindeki çinko ve kurşun Waelz oksitte toplanır. Bunların yanında kükürt, klor ve flor gibi metalik olmayan elementler de bulunabilir. Bu elementler cevherden veya hammaddeden ileri gelebildiği gibi, yakıttan da kaynaklanabilir. Waelz oksit, pirometalurjik çinko proseslerinde kullanılabilirdiği gibi hidrometalurjik çinko kazanma proseslerinde de kullanılmaktadır. Pirometalurjik prosesler için briketlendikten sonra fırına verilebilir.

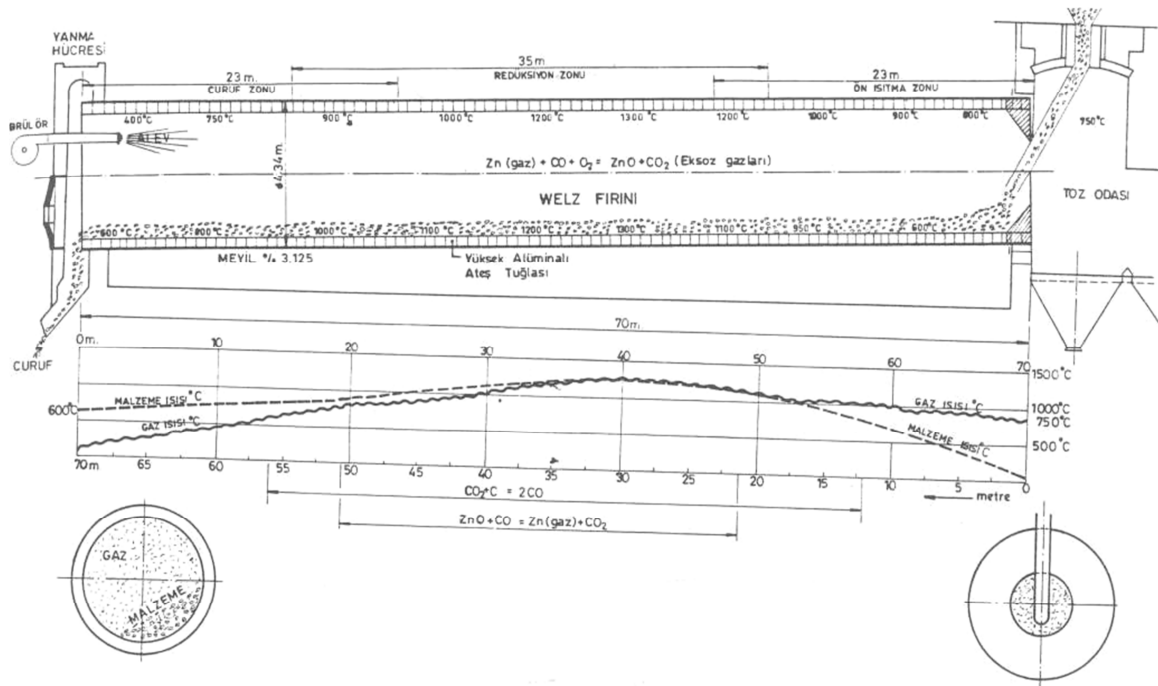
Waelz fırını hafif eğimli, yavaş dönen, içi refrakter tuğla ile örülmüş döner bir fırındır. Yakıt olarak kok parçaları ve fueloil kullanılır. Fırına verilen hava miktarı ısının artarak şarjın ergimesini önleyecek şekilde ayarlanır. Artık malzeme sinterlenir ve dönme hareketi ile yuvarlak parçalar haline dönüşür. Ancak hiçbir zaman tam ergime olmaz.

Örnek olarak Şekil 2.2 % 21 çinko ve % 2 kurşun içeren karbonatlı bir cevherin işlenmesinde kullanılan waelz fırını ve işletme şartları görülmektedir. % 3.125 eğiminde, 4.3 m iç çapında ve 70 m uzunluğunda döner bir fırındır. Çelik borunun içi yüksek alüminalı ateş tuğlası ile döşenmiştir. Gazların emildiği taraftan işlem görece malzeme beslenirken, fırının ısıtıldığı taraftan atık curuf alınmaktadır. Fırın kesidinin hemen altında, fırının ısı gradyanı görülmektedir. Malzeme sıcaklığı, fırının atık curufun boşaldığı tarafından itibaren 40. metrede 1400°C'ye kadar ulaşmaktadır. Baca gazlarının çıkış sıcaklığı 750°C civarında olup taşıdıkları tozu kazanmak üzere toz odasına geçmektedirler. Fırının içinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



Isı tekniği açısından dikkat edilmesi gerekli husus, fırın içinde sadece karbonun CO₂'e yanması meydana gelirken, şarj içerisinde ZnO'in çinkoya redüklenmesi, şarjın hemen

üzerinde gaz fazında bu reaksiyonun tersinin oluştuğudur. Fırın atmosferine ZnO halinde geçen çinko, toz toplama sisteminde zenginleştirilmiş olarak waelz oksit adı ile anılan üründe toplanmaktadır. Kükürt ve halojenler waelz oksitte çinkoya bağlanmaktadır. Demir oksitler wüstite kadar redüklenmektedir. Bu fırınların en önemli teknik problemi fırın içinde malzeme akışını engelleyen "ring" oluşumudur. Bu olay fırın içinde erken ergimelerden dolayı meydana gelmekte ve fırının durdurularak soğutulup ringin kırılmasını gerektirmektedir. Bu olayın önüne fırına stokiyometrik miktarın üzerinde iri kok vererek geçilmeye çalışılır.



Şekil 2.2. Kurşun Metal Sanayi A.Ş. Çinkur, Kayseri tesisinde kullanılan waelz fırınının kesiti [52].

Tablo 2.4 ve 2.5'in incelenmesinden görüleceği gibi Waelz işleminde önemli miktarda kok ve sıvı yakıt tüketilmektedir. Tüketilen ısı enerjisi ton çinko başına 7.9×10^6 kcal mertebelerindedir. Ayrıca baca gazı çıkış sıcaklığı 750°C olduğundan ısı kazanılması mümkün değildir. Uygulamada bu gazlar bir taraftan hava ile temasta bulunan çelik borular içinde dolaştırılarak soğutulurken, diğer taraftan bu borularda ve torbalı filtrelerde toz geri kazanılır. Soğutma işleminin ilk kademelerinden alınan baca tozları, kurşun içeriği açısından zengin olduğundan fırına geri dönüş tozu adı altında geri döndürülmektedir (Tablo 2.5). Dikkati çeken önemli bir husus da, waelz fırınında kok fazlası ile çalışılmasından, dolayı atık curufun % 15 dolaylarında yanmamış karbon içermesidir. Bu nedenle bu curuflardan kokun kazanılması gerekmektedir.

Tablo 2.5'den görüleceği gibi Waelz oksit, elektroliz işlemine zarar veren flor ve klor gibi elementler içermektedir. Yoğunluğu da bir civarında olup suyun yoğunluğuna yakındır. Bu sebeple waelz oksit, klinkerleştirme adı verilen ve 1400°C'de gerçekleştirilen termik bir işleme tabi tutulur. 2.5 m çap ve 35 m uzunluğundaki döner fırınlar kullanılarak yapılan klinkerleştirme işlemi sonunda üretilen yoğunlaştırılmış ürün öğütme devresinden geçirilerek hidrometalurjik proses için kalsine üretilir.

2.3.1.1.2. Curuf Gazlaştırma

Geniş kullanım alanı bulan waelzprosesinden farklı olarak curuf gazlaştırma sadece sıvı halde bulunan bakır ve kurşun izabe cürüflerinden çinko kazanma amacı ile uygulanır. Üretilen çinko oksit daha sonra metale dönüştürülür.

Curuf gazlaştırma için örnek bir tesis 1967 yılında Port Pirie'de işletmeye alınmıştır. Fırın dikdörtgen kesitli olup 2.44 m x 4.57 m boyutlarında ve 6.4 m yüksekliğindedir. Bir kerede 46 ton şarj alabilmektedir. Her tarafı su soğutma ceketleri ile donatılmıştır. Baş tarafında iki farklı 30 meme yerleştirilmiştir. Memeler tabandan 16 cm yüksekliğinde ve doğrudan curuf ile temas halindedirler. Memelerden curuf içerisine kok ve hava karışımı üflenmektedir. Curufu ısıtmak ve sıvı halde tutmak için fazla hava ile çalışılır. Redüksiyon sonucu oluşan çinko buharına curuf banyosu üzerinde hava üflenir ve çinko, ZnO haline dönüştürülür. Fırının çıkışına artık ısı kazanı ve filtre bağlanmıştır. Böylece hem ısı hem de oluşan çinkolu tozlar yakalanır. Curufun, gazlaştırmadan önce ve sonraki kimyasal bileşimleri Tablo 2.6.'da verilmiştir.

Tablo2.4.Waelz fırını işletme şartları (Çinkur, Kayseri)[52].

Sayısı (birisi yedek)	2
İç çapı (m)	4.3
Uzunluğu (m)	70
Tuğla kalınlığı (m)	0.2
Eğimi (%)	3.125
Çelik saç kalınlığı (m)	0.04
Dönüş hızı (devir/dakika)	0.7
Besleme hızı:	
cevher (ton/gün)	371
geri dönüş tozu (ton/gün)	40
kok (ton/gün)	122

kalker (ton/gün)*	56
sıvı yakıt (fueloil 6)**	
miktarı (m ³ /gün)	18
hava (Nm ³ /gün)	240000
Baca gazları sıcaklığı	750 °C
Waelz oksit (ton/gün)	110
Waelz curufu (ton/gün)	256

* Kalorilik değeri 6721 (kcal/kg)

** Kalorilik değeri 9900 (kcal/kg), yoğunluk 0.96

Tablo 2.5.Tipik kimyasal bileşimler (Çinkur, Kayseri)[52].

	H ₂ O	Zn	Pb	Cd	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	C
Cevher *	10	21.81	2.10	0.07	20.0	13.00	3.00	6.00	-
Geridönüş tozu	-	34.43	8.11	0.26	8.74	9.87	6.51	9.85	-
Waelzoksit**	-	60.00	7.21	0.23	2.00	1.90	1.60	3.97	-
Waelzcurufu	-	3.50	0.30	0.03	26.2	21.70	14.8	11.9	158
Kalsine	-	61.39	6.88	0.20	4.36	5.00	6.00	4.24	-

* Karbonatlı çinko cevheri

** % 0.06 flor, % 0.01 klor

*** % 0.022 flor, % 0.02 klor

Tablo 2.6.Port Pirie (Avustralya) curufgazlaştırma tesisi hammadde ve ürünlerin tipik kimyasal bileşimleri[32].

	Zn	Pb	CaO	FeO	SiO ₂	F	Cl	S
Giren Curuf	18.3	2.6	14.7	25.6	2.1	0.1		1.7
Atık Curuf	2.6	0.03						
Oksit	60.6	12.5				0.25	0.2	

Bir şarj için gerekli süre 2.5 saattir. Bu süreye fırının doldurulması ve boşaltılması dahildir. Curuf içindeki çinkonun % 87.5'u kazanılmaktadır. Kok tüketimi 1.02 kg/kg Zn dur. Yakıt gereksinimi artık ısı kazanı kullanarak azaltabilmektedir. Port Pirie'de bu şekilde curuf içine kokla üflenen havanın sıcaklığı 600°C'ye kadar çıkartılmakta ve yakıttan tasarruf sağlanmaktadır.

2.3.1.1.2.1. Elektrotermik Curuf Gazlaştırma

Chigirishima'da Toho-Zink kurşun tesislerinde ve Kamioka'da Mitsui (Japonya) tesislerinde örnek uygulamalar vardır. Bu uygulamalarda doğrudan metalik çinko üretilmektedir. 3 m x 7.26 m boyutlarındaki ark fırınının curuf banyosuna 6 adet elektrot daldırılmıştır. Curuf direnç vazifesi görür. Böylece fırının elektrik enerjisi ile ısınması sağlanır. Redüksiyon koku curuf banyosunun yüzeyinde yüzer. Zn ve CO içeren gaz karışımları püskürtmeli kondansörlerde soğutulurak çinkonun kondanese olması sağlanır. % 18 Zn içeren curufun işlenmesinde üretilen 1 ton çinko için 6500 kWh elektrik enerjisi ve 390 kg kok tüketilmektedir. Çinkosu giderilmiş curufta % 6 çinko kalmaktadır.

2.3.1.1.3. Waelz Oksitin Klinkerleştirilmesi

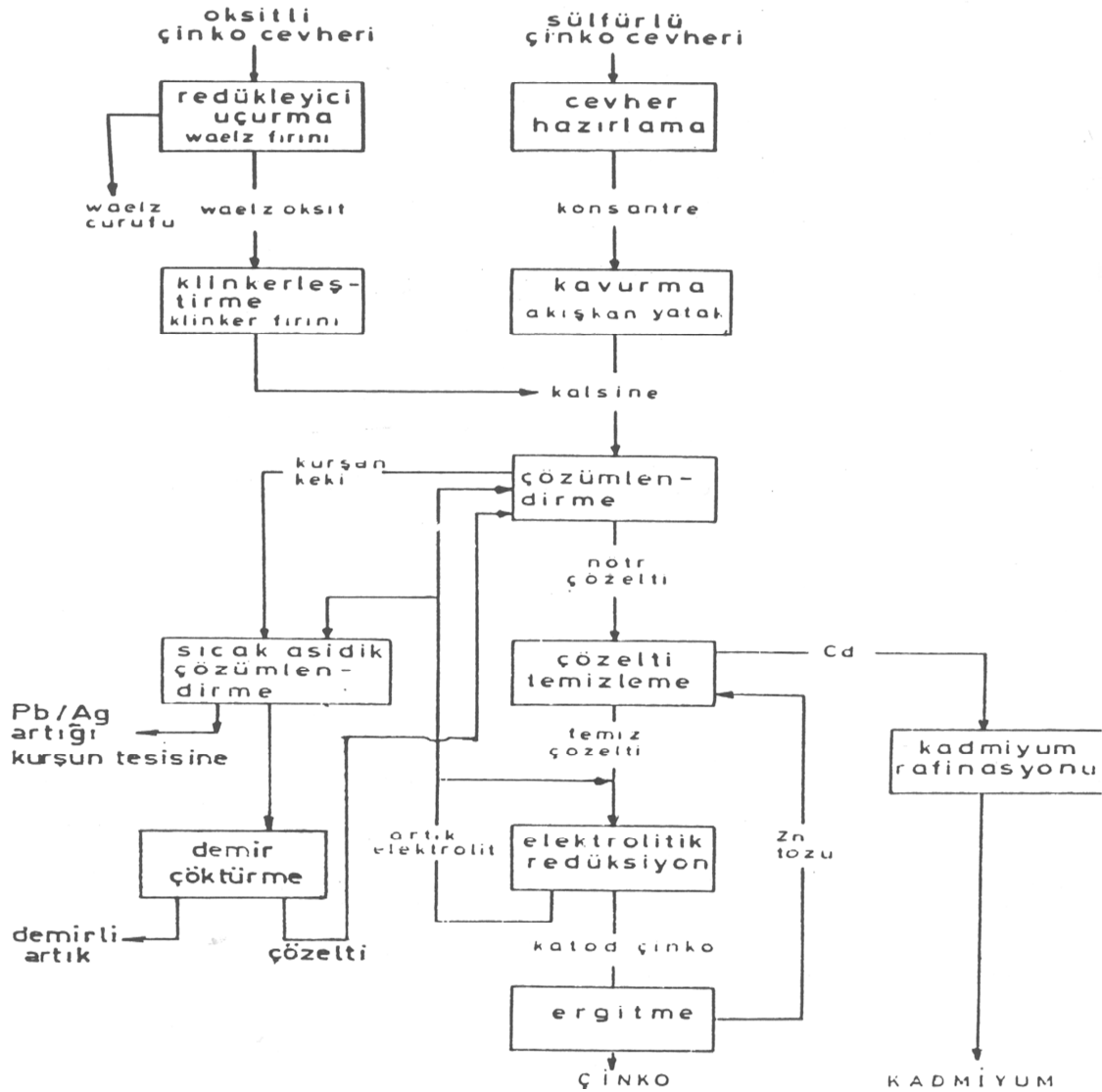
Curuf gazlaştırma veya waelz tesisinde üretilen oksidin pirometalurjik işlenmesinde, herhangi bir ön işlem yapmadan doğrudan sinter şarjına veya briquete karıştırılmaktadır. Hidrometalurjik işlemlerde veya pigment olarak, çinko bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak bu oksit (waelz oksit) kullanılacaksa bileşimindeki klor, flor ve kükürdü (Tablo 2.4 ve 2.5) uzaklaştırmak üzere klinkerleştirme adı verilen ek bir termik işlem yapılmaktadır. Klinkerleştirme 1100-1150°C'de döner fırında uygulanır. Bir yandan zararlı safsızlıklar uçup oksit fazından ayrılırken, öte yandan da oksidin yoğunluğu 0.7-0.9 g cm⁻³ ten 3.0 g cm⁻³ değerine yükselmektedir.

2.3.1.2. Hidro-Elektrometalurjik Yolla Çinko Kazanılması[2]

Bu metotla çinko üretimi oksitli hammaddelerden hareketle başlamaktadır. Kullanılan hammadde sülfürlü çinko konsantresi ise kavurma yolu ile çinko sülfür, çinko oksit haline dönüştürülmelidir. Kavrulmuş kalsinedeki çinkonun hızlı ve makul randımanlarla çözünebilmesi için yataktan taşan ve artık ısı kazanından alınan kalsinenin tekrar bir öğütme işleminden geçirilmesi gerekmektedir. Böylece kalsinenin tane iriliği % 61'i 75 mikronun altına düşürülmektedir. Çünkü kavurma sırasında kısmi sinterleşmelerden dolayı tane iriliği bu kademelerde 75 mikronun üzerindedir. Şayet karbonatlı cevher kullanılıyorsa waelz ve bunu takip eden klinkerleştirme işleminden sonra kalsine üretilmektedir. Klor ve flor içeren bileşikler uçurularak kalsineden uzaklaştırılmaktadır. Bu iki halojenin özellikle çinko

elektrolizinde zararlı etkisi vardır. Daha sonraki işlem kademelerinde çözeltiliye geçişlerini önlemek için klinkerleştirme işlemine gerek duyulmaktadır.

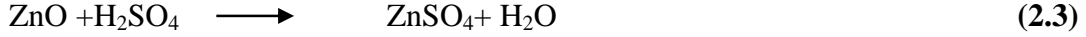
Her iki tür hammaddeden çinko üretiminin ortak yönü kalsinenin aynı şemaya göre işlenmesidir. Şekil 2.3'deki elektrolitik çinko üretimi akım şemasından görüleceği gibi elektrolitik çinko (katodik çinko) üretimi kalsineden itibaren üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Bunlar liç, çözeltili temizleme ve elektrolitik redüksiyondur. Bu akım şeması içerisinde "liç artığı" (liç keki) ve sementasyon artığı olmak üzere iki artık oluşmaktadır. Liç artığının "sıcak asidik liçi" sonunda Pb/Ag artığı üretilmektedir ve kurşun tesisinde kurşun gümüş üretiminde yararlanılmaktadır. Sementasyon artıklarından kadmiyum üretimi yapılmaktadır.



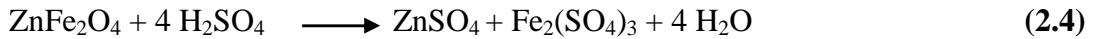
Şekil2.3. Elektrolitik Çinko Üretimi Akım Şeması

2.3.1.2.1.Kalsinenin Liçi ve Demir Çöktürme

Kavurma işlemi sonunda üretilen kalsinede çinkonun bir kısmı çinko oksit (ZnO) halinde bir kısmı da çinko ferrit (ZnFe₂O₄) halindedir. Çinko oksit sülfürik asitli çözeltilerde;



reaksiyonuna göre kolaylıkla reaksiyona girip sulu faza geçer. Buna karşılık çinko ferritin sülfürik asitli çözeltilerdeki;



reaksiyonu 90 °C ve 150 g-H₂SO₄/l şartlarında gerçekleştiğinden ZnO'nlüğüne göre daha güçtür. Kalsinedeki kurşun;



reaksiyonuna göre PbSO₄ haline dönüşür. PbSO₄'ın suda çözünürlüğü olmadığı için katı artıktaki kalmaktadır. Diğer taraftan demir, çinkonun elektrolitik redüksiyon işlemi için zararlı olduğundan çinko sülfatlı çözeltilerden tamamen uzaklaştırılması istenir.

Yukarıda sıralanan nedenler, çinko kalsinelerinin liç işleminin iki kademeli olmasını gerekli kılmaktadır. Bu kademeler nötr liç ve sıcak asidik liçtir. Birinci kademede sadece ZnO çözülür. Çözünmeyen artıktaki kalan çinko ikinci kademede daha yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonunda çözülerek çözeltilere alınmaktadır.

2.3.1.2.1.1. Nötr Liç

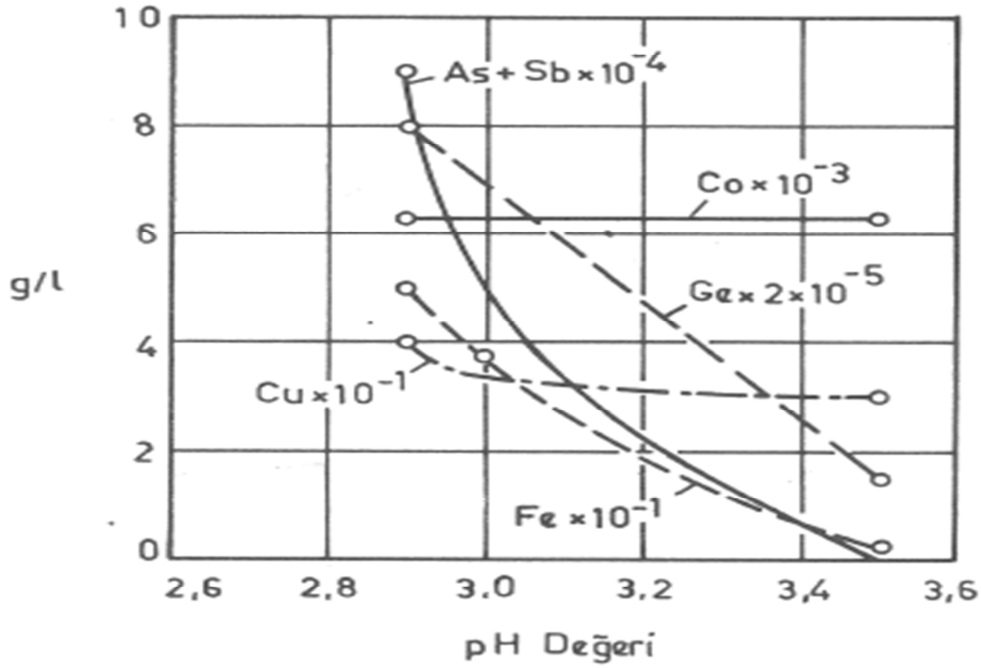
Elektroliz tesisinden gelen 150-200 g-H₂SO₄/l asit konsantrasyonunda artık elektrolit (spentelectrolyte) kalsine ile karıştırılarak ZnO ve PbO'ü çözmek üzere liç edilir. Sülfürik asit ZnO ve PbO tarafından yukarıdaki reaksiyonlar gereği tüketildiği için çinko ferrit ile reaksiyona girecek asit kalmamaktadır. Bu nedenle ferrit halinde bağlı çinko PbSO₄'la beraber liç artığına karışmaktadır. Asit tüketimi nedeni ile pH, 4'e doğru yaklaştığı için bu işleme, uygulamada "nötr liç" adı verilmektedir. Bu koşullarda çözeltilere geçebilecek demir hidrolize edilerek çöktürülmektedir. Çözeltide bulunabilecek iki değerli demirin çökmesi ancak

pH=7'de olduğundan, bunun da üç değerli demire dönüştürülmesi zorunludur. Bu nedenle çözeltiliye MnO_2 atılır ve



reaksiyonuna göre demir +3 değerli duruma oksitlenir.

Nötr liçin diğer bir avantajı da çözeltiliye geçen bazı safsızlıkların çözeltiliden ayrılmasını sağlamasıdır. Şekil 2.4'de pH'a bağlı olarak liç çözeltisinde bazı safsızlıkların



Şekil 2.4. Liç yapılırken pH değerlerine bağlı olarak çeşitli yabancı maddelerin çözünme özellikleri[55].

konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Demirle birlikte Ge, As, Sb konsantrasyonu pH'ın artması ile azalmaktadır. Yani bu metaller artığa karışmaktadır.

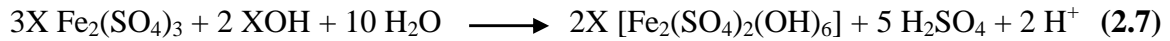
Co ve Cu konsantrasyonları pH ile değişmediğinden çözeltilide kalmaktadır. Bu metaller sementasyonla çözelti temizleme aşamasında nötr liç çözeltisinden uzaklaştırılmaktadır. Nötr liç işlemi pH=4.5'da bitirilir. Ancak uygulamada emniyetli bir çalışma için pH=5'e kadar çıkılır.

2.3.1.2.2. Liç Artıklarının Sıcak Asidik Liçi ve Demir Çöktürme

Bölüm 2.3.1.2.1'de değinildiği gibi çinko kalsinelerinin nötr liç işlemi sırasında oluşan liç artığında % 22'ye kadar çinko bulunabilir. Çinko tesisinin çinko kazanma veriminin arttırılması, kurşun ve gümüşün kazanılabilmesi için bu artıklardan öncelikle çinkonun kazanılması gerekmektedir. Uygulamada liç artıkları Şekil 2.3'deki akım şemasında görüleceği gibi artık elektrolitle karıştırılıp(150-160 g-H₂SO₄/l) 80-90°C'de sıcak asidik liç işlemi ile reaksiyona sokularak çinko ferrit çözünmektedir. Ancak bu işlem sırasında çinko ile beraber önemli ölçüde demir de çözeltilmeye geçmektedir. Çözeltiyeye alınan çinkonun liç devresine verilmezden önce bu demirin çözeltiden kristalize, kolay süzülebilir bir ürün içinde ayrılması gerekmektedir. Günümüzde demirin çözeltiden ayırımını sağlayan üç değişik demir çöktürme teknolojisi geliştirilmiştir. Bunlar jarosit, geothite ve hematittir.

2.3.1.2.2.1. Jarosit Prosesi

Liç artığının sıcak asidik liçi sonunda üretilen çözeltideki demirin, X[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] şeklindeki kristalin bir ürüne bağlanarak katı halde çözeltiden ayrılması sağlanır. X; (NH₄)⁺, Na⁺ veya K⁺ olabilir. Buna göre amonyum-, sodyum-, veya potasyum-Jarosit olarak adlandırılır. Bu ürünün H₂SO₄ içinde çözünürlüğü yoktur, kristalin olup filtrasyon özelliği iyidir. Çökme reaksiyonu:



şeklindedir. Reaksiyon, pH=1'de (20 g-H₂SO₄/l) başlayıp pH=1.5'da biter. Çökme reaksiyonu sırasında asit üretimi olduğu için pH'yı 1.5 da tutmak üzere çözeltiyeye kalsine verilir.

2.3.1.2.2.2. Geothite Prosesi

Sıcak asidik liçten alınan çözeltideki demir, kristalize FeOOH halinde çöktürülmektedir. Geothite çöktürmeden önce demirin çözeltide +2 değerli olma şartı vardır. Bu nedenle çözeltideki +3 değerli demir, çinko konsantresi ilavesi ile,



reaksiyonuna göre +2 değerli duruma redüklenirken elementel kükürt teşekkül etmektedir. Bu artığın bileşiminde % 55 kükürt ve % 15 çinko vardır. Çinkoyu kazanmak üzere kavurma

tesisine gönderilir. Redüksiyon kademesinden alınan çözelti demiri çöktürmek üzere hidroliz kademesine (demir çöktürme) verilmeden önce orijinal çinko kalsinesi ile nötralizasyon işleminden geçirilir. Nötralizasyon işleminden önce 96 g Zn/l ve 40 g H₂SO₄/l konsantrasyonlarındaki çözelti, nötralizasyondan sonra 126 g Zn/l ve 3 g H₂SO₄/lkonsantrasyonlarına ulaşır. Çözeltideki asit, ZnO tarafından kullanıldığı için çözeltideki çinko konsantrasyonu artarken asit konsantrasyonu düşmüştür (Tablo 2.8). Demir konsantrasyonu ise 16 g/l dolaylarındadır.

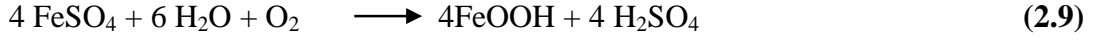
Tablo 2.7.Geothite çöktürme tesisi artıklarının tipik kimyasal analizleri(NationalZinc, A.B.D.)[53].

	Kurşun/Gümüş Artığı	Kükürt Artığı	Geothite Artığı
Çinko (çözünür) %	0.8	-	1.6
Çinko (toplam) %	1.8	15.70	9.0
Kurşun %	21.4	2.10	1.8
Kadmiyum %	0.2	0.22	0.13
Bakır %	0.16	0.26	1.42
Gümüş g t ⁻¹	3050.0	507.0	277.0
Altın g t ⁻¹	16.4	6.3	1.2
Demir %	5.0	3.46	40.0
Kobalt %	0.01	0.02	0.01
Kükürt %	19.9	54.5	4.15

Tablo2.8.Geothite çöktürme tesisi kıvamaştırıcıları üst akımlarının tipik kimyasal analizleri (NationalZinc, A.B.D.)[53].

	Zn g/l	Fe g/l	H ₂ SO ₄ g/l
Sıcak asidik liç	94	18	40
Çok sıcak asidik liç	68	7-5	112
Redüksiyon	96	18.5	40
Nötralizasyon	126	16.0	3.0
Hidroliz (demir çöktürme)	146	2.0	0.9

Demir, hidroliz kademesinde 90 °C'de pH=2-3'de hava üflenerek çöktürülür. Demir bu kademede +2'den +3'e oksitlenirken FeOOH halinde kristalize olarak çökmektedir. Çökme reaksiyonu;



şeklinde olup, hidroliz reaksiyonu sonucunda asit üretilmektedir. Üretilen asit pH'yı düşürerek hidroliz reaksiyonunun durmasına neden olacağından, bu asidin çinko kalsinesi ile nötralize edilmesi gereklidir. Bu yöntemde demirin çöktürülmesi 6 saat süren bir işlemdir.

Geothite çöktürmeden sonra çözeltilde 2 g-Fe/l kalmıştır. 146 g-Zn/l ve 0.9 g-H₂SO₄/l içeren bu çözelti nötrleş devresine gönderilir. Üretilen geothite artığının miktarı ve çinko içeriği jarosit yöntemine göre oldukça az olduğundan avantajlı bir prosesdir. Bu prosesle entegre olmuş çinko tesislerinin toplam çinko kazanma randımanı % 98, gümüş kazanma randımanı ise % 96'dır.

2.3.1.2.2.3.Hematit Prosesi

Sıcak asidik liçten alınan çözeltildeki demir, kristalize Fe₂O₃ şeklinde çöktürülür. Geothite prosesine benzer olarak demirin çöktürmeden önce çözeltilde +2 değerli olma şartı vardır. Bu nedenle sıcak asidik liç çözeltisi sülfürlü çinko konsantresi ile liç edilerek demir +2 değere redüklenir ve sonuçta kükürtlü artık teşekkül eder. Bu artık, çinkoyu kazanmak üzere kavurma kademesine geri gönderilir. Böylece artıktaki çinko prosese dahil edilmiş olunmaktadır. Redüksiyonu takip eden işlem kademeleri iki aşamalı nötralizasyondur. Bu aşamalarda demir çöktürmeye zararlı etkisi olan Al, As, Sb, Cu gibi metaller ayrılmaktadır. Nötralizasyon için orijinal çinko kalsinesi kullanılmaktadır. Artıklar içerdikleri değerli metalleri kazanmak üzere işlenmektedirler. Nötrleştirilmiş çözeltilde 20-25 g Fe/l ve 120-130 g Zn/l konsantrasyonlarında demir ve çinko bulunur. Bu çözeltilde 180- 200°C'de ve 15-18 atm.basınçta oksijen atmosferi altında otoklavlarda ince taneli, kristalin Fe₂O₃ çöktürülür. Çökme reaksiyonu;



şeklindedir. Teşekkül eden hematitli artık miktarı üretilen 1 ton çinko başına 0.27 ton'dur. Bileşiminde % 1'den az çinko bulunmaktadır. Bu proses, demirli artığın ve artıktaki çinko miktarının az oluşu nedeniyle jarosit ve geothite proseslerine göre avantajlıdır. % 64 demir içeren oldukça temiz hematit artığı demir üretimi için yüksek fırında kullanılabilir hammadde niteliğindedir. Bu prosesle entegre olmuş çinko tesislerinin çinko kazanma randımanı % 99'dur. Bazen nötrleştirme kademesinde kalsine yerine jibs kullanılmaktadır. Oluşan artık, suyu kazanıldıktan sonra inşaat sektöründe kullanılabilir.

2.3.1.2.2.4. Çözelti Temizleme[2]

Nötr liçten üretilen "kirli nötr çözelti", orijinal sülfürlü çinko konsantrasyonunun bileşimine bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda çinko elektrolizine zarar veren safsızlıklar içerebilir. Bu safsızlıklar:

- katodik çinkonun kalitesini bozar,
- akım randımanını düşürür ve
- anot ve katotta istenmeyen olaylara neden olur.

Bu safsızlıkların çinko redüksiyon elektrolizinden önceki kg/m^{-3} cinsinden kabul edilebilir ve konsantrasyon değerleri şöyledir:

As 0.01'den 1'e kadar	Ge 0.002'den 1'e kadar
Sb 0.02'den 1'e kadar	Ni 0.05 'den 1'e kadar
Se 0.02'den 1'e kadar	Co 0.1'den 1'e kadar
Te 0.001'den 0.005'e kadar	Re 20'den 30'a kadar

Liçten sonra çözeltide bu safsızlıkların konsantrasyonları sınırların çok üzerindedir. Bu nedenle çözeltinin mutlaka temizlenmesi gerekmektedir. Bu safsızlıklardan arşen, antimon, kalay ve germanyum; demirin, demir hidroksit halinde çöktürülmesi sırasında çözeltiden uzaklaşmaktadırlar. Kobalt, bakır, kadmiyum, flor, klor gibi elementler bu işlem sırasında çözeltide kalmaktadırlar. Çözeltiden bu elementlerin uzaklaştırılması için uygulanan yöntemler; kimyasal çöktürme, elektrokimyasal ayırma, iyon değişimi ve çinko tozu ile sementasyondur.

2.3.1.2.2.5. Kimyasal Çöktürme

Kobalt ve nikel elementlerinin liç çözeltilisinden katı halde çökerek ayrılmasında uygulanır. Bu amaçla organik reaktifler kullanılmaktadır. Örneğin nikel için dimetilgloksim, kobalt için α -nitroso- β -naphtol kullanılmaktadır. Bu organik bileşikler pahalıdır. Bunlar nötr liç çözeltilerinin yeteri kadar temizlenmediği şartlarda kullanılabilir.

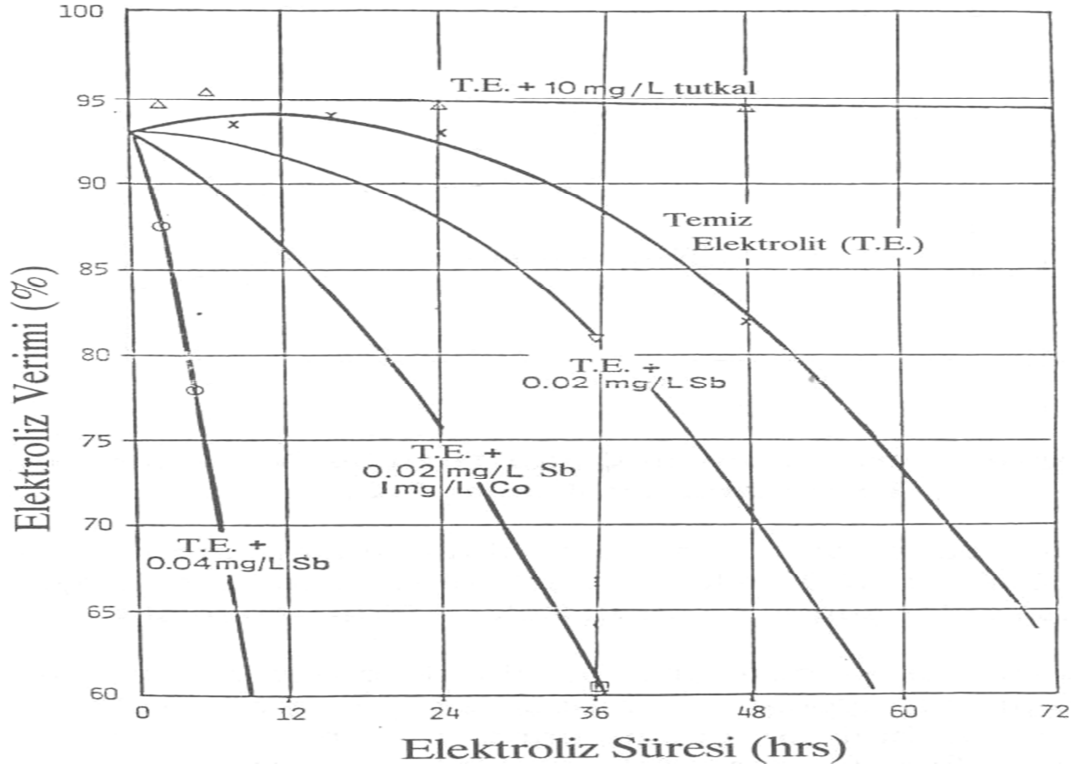
2.3.1.2.2.6. Elektrokimyasal Ayırma ve İyon Değişimi

Safsızlıklardan, çinkodan daha asal olan elementlerin elektrokimyasal olarak temizlenmesi ve katı veya sıvı organik reaktif kullanarak iyon değiştirme yoluyla safsızlıkların organik faza alınarak ayrılmaları teknolojik olarak uygulama alanı bulmamış iki alternatif prosedir.

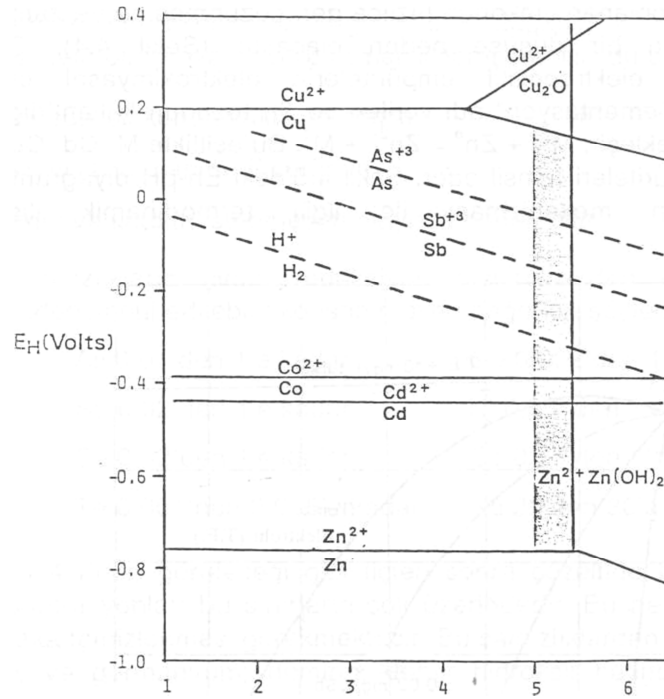
2.3.1.2.2.7. Çinko Tozu ile Sementasyon

Çinko elektrolizi, elektrolitteki safsızlıklardan çok hassas bir şekilde etkilenen bir prosedir. Sb, Ge, Co, Ni ve Cu gibi elektropozitif iyonların varlığı katotta toplanan çinkonun hızlıca geri çözünmesine ve zamanla akım veriminde bir düşüşe neden olacaktır (Şekil 2.5). Çinko elektrolitinden, elektropozitif safsızlıkların elektrokimyasal olarak çöktürülmesi "Sementasyon" adı verilen ve Zn tozunun kullanıldığı bir proses ile gerçekleşir; $M^{2+} + Zn^0 = Zn^{2+} + M^0$. Bu eşitlikte M; Cd, Cu, Co ve Ni gibi safsızlıkları temsil eder. Şekil 2.6'daki Eh-pH diyagramında sementasyonun mekanizması ile ilgili termodinamik ilişkiler gösterilmiştir.

Çinkoya nazaran daha elektropozitif olan iyonlar, çözeltilerden katodik reaksiyon (e^- alan) gereği çökerlerken, temas halindeki çinko da anodik reaksiyon (e^- veren) gereği çözeltilere geçer. Metal çöktürmenin yanısıra gelişen bir diğer reaksiyon da H^+ iyonlarının H_2 gazı haline redüksiyonudur. Bu reaksiyonun oluşumunu asgariye indirmek için sementasyon prosesi pH=5 gibi düşük asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilir (Şekil 2.6'daki taralı bölge).



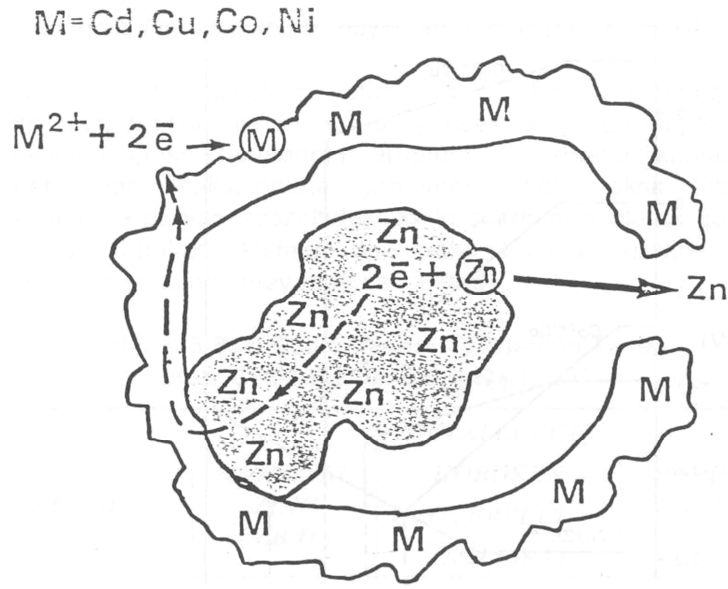
Şekil 2.5. Elektroliz süresinin kümülatif akım verimi üzerindeki etkisi [54].



Şekil 2.6. Safsızlıkların atomize çinko tozu ile sementasyonunda termodinamik ilişkiler [54].

Sementasyon reaksiyonu, elektrolite ilave edilen atomize edilmiş Zn metalinin küçük (< 150 mikron) partikülleri üzerinde meydana gelir. Oluşan reaksiyonlar şematik olarak Şekil 2.7'de verilmiştir.

Çinko atomize partikülden anodik olarak çözüldükçe, serbestleşen elektronlar safsızlık iyonları ile birleşerek, çinko partikülünü bir kabuk gibi saran metal halinde çökmelerine neden olur. Zn partikülü ile safsızlık metal kabuk arasındaki elektriksel temas sürekli olmalıdır. Aksi takdirde, bu kabuk oksitleyici ortamda asit etkisiyle tekrar çözünecektir.



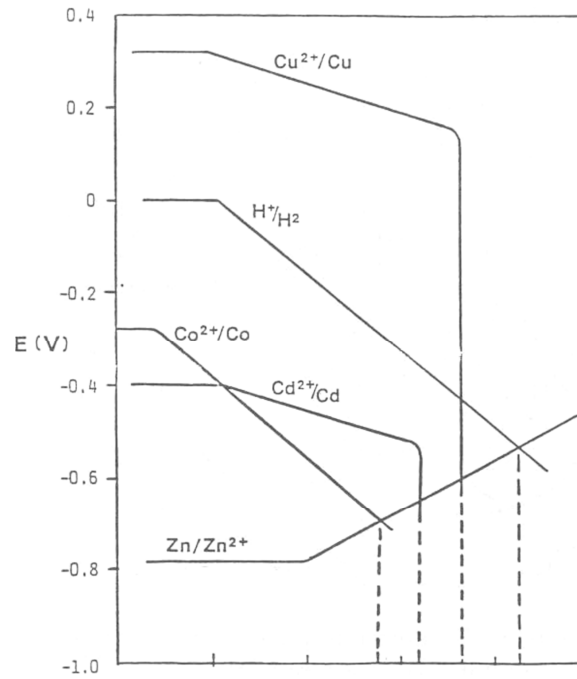
Şekil2.7.Çinko partikülleri etrafında safsızlıkların sementasyonunun şematik gösterilimi [54].

Sementasyon reaksiyonunun hızı safsızlık iyonlarının Zn partikülüne difüzyon hızına ve çözünmemiş Zn iyonlarının partikülden dışarıya difüzyon hızına bağlıdır. Örneğin, eğer metalik çökelek (safsızlık) Zn partikülü etrafında geçirgen olmayan bir kabuk oluşturursa, Zn iyonları dışarı difüzyon edemez ve reaksiyon durur. Aynı şekilde, reaksiyon esnasında, pH'yı5.4'ün üstüne çıkaracak kadar H^{+} iyonları tüketilirse bazik çinko sülfat çöker ve iyon difüzyonu durur.

Bu tip reaksiyon hızı kavramları, yalnızca elektrolit içindeki metalik iyon konsantrasyonlarının değişimi ile değil aynı zamanda sementasyon reaksiyonunun (i) akımının fonksiyonu olarak ölçülen katodik ve anodik polarizasyon voltajları ile de

tanımlanabilir. Şekil 2.8'deki Evans diyagramından görüldüğü gibi, sementte olan çinko partikülü, anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesiştiği noktaya tekabül eden bir karışım potansiyeline sahiptir.

Bu karışım potansiyeli de, reaksiyon akımı (i) ile ölçülen reaksiyon hızını kontrol eder. Düşük akım yoğunluklarında, polarizasyon eğrileri, tersinir potansiyel değerlerine eşittir. Orta şiddetteki akım yoğunluklarında, polarizasyon eğrileri, akımın logaritması ile orantılıdır ve bu bölge Tafel bölgesi olarak tanımlanır.



Şekil 2.8. Sementte olan metalik safsızlıklar ile çözünen çinkonun karışım potansiyelleri arasındaki ilişki [54].

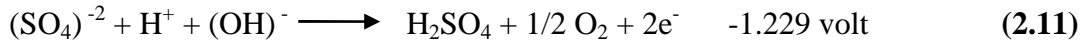
Yüksek akım yoğunluklarında ise, iyon difüzyonu ile kontrol edilen sınırlayıcı akıma erişilir. Eğer katodik ve anodik eğriler, katodik reaksiyonun Tafel bölgesinde kesişirlerse reaksiyon hızı, yüzey reaksiyonları ile kontrol edilir ve sıcaklıktan oldukça fazla etkilenir. Buna örnek olarak atomize çinko ile kobalt sementasyonu gösterilebilir. Eğer anodik ve katodik eğriler, katodik reaksiyonun sınırlayıcı akım bölgesinde kesişirlerse bu takdirde reaksiyon hızı, safsızlık iyonlarının çinko partiküllerine difüzyonu ile kontrol edilir ve sıcaklıktan daha az etkilenir. Bakır ve kadmiyum sementasyonu buna örnek olarak verilebilir.

Safsızlıkların elektrolitten çinko tozu sementasyonu ile uzaklaştırılması, değişik reaktif ilavelerinin değişik sıcaklıklarda yapıldığı farklı adımlarda gerçekleşir.

2.3.1.2.4.Elektroliz

Temiz nötr çözeltideki çinko, elektrolitik redüksiyonla alüminyum katotlar üzerinde toplanmaktadır. Elektroliz işlemi kısmen çinkosu alınmış elektrolitin (artık elektrolit) temiz nötr çözelti ile karışımı sonucu üretilen çözeltiden yapılır. Elektroliz hücrelerine giren elektrolitin çinko konsantrasyonu 60-70 g/l arasında değişir. Elektroliz işlemi sonunda üretilen elektrolitte çinko konsantrasyonu 6-7 g/l kadar düşürülür. Aşırı konsantrasyon düşüşü enerji tüketimini arttırdığından uygulamada istenmez. Anot çözünmeyen özelliğe sahip olmalıdır. Uygulamada bu nedenle kurşun anotlar kullanılmaktadır. Çinkonun redüksiyon elektrolizi sırasında meydana gelen reaksiyonlar:

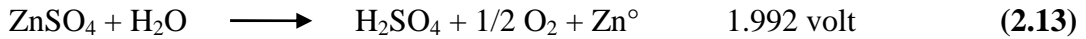
Anotta:



Katotta:



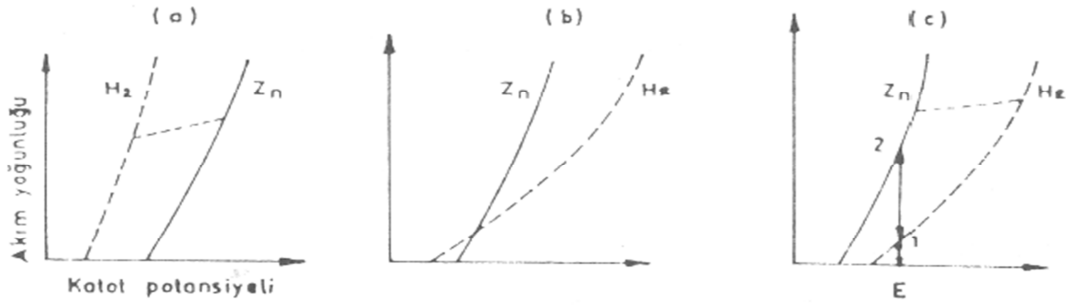
Hücre reaksiyonu:



Çinkonun standart elektrot potansiyelinin - 0.763 volt olması bu metalin sulu çözeltilerden teorik olarak kazanılamayacağı anlamına gelmektedir. Ondan daha elektropozitif olan hidrojen katotta deşarj olacaktır. Ancak yukarıda verilen denge potansiyel değeri katodun Pt olması durumu için ölçülmüş değerdir. Katodun alüminyum olması halinde, çözeltilerin çinko ve asit konsantrasyonuna, çözelti sıcaklığına, çözeltilerin sirkülasyon hızına bağlı olarak denge potansiyelleri değişmektedir. Katodun üzeri çinko ile kaplandıktan sonra hidrojen potansiyeli o kadar yüksektir ki, hidrojen deşarjı teorik olarak meydana gelmemektedir. Çinko indirgeme elektrolizinde hidrojen aşırı voltajının, elektrot türüne ve çinko konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi, I-V diyagramları üzerinde Şekil 2.9'da görülmektedir.

Çözeltide çinkodan daha asal (elektropozitif) metaller varsa onlar da yukarıda verilen çözelti şartlarına bağlı olarak katotta toplanacaklardır. Bu safsızlıklar bir taraftan katodik

çinkonun kalitesini bozarken, diğer taraftan katotta çinko ile birlikte galvanik hücreler meydana getireceklerdir. Galvanik hücrelerde çinko geriye çözüneceği için elektrot yüzeyinin delikli olmasına ve akım randımanının da düşmesine neden olacaktır. Elektrolitik redüksiyon sonucunda üretilen 1 mol çinko başına 1 mol asit üretilmektedir. Bu asit liç işlemlerinde kullanılmaktadır. Asit kayıpları kalsinede bırakılan $ZnSO_4$ 'dan kompanse edilir. Bu nedenlerle çinko elektrolizinden önce liç çözeltisinde safsızlık konsantrasyonlarının çinko redüksiyon elektrolizi için verilen değerlerin altında kalması teknolojik olarak zorunludur. Redüksiyon elektrolizinde denge hücre potansiyeli aktivitelerin 1 olduğu şartlarda 2.03 volt olup uygulamada 3.3-3.5 volt arasında değişmektedir. Kısaca, $E = E_0 + (\text{aşırı voltaj}) = 3.3-3.5$ volt ise yaklaşık 1.30-1.32 voltluk aşırı voltaj; çözelti konsantrasyonu, temas noktalarındaki kayıplar, anot yüzeyinin mangan çamuru ile kaplanarak pasifleşmesi gibi nedenlerden ileri gelen voltaj kaybıdır. Çinkoyu toplamak için akım değişmeyeceğine göre voltaj değerinin aşırı voltaj nedeni ile yükselmesi, hücrelerde enerji tüketimini artırır.



Şekil 2.9. Akım Yoğunluğu - Voltaj ilişkisi[55].

Çinko elektrolizinde safsızlıkların etkileri kısaca şöyle özetlenebilir:

- Çinkodan daha elektronegatif olan elementler (K, Na, Ca, Mg, Al, Mn vb.) çinko elektrolizini etkilemezler. Ancak mangan, zamanla anot yüzeyinde oksitlenerek MnO_2 haline dönüşür ve kısmen elektroliz tankının dibine çöker. Anot yüzeyinde biriken MnO_2 hücre potansiyelinin artmasına neden olacağından (ilave direnç yapmaktadır), anot yüzeylerinin zaman zaman yıkanması gerekmektedir. Ancak anot yüzeyinde biriken MnO_2 'in, anot yüzeyinin klorür ve florürler tarafından korozyonunu önleme

gibi faydalı tarafı da vardır. Mangan çözeltide 3 g I^{-1} civarında tutulur. Fazlası katotta toplanan çinkonun istenmeyen iri taneli ve dendritik yapıda olmasına neden olur.

- Hidrojen fazla voltajı çinkonun tekrar çözünmesine meydan verecek potansiyelin üzerinde, fakat deşarj voltajları çinkonunkinden az olan metaller Pb ve Cd'dur. Bu metallerin, çinkonun toplanma verimi üzerinde etkileri yoktur. Sadece katodun safiyetini bozarlar.
- Hidrojen fazla voltajları çinkonunkinden düşük, deşarj potansiyelleri sülfürik asitten fazla olanlar, Fe, Co ve Ni'dir. Bu metaller katotta toplanıp geri çözünerek katodun yüzey kalitesini bozdukları gibi akım randımanının da düşmesine neden olurlar. Geriye çözüldükleri için katodun safiyetini bozmazlar.
- Hidrojen fazla voltajı çinkonun tekrar çözünmesini mümkün kılacak kadar düşük olan metaller Cu, As, Ge ve Sb'dur. Bu metaller çinko ile beraber toplanıp hidrojenin deşarj olduğu bölgeler meydana getirirler. Akım randımanını ve katot kalitesini bozarlar.
- Elektrolitte bulunan florür ve klorürler anodun korozyonuna ve çinkonun alüminyum katoda yapışmasına neden olurlar. Florür iyonu konsantrasyonunun yüksek olduğu çözeltilerde çinkonun katot yüzeyinden sıyrılarak plakalar halinde alınması imkansızlaşmaktadır.
- Çözeltiye tiyoüre, tutkal gibi organik maddeler ilave edilmesi ile katodun düzgün yüzeyli ve sert bir yapıda toplanması sağlanır.

Elektroliz sırasında çinko üretimi için kullanılan enerjinin üçte biri (toplam enerji tüketimi: $3400 \text{ kWh ton Zn}^{-1}$ değerinin $1/3$ 'ü 1250 kWh) elektrolitin ısınarak sıcaklığının $6-7^\circ\text{C}$ yükselmesine neden olur. Çözelti sıcaklığı:

- katotta hidrojen fazla voltajının azalması nedeni ile akım veriminin düşmesi,
- katotta toplanan çinkonun kristal yapısındaki değişmeler nedeniyle katot yüzeyine yapışması ve
- aşırı miktarda kurşunun katotta toplanması

gibi dezavantajlar nedeni ile yaklaşık maksimum 40°C ile sınırlıdır. Bu nedenle ısınan elektrolit yaklaşık 32°C'ye kadar soğutulur ve bu sıcaklıkta hücrelere verilir. Soğutma işlemi atmosferik soğutma kulelerinde uygulanmaktadır. Elektrolitteki ısının yaklaşık % 70-80'i suyun kulelerde buharlaşması ile alınmakta geri kalanı konveksiyon yolu ile olmaktadır. Benzer irdelemeler çözelti temizlemeden 70°C'de gelen temiz çözelti için de geçerlidir.

2.3.2. Kurşun Metalurjisi [34]

Kurşunun tabiatta en çok rastlanan cevheri galen (PbS) ve galenin oksitlenmiş ürünlerinden olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Bu minerallerin ise en önemlisi galendir. Genel olarak galen gümüş ve pirit galen olarak tabiatta bulunur. Galene selektif bir flotasyon uygulandığında %65-80 arasında bir oran elde edilir. Gümüş kurşun ile birlikte tüm proseslere girer ancak tasfiye işlemleri sırasında kurşundan ayrılarak elde edilir.

Diğer birçok metalde olduğu gibi kurşun üretiminde hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerin olduğu görülmektedir. Metal kurşun üretiminde, literatürde bazı laboratuvar ve pilot ölçekli denemelere rastlanmakta ise de henüz endüstriyel boyutta bir hidrometalurji tesisi kurulmamıştır. Minemet Recherche'nin tuzlu su liç prosesi, kurşunun yüksek saflıkta ve verimle hidrometalurjik kazanımını mümkün kılmaktadır. USBM'ın ferrik klorür liçi prosesi de PbCl₂'nin ergimiş tuz elektrolizi yolu ile saf kurşun kazanımını sağlar. Bu prosesler kavurma esaslı olmadıkları için kükürt içerikli gazlar oluşmaz ve çevre dostu birer proses görünümündedirler. Ancak, muhtemelen ekonomik ve malzeme korozyonu gibi nedenlerden ötürü, henüz endüstriyel boyutta önemli bir gelişme gösterememişlerdir. Bu nedenle de kurşun üretimi daha çok pirometalurjik metotlara göre yapılmaktadır.

Kurşun izabesinde ilk olarak 1800'lü yılların sonlarına kadar reverber fırını metodu yaygın olarak kullanılmıştır. Bu işlem genel olarak bir redükleme kavurmasından ibarettir. Ancak işlem sonrasında içerisinde % 40'lara varan kurşun ihtiva eden cürufların oluşması başka üretim metotlarına yönlendirmiştir. Halihazırda dünya kurşun üretiminin büyük bir kısmında yüksek fırın metodu kullanılmaktadır. Bu nedenle burada da yüksek fırın metodundan bahsedilecektir.

2.3.2.1. Kurşunun Zenginleştirilmesi [31]

Üretilen kurşun çinko cevherlerinin doğrudan izabe edilmeleri ekonomik olmadığından, bunların önce çeşitli cevher zenginleştirme yöntemleriyle konsantre edilmeleri

gerekir. Kurşun zenginleştirilmesinde gravite yöntemleri ve flotasyon olmak üzere başlıca 2 yöntem uygulanmaktadır.

Gravite yöntemlerinde, minerallerin serbestleşme tane boyutunun büyüklüğüne bağlı olarak jig, ağır ortam ayırıcıları, spiral ve sarsıntılı masalar, tek başına veya kombinasyon şeklinde kullanılır. Gravite yöntemlerinin diğer zenginleştirme yöntemlerine göre, gerek işletme, gerekse yatırım maliyetleri açısından oldukça ucuz olmasına karşılık, metal kazanma verimlerinin düşüklüğü, kaçakların önlenememesi ve selektif ayırmaya tam uyum sağlayamaması dezavantaj oluşturmaktadır. Bu yöntem daha çok ön zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda gravite ayırmasında küçük taneli cevherlerin (-0.5 mm) zenginleştirilmesinde geliştirilmiş Multi Gravite Ayırıcısı da (Multi-Gravity Separator-MGS) sarsıntılı masalara bir alternatif olarak yer almaktadır.

Yüzdürerek ayırma anlamına da gelen flotasyon, günümüzde düşük tenörlü kurşun-çinko cevherlerinin selektif olarak zenginleştirilmesinde kullanılan ve bütün Dünya'da başarıyla uygulanan en yaygın yöntemdir. Yöntem, gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesi olanaksız olduğu için kıymetsiz kabul edilen pek çok düşük tenörlü veya kompleks yapılı cevher yatağının işletilmesini olanaklı kılarak işletilebilir rezervlerin artmasına ve madencilik endüstrisinin gelişmesine yol açmıştır.

Günümüzde, sülfürlü kurşun-çinko cevherlerinde zenginleştirme hemen hemen tümüyle flotasyon yöntemi ile yapılmaktadır. Diğer yöntemlere oranla daha pahalı ve fazla enerji gerektiren bir yöntem olmasına rağmen, düşük tenörlü cevherlerde bile yüksek metal kazanma verimleriyle, yüksek tenörlü konsantreler elde edilebilmesi flotasyonu en yaygın zenginleştirme yöntemi haline getirmiştir.

2.3.2.2. Pirometalurjik Üretim Prosesleri

Kurşun konsantrelerinin pirometalurjik işleminde geleneksel olarak endüstriyel ölçekte kullanılan en eski yöntem imperial smelting prosesidir (ISP).

Imperial Smelting Prosesi (ISP);Kurşun ergime açısından bakıldığında, ISP, klasik -düşey sinter fırını proseslerinden biri olup yüksek oranda çinko yan ürünü ortaya çıkarır. Kurşun üretim prosesleri arasında ISP, Dünya birincil Pb bulyonu üretiminin %10'una sahiptir. Aynı prosesle, Dünya çapında faaliyette bulunan 13 tesiste ise, Dünya rafine çinko üretiminin % 12'si gerçekleştirilir.

Klasik sinter ve döner fırın teknolojisinin benimsenmesi nedeniyle, ISP'de çevresel problemler yaşanmakta ve pahalı metalurjik kok kullanılmaktadır. Ancak, kurşundan daha

pahalı olan çinko üretimi sayesinde elde edilen gelirler, yüksek üretim maliyetlerini karşılamaktadır. Özellikle, petrol krizi sırasında artan elektrik fiyatları, ISP'nin elektrolitik proseslere göre öne çıkmasına neden olmuştur.

Pb-Zn Sülfürlü Konsantrelerin "Imperial-Smelting" Prosesi için Sinterleyici Kavrulması; Imperial Smelting Döner Fırınında (IS-fırını), çinko kurşun yığın konsantreleri veya çinko kurşun konsantrelerinin karışımı indirgmeden önce kükürdü giderilmeli ve sinterlenmelidir. Kurşun ve çinko içeren sülfürlü konsantrelerin yanında sinter tesisinden geri dönen sinter ve sinter tozları (mavi toz) karışımı da kullanılır. IS-fırını sinteri, basınçlı sinterleme tekniğini kullanılarak aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır:

Optimal sinter özellikleri, sinter harmanının ve sinterleme koşullarının çok hassas kontrolü ile sağlanmaktadır. 1350-1450°C'de uygulanan sinterleyici kavurmada, kavurma reaksiyonlarının ekzotermik ısısı nedeni ile açığa çıkan ısıyı kontrol etmek için kükürdü giderilmiş sinterin yaklaşık % 50'si kurşun-çinko konsantresi ile karıştırılarak sinterleme cihazına beslenir ve sinter miktarında azalma olmaktadır.

Sinterde kireçtaşı % 4-8 arasında tutulur. Sinterin sertliği, artan CaO miktarı ile artmaktadır. CaO ilavesi ile sinter yatağının ergime sıcaklığı düşürülür. Ancak sinterde sülfat halinde bağlı kükürt'te, oluşan CaSO₄ nedeni ile bir artış olmaktadır.

Ayrıca, uygulamada, artan SiO₂ içeriği, yatağın ergime sıcaklığının düşmesine ve yatakta sülfür ve sülfat halinde bağlı kükürt miktarının artmasına neden olmaktadır.

Demir içeriği, sinterde % 16-18 arasında değişir, % 7.5'dan fazla demir içeren sinter karışımlarının sertliği demirli flokun bileşimsel şekli ile belirlenir. Örneğin pirit külü ilavesi sülfürlü ilavelere göre daha sert sinter üretimine olanak sağlamaktadır. Böylece sülfürlü konsantrede % 30 civarında olan kükürt içeriği sinterlemeden sonra sinter harmanında % 5-6.5 düzeyine indirilmektedir. Geri dönen sinterin boyutu 1 -5 mm arasında tutulmakta ve yüksek porozite sağlamak için sinter harmanında % 4-7 oranında nem bırakılmaktadır.

Sinterleme cihazında üretilen sinterin belli başlı bileşenleri Pb, Zn, CaO, SiO₂, FeO ve az miktarda MgO ve Al₂O₃ dir.

Çinko gibi kurşun içeriği de sinterde önemli bir parametredir. Kurşun miktarının artması daha büyük bir sinterleme yüzeyini gerektirmekte, sinterde sülfat halinde bağlı kükürt artmaktadır.

Sinterleme işlemi 3 kademe uygulanmaktadır:

- ateşleme ve sinter harmanının beslenmesi,
- sinter bandı üzerinde sinterleme ve sinter üretimi,

- kırma ve elemeyi takiben 1-5 mm lik parçaların sinter harmanına gönderilmesi.

25 mm den büyük parçalar 600°C'de sıcak sıcak IS-fırınına gönderilir. Sıcak sinter kullanımı IS- fırınında ısı dengesi açısından son derece önemlidir ve vazgeçilmez bir uygulamadır.

Sinterleme işlemi sırasında üretilen SO₂ içeren gazlar, toplama sistemi aracılığıyla toplanıp, tozlarından arındırıldıktan sonra asit üretim tesisine gönderilir. Kurşun konsantrelerinin sinterleme işleminde ISP dışında, klasik yöntemler olarak, reverber fırın, yüksek fırın ve düşey fırın (şaft fırını) ergitmesi olmak üzere üç sinterleme uygulaması bulunmaktadır.

2.3.2.3. Reverber Fırın

Kurşun izabesinde reverber fırını yönteminin uygulanması 1800'lü yılların sonuna kadar hakimiyetini sürdürmüştür. Genellikle bu işlem redükleyici bir kavurma (cevherin kavrulması sırasında oluşan oksit ve sülfatlar reaksiyona girmemiş PbS tarafından redüklenirler) olup % 40 a varan Pb içerikli cürufların oluşumu, yöntemin doğal bir sonucu idi. Bu cüruflar şekli değiştirilmiş küçük bir yüksek fırını andıran cüruf haznesinde işleme tabi tutuluyordu.

Bugün Dünya kurşun üretiminin büyük bir kısmında kullanılan yüksek fırın, endüstride kullanılmaya başlamadan önce Avrupa'da bu yöntem hakimdi. Bu arada, kaynağı İskoçya olan cevher haznesi "*ore hearth*" yönteminin, 1940 yılına kadar yüksek metal içerikli flotasyon konsantrelerinin izabesinde yüksek fırına tercih edildiği de bilinmektedir.

Uygulanmakta olan şekli ile reverber fırın ile sinterleyici kavurmada kükürt uzaklaştırma sınırlıdır. Bu nedenle, % 20 üzerinde S ve % 1 üzerinde As içeren cevherlerin oksitleyici bir kısmı kavurmadan geçirilmeleri gerekebilir.

Modern sinter tesisleri günde 500 tonun üzerinde malzeme işleyebilmektedir. Sinterleme işlemi emmeli ve basınçlı tip dairesel veya bant şeklindeki cihazlarda yapılabilirse de basınçlı tip bant üniteleri tercih edilmektedir. Bu cihazlarda % 5-8 S içeren karışım (konsantre+geri dönen sinter) bir geçişte % 1 S (toplam kükürt) seviyesine indirilebilmektedir.

Şarjdaki en büyük parça boyutu 5 mm civarındadır. Baca tozlarının sinter karışımıyla peletlenmesi uygulaması da yapılmaktadır. Nem oranı % 8-10 civarında ayarlanarak poroz bir sinter oluşumu sağlanabilmektedir.

2.3.2.4. Yüksek Fırın

Kurşun yüksek fırını, uzun deneyimler sonucu gelişmiş olup, son 70 yıl içinde hem şekil hem de yapı bakımından pek çok değişikliklere uğramıştır. İlk fırınların kesitleri dairesel veya sekiz köşeli olup tüyerler hizasındaki çapları 130-165 cm (4-5 ft) civarında idi.

Bu boyut ve dolayısıyla kapasite sınırlanmıştır, çünkü, basınçlı havanın gerçek nüfuz etme derinliği yaklaşık 75 cm (30 inç) dir. Daha fazla nüfuz derinliği istendiğinde sisteme verilen havanın basıncını arttırmak gerekir ancak bu da kurşunun hızla uçmasına yol açar. Buna engel olmak için şaft yüksekliğinin artırılması gerekir (360 cm-12 ft-den, 600 cm ye - 20 ft- veya daha fazla).

Daha sonraları fırınlar dikdörtgen kesitli olarak inşa edilmiş ve tüyerler bu dikdörtgenin uzun kenarları boyunca dizayn edilmiştir. Bu değişiklik kapasitenin geniş ölçüde artmasına neden olmuştur. Fırının gerekenden daha fazla ısınmaması için potanın üstünden şarj tabanına kadar su ile soğutmalı (water-jacket) hale getirilmiştir.

2.3.2.5. Düşey Fırın Ergitmesi

Sinter kalitesinin fiziksel açıdan mükemmel olması istenir, çünkü sinter, düşey fırında hem üzerindeki şarjı taşıyacak kadar dayanıklı hem de redükleyici gazların etken olması için yeterince geçirgen olmak zorundadır. Gaz geçirgenliğinin sağlanması, her karışım için ampirik olarak bulunacak miktarda su ilavesi ile mümkündür. Genellikle %4-8 oranında bir nem gereklidir. Sinterleyici bir oksidasyona tabi tutulan kurşun cevherleri düşey fırınlarında kok ile işleme sokulurlar. Düşey fırını ergitmesinin amacı, sinter içerisindeki kurşun bileşiklerini metalik hale redüklemek ve özellikle asal metaller ve antimuan'ın indirgenerek sıvı metal fazı içinde konsantrasyonunu sağlamaktır. Sinterde mevcut gang ve katkı maddeleri silikat cürufu içinde toplanırlar. Cüruflar kurşun cevherlerinde mevcut ikinci temel metal olan çinkoyu da çinko oksit halinde çözerler. Eğer şarjda bakır da mevcutsa sinterde bir miktar kükürt bırakılarak (veya kükürtleyici maddeler ilavesiyle) düşey fırında üçüncü bir sıvı faz olarak mat oluşumu sağlanabilir.

Fırından sıvı metal (ham kurşun, yoğunluğu yaklaşık 10.5), mat (yoğunluğu yaklaşık 4.5-5.0) ve cüruf (yoğunluğu yaklaşık 3.5-3.8 g/cm) alınır. Yoğunlukları arasındaki farkın büyük olması ve birbirleri içinde çözünürlüklerinin az olması bu ürünlerin mekanik ayırımını mümkün kılar.

Düşey fırında gerçekleşen işlemler ana hatlarıyla demir yüksek fırınındaki olaylara benzer. Demir oksitlerin 'FeO haline dönüştürülmesi ve cürufa geçirilmesi, fakat asla metalik hale indirgenmemesi temeline dayanır. Fırın içindeki üst bölümlerde (200°C ye kadar) şarj ısıtılmaktadır. İndirgeme bölgesi sıcaklıkları 200-900°C arasındadır. Kurşun oksit, CO tarafından düşük sıcaklıklarda kolayca redüklenir. Aynı şekilde demir (III) oksitler manyetit haline dönüşür: Bundan sonraki kademedede, metalik demirin oluşmaması için fırın şartlarının ayarlanması gerekir.

Sistemdeki kurşun silikat, demir oksit ve kalsiyum oksit gibi basit oksitlerin varlığında CO vasıtasıyla metale parçalanır. Kurşun sülfür sadece kısmen PbSO₄ ve PbO ile reaksiyona girerek parçalanır. Bir kısmı buharlaşır ve fırın üst tabaka tuğlaları üzerinde yoğunlaşarak tabakalar oluşturur ve fırının çalışmasını güçleştirir. Kurşun sülfatın varlığı PbS kadar zararlı değildir. Parçalanması ve PbO ile redüksiyonu kolaydır. Çinko oksit cürufa geçer. Cüruftaki çözünürlük yüksek CaO oranları ile yükselir. Tüyerler bölgesinde bir miktar çinko metalik hale dönüşebilir. Gaz halindeki Zn fırın içinde yükselirken CO₂ vasıtasıyla derhal ZnO haline oksitlenerek katılır. Sinterdeki bakır, eğer mat üretimi öngörülmüşse (kükürt varlığı) mata geçer. Aksi takdirde redüklenerek metalik Pb içinde çözünür. Normal düşey fırın ergitmesinin en zararlı bileşeni olarak bilinir. Cürufta az çözünür ve cürufun viskozitesini artırır.

Antimuan bileşikleri tamamen redüklenerek sıvı kurşuna geçerler. Arsenatlar, bakır, demir ve nikel redüklenerek "speiss" denilen sıvı alaşımların fırındaki dördüncü sıvı faz şeklindeki oluşumuna neden olur. Önemli bir diğer konu da Pb randımanıdır. Pb randımanını etkileyen faktör kurşun oksitin cüruftan redüksiyonudur. Cüruftaki PbO aktivitesinin azalması ile redüksiyon için daha yüksek CO/CO₂ oranına gerek duyulduğunu belirlemektedir. Fakat bu oranın hiçbir zaman metalik Fe oluşumu için yeterli seviyeye çıkmamasına dikkat etmek gerekir.

2.3.2.6.Kurşun Rafinasyonu ve Yan Ürün Kazanımı[31]

Çeşitli yöntemlerle cevher, konsantre ve diğer hammaddelerden üretilen ham kurşunda, az veya daha yüksek konsantrasyonlarda çeşitli safsızlıklar bulunurlar. Bunların en önemlileri Cu, As+Sb+Sn, Ag (+Au), Zn ve Bi metallere aittir. Ham kurşundan bu safsızlıkların

giderilmesi ancak oksidasyon ile mümkün olabilmektedir. Öte yandan, safsızlıkların kurşundan ayrılması, bakır giderme, yumuşatma (As, Sb, Sn giderilmesi), gümüşün ayrılması, çinkonun uzaklaştırılması ve son olarak da (yeterli konsantrasyonda ise) bizmutun ayrılması kademelerini içerir.

Bu emprütelerin uzaklaştırılması, konsantrasyonlarının artırıldığı bir fazda toplanması ve "Yan ürün" olarak kazanılmalarını ifade etmektedir. Kurşun rafinasyonu ile rafine kurşun üretimi sırasında, çinko, bakır, arsenik, antimuan, kalay, altın, gümüş, kobalt ve bizmut rafinasyon prosesinde birbirini izleyen kademelerde yan ürün olarak kazanılmaktadır. Kurşundaki safsızlıkların giderilmesi ya da diğer bir deyişle yan ürün kazanımında birbirini takip eden proses zincirinin detayları aşağıda anlatılmaktadır.

Çinko (Zn): Kurşun-çinko cevher yataklarında gerek sülfürlü ve gerekse oksitli yapıda, kurşuna eşlik eden en yaygın mineral çinkonun sülfürlü ve oksitli mineralleri olmaktadır. Bu nedenle kurşun metali üretiminde çinko, yan ürünlerin kazanılmasına yönelik olarak uygulanan proseslerin birinci kademesinde ilk olarak kazanılması gereken metal olarak düşünülmektedir. Ağırlıklı olarak çinko minerallerinin eşlik ettiği sülfürlü yapıdaki cevherlerden, çinkonun kazanılması cevher hazırlama kademesinde başlamaktadır. Cevher hazırlama ve devamında uygulanan metalurjik proseslerde çinko'nun kazanılmasına yönelik proses kademeleri "Çinko" bölümünde detayları ile verilmektedir.

Bakır (Cu): Kurşun rafinasyonunun birinci kademesi bakırın giderilmesi işlemi olup "Colcord Prosesi" olarak adlandırılır. Cevherdeki Cu konsantrasyonu ve düşey fırınındaki çalışma şartlarına bağlı olarak (mat üretilip üretilmediği gibi) metalik kurşun içinde değişen miktarda bakır olabilmektedir. Bu bakırın önemli bir bölümü, metalik kurşunun katılaşması sırasında ayrılabilir. Teknolojik uygulamada bu tip bir fiziksel ön işleme Cu %0,1 ile %0,06 değerine indirilebilmektedir. Daha düşük değerlere inmek ancak sisteme element halinde S ilavesine dayanan "Colcord yöntemi" ile mümkündür. Bu yöntemde ilave edilen S miktarı kurşunun %0,2 si civarındadır. İşlem sonunda sıcaklık 370-380°C civarında sabit tutulur ve sıvı kurşunun damlayarak ayrılması için "kuru karıştırma" uygulanır. Alınan "lapa", %83 Pb içeren PbS şeklinde kurşun, yaklaşık %6 Cu ve bunun yanısıra %2 Sb+2 As+0,3 Ni+0,1 Zn+0,2 Co ve 0,05 Sn içeren ve tonda 1200 grama kadar Ag içeren bir karışımdır ve bakır tesislerinde değerlendirilir. Avustralya Port Pirie'de %0,8-1,2 Cu içeren kurşuna uygulanan bu işlem sonucu çıkan kurşun %0,001 Cu içermektedir.

Arsenik, Antimuan, Kalay (As, Sb, Sn): Ham kurşunun içerdiği bakırın giderilmesinden sonra, oksitleyici ortamda oluşan kurşun oksit, diğer safsızlıkları oksitleyerek cürufa geçirir. Bu işlem reverber tipi bir fırında hava üflenerek 700-750°C civarında gerçekleştirilir. İlk

oksitlenecek safsızlık kalaydır. %1 den fazla Sn olduğu durumlarda oluşan katı kalay oksiti tek başına elde etmek için çalışmak ekonomik olabilir. Eğer Sn konsantrasyonu daha düşük ise, Sn, As ve Sb'u sıvı cürufta toplamak yeterli olabilir. Bu oksit fazı, sıvı Pb ile karışmadığı için temiz ve sürekli bir ayırım yapılabilir. As+Sb+Sn'in oksijene afinitesi Ag(+Au) ve Zn+Bi'dan daha fazla olduğundan kurşun rafinasyonunun ikinci kademesinde (Cu giderildikten sonra) bunlar giderilir. İki yöntem vardır:

- **Yumuşatma Yöntemi:** Reverber fırınına 700-750°C civarında hava üflenerek PbOAs₂O₃, PbOSb₂O₃, ve PbOSnO₂ tipi yumuşak, macunumsu ve Pb'dan daha hafif bileşikler oluşturularak yüzdürülür. Ancak bu yöntemde, yüzdürülecek safsızlık (As+Sb+Sn) miktarının %2.5 katı kadar Pb kaybı olur.
- **Harris Yöntemi:** Oksitlenen Pb banyosunda oluşan As₂O₃, Sb₂O₃ ve SnO₂ nin amfoter (asite karşı bazik, baza karşı asidik) oksitler olmasından yararlanarak, sisteme oksidan olarak güherçile (NaNO₃) ilave edilir.

As+Sb+Sn yarı soy metaller, Pb ise bazik metaldir. Oksidan atmosferde Pb kaybı olacağından şaft fırınında As+Sb+Sn ayrılmaz. Ayrıca şaft fırınındaki As₂O₃, Sb₂O₃, SnO₂ silikat yapılı cürufla bağlanamaz. Çünkü bunlar asit karakterli olduklarından asidik SiO₂ tarafından As₂O₃SiO₂ şeklinde yapılar oluşmaz.

Gümüş ve Altın: Bütün kurşun cevherleri pratik olarak az veya çok miktarda gümüş (ve altın) içerir. Bu gümüş yüksek fırında yürütülen izabe işlemi sırasında külçe kurşuna geçer. Ergimiş haldeki kurşuna çinko ilave edilir ve banyo karıştırılırsa oluşan Ag-Zn alaşımı ağırlığının az olması nedeniyle yüzeye çıkar ve sistemden uzaklaştırılır. Bu yöntem Parkes yöntemi olarak da bilinir.

Küpelasyon (Fire Assay): Pb'nun oksitlenerek yok edilmesi sonucu Ag(+Au) güherçilesinin eldesidir (kemik külü potada). İşlem kızıl sıcaklıkta ve litarj (PbO) oluşumu için gerekli oksijenin fırına tüyerel erden hava yollanmasıyla yürütülür. Kolaylıkla ergiyen litarj, fırını eğmek suretiyle kalıplara dökerek uzaklaşırken, gümüş ve varsa altın bakımından zengin şarj küpel üzerinde kalır. Bu nihai külçe, elektroliz yoluyla ayırma yapabilmek için ince anotlar halinde dökülür.

Kobalt: Kurşun cevherlerinin genellikle içerdiği kobalt, şaft fırınındaki Pb izabesi sırasında indirgenerek kurşun kütlesi içinde sistemi terkeder. Bu ham (izabik) kurşunun rafinasyonu sırasında ortaya çıkan bakır drosu, reverber fırınında işlenirken oluşan *speiss* fazı başlangıç cevherinde mevcut kobaltın tümünü içerir. Kobaltın *speiss*'dan kazanılması için uygulanan yöntem şöyledir:

Speiss kavrulur, asitte çözümlenir, filtre edilir. Filtre kekindeki metal sülfatlar su ile liç edildiğinde değerli metaller kekde kalır ve Au+Ag kazanımına gönderilir. Cu, Fe, Co, Ni içeren liç çözeltilisinin önce bakır elektroliz ile kazanılır sonra Fe, Mn ve As'i giderilir. Nihayet çözeltide kalan Co ve Ni dir. Kobalt nötr bir çözeltide hipoklorit ilavesiyle Co-hidroksit şeklinde çöktürülür. Çökelek zayıf bir asitle eritilip NaCO₃ ile kalsine edilir ve su ile çalkalanıp filtre edildikten sonra elde edilen Co-oksit kurutulur. Ürün %69-70 Co içermektedir.

Bizmut: İzabe Pb içinde %0.05 veya daha fazla Bi varsa rafinasyona gidilir. Daha düşük konsantrasyonlarda herhangi bir işleme gerek yoktur. Bizmut, kurşun ile kardeş metaldir. Kurşunun gösterdiği bütün kimyasal özelliklere sahiptir. Tek farkı, Bi'un alkali veya toprak alkali elementlerle Zn-Ag benzeri ara kimyasal bileşikler yapabilmesidir. İki yöntem vardır.

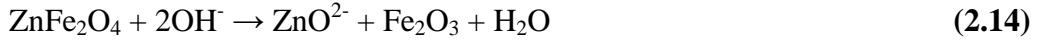
- Kroll-Betterton Yöntemi (Ca, Mg)
- Jolivet Yöntemi (K, Mg)

Bu metaller 420°C de banyoya ilave edilirse Bi içeren köpükler oluşur ve kurşunun Bi içeriği %0.05 den %0.002 ye düşer: Bu yöntemler pahalıdır çünkü, Mg, K ve Ca çok aktif olduklarından saklanmaları zordur ve ancak gazyağı veya vakum altında saklanabilirler. Drostan ayrılan ve %50 Bi, %35 Pb, %5 Cu ve %5 Mg içeren bileşiğe oksidasyon ve elektroliz işlemlerinin uygulanması ile metalik bizmut elde edilir.

2.4.Çinko ve Kurşunun Geri Kazanılması İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Xia ve Pickles (1999) bazı atıklarda ve çinko üretiminde oluşan çinko ferritlerdeki çinkonun kazanımında, çinko ferritin liç davranışını incelemişlerdir [9]. Çalışmada, saf çinko ferritin NaOH ile liçi üzerine liç süresi, NaOH konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri ortaya koyulmuştur. Bu amaçla; 7 g çinko ferrit örneği 4, 8, 10 ve 12 M NaOH içeren 100 ml çözelti ile 500 ml'lik cam reaktörde karıştırılıp 26-93°C sıcaklıkları arasında liçe tabi tutulmuştur. Artan temas süresiyle çinko ferrit liç etkinliğinin çok fazla değişmediği ve çok kısa bir süre içerisinde maksimum değere eriştiği, artan NaOH konsantrasyonu ve sıcaklıkla çözünme yüzdesinin arttığı belirtilmiştir. Yüksek NaOH konsantrasyonlarında (12 M) çözeltinin yüksek viskozitesinden dolayı katı-sıvı ayırmasının oldukça zorlaştığını ifade etmişlerdir. Bu nedenle liç prosesini optimize etmek için yine de viskoz olmasına rağmen 10 M'lık NaOH çözeltisinin kullanıldığı ifade edilmiştir. İncelenen şartlarda çinko ferritin oldukça düşük (% 9) çözüldüğü belirtilmiştir. 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 kontrolü olduğunun göstergesi olduğu beyan edilmiştir. Gözlenen düşük çinko ferrit çözünme hızları ve düşük aktivasyon enerjileri çinko ferrit çözünme kinetiğinin katı hal hız kontrollü proseslerle ilişkilendirilebileceğini göstermektedir. Önerilen yüzey reaksiyonun ise aşağıdaki gibi olduğu ifade edilmiştir [9].



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[13]. Asidik liç çözeltileri 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 çözültisi 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 içinde buldukları 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 çözüldüğü 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 [13].

Zhao ve Stanforth tarafından yapılan bir çalışmada, % 20.66 Zn, % 2.83 Pb, % 0.013 Cd, % 0.038 Cu, % 2.46 Mg, % 1.53 Al ve % 7.45 Fe içeren smithsonite ($ZnCO_3$) cevherinden NaOH liçiyile Zn tozu üretimi araştırılmıştır [35]. Deneyler; partikül boyutu 0.2-0.5 mm arasında olan belirli miktardaki cevherin, 1-10 M arasında NaOH içeren çözeltiyle farklı süre ve sıcaklıklarda bir magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmasıyla yapılmıştır. İşlem sonrasında, karışım süzölmüş ve filtrattaki kurşun sülfür çöktürmesiyle PbS şeklinde uzaklaştırılmıştır. Kalan çözeltideki çinko ise elektrolizle kazanılmıştır. 5 M NaOH çözeltisi ile 90-95 °C sıcaklıkta 1.5 saat süreyle yapılan liç işlemi sonrasında, cevherin NaOH'de çözünen Zn (% 20.66), Pb (% 2.83) ve Al (% 1.53) gibi bileşenlerinden Zn ve Pb'nin % 85'in üzerinde, Al'nin ise % 10'dan daha düşük oranda çözüldüğü tespit 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 tespit edilmiştir. Liç artığında kalan Zn ve Pb'nin ise sırasıyla % 2.4 ve % 0.05-0.2'den daha düşük olduğu bulunmuştur. Liç çözeltisinde çinkoyu elde edebilmek için ortama Na_2S ilave edilerek liç çözeltisindeki kurşun PbS şeklinde ayrılmıştır. Kurşunsuz çözelti elektroliz edilerek % 99.5'den daha saf çinko tuzu üretilmiştir. Çalışmada çinkonun elektrolitik kazanımından sonra NaOH çözeltisi yeni bir liç çözeltisi için geri döndürülmüştür. Bu sayede 1 kg Zn üretimi için NaOH kaybının 50 gramın altına düşürüldüğü ifade edilmiştir.

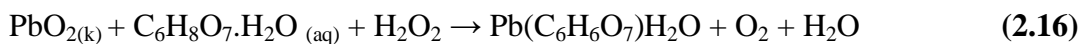
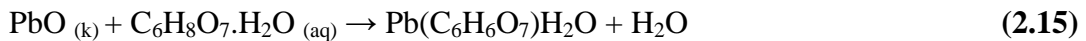
Zhao ve Stanforth'un yaptığı çalışmada dikkat çeken diğer önemli hususların ise şunlar olduğu belirlenmiştir;

- 1- 5 M'ın üzerindeki NaOH konsantrasyonlarının çözeltide önemli oranda viskozite artışına sebep olduğu, bunun sonucunda filtrasyonu zorlaştırdığı ve daha fazla NaOH sarfına ve kaybına neden olduğu,

- 2- Sıcaklığın liç verimini artırdığı,
- 3- Yüksek NaOH çözeltisi/cevher oranlarının çözelti ile cevher partikülleri arasındaki temas yüzeyini artırması nedeniyle ekstraksiyon etkinliğinin arttığı,
- 4- Reaksiyon süresi ile ekstraksiyon etkinliğinin kısmen arttığı, ancak etkin liç veriminin 2 saatlik temas süresinden sonra dengelendiği,
- 5- Liç çözeltisinden Pb'nin ayrılması için Na₂S ilavesinin uygun çöktürme reaktifi olduğudur [35].

Elektrik ark fırın tozlarından çinko ve kurşun kazanmak için Leclerc ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, mononitritotriasetat anyonu ve demir 3 klorürün heksahidrat kullanıldığı bir hidrometalurjik proses geliştirilmiştir. Elektrik ark fırın tozlarında bulunan çinko oksit (ZnO), ZnFe₂O₄ 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 (Na₂S₄) 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 FeCl₃ ile 8 saat süreyle 150°C'de FeCl₃.6H₂O/ZnFe₂O₄=10 şartlarında farklı bir ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Uygulanan işlemlerle çinkonun % 99, kurşunun ise % 98.9 oranında kazanıldığı ifade edilmiştir [28].

Sönmez ve Kumar tarafından yapılan bir çalışmada, atık pil pastalarının içermiş olduğu kurşun bileşiklerinin sitrik asit ve sitrik asit-H₂O₂ karışımıyla liçi incelenmiştir[36]. 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.



Çözeltilerdeki liç-kristalizasyon-filtrasyonla artı kalan kurşun ihtivasına bağlı olarak kurşun sitrat Şeklinde kazanımın % 99 olduğu belirtilmiştir [36].

Sönmez ve Kumar'ın yaptığı bir diğer çalışmada ise; atık pil pastalarındaki PbSO₄'ün sodyum sitrat ve sitrik asit ile liçi ve buradan kurşunun kurşun sitrat Şeklinde kazanımı amaçlanmıştır [37]. Çalışmada kurşun sülfatdan sülfat uzaklaştırmak için potansiyel sülfür giderici olarak alkali sitrat, yani sodyum sitrat kullanılmıştır. Pb kazanımı üzerine n_{PbSO₄}/n_{C₆H₅Na₃O₇.H₂O} oranı, liç sıcaklığı, reaksiyon süresi, katı/sıvı oranı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. n_{PbSO₄}/n_{C₆H₅Na₃O₇.H₂O} 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 düştüğu tespit edilmiştir. Asitin kristalizasyonda bir tamponlama etkisinin olduğu ve sıcaklığın artışı ile de kurşun kazanımında yine bir azalmanın gözlemlendiği rapor edilmiştir [37].

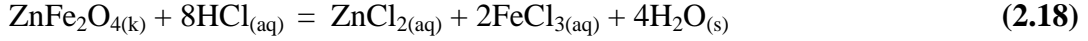
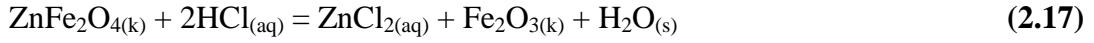
Ailiang vd. tarafından yapılan bir çalışmada da refrakter özelliklere sahip hemimorfit yapısındaki [Zn₄(Si₂O₇)(OH).H₂O] çinkonun NaOH ile liçi üzerine; cevher partikül boyutu, liç sıcaklığı, alıkonma süresi, alkali konsantrasyonu ve sıvı katı oranının etkileri incelenmiştir [38].

Liç deneyleri termostatik olarak kontrol edilen bir su banyosu içerisine yerleştirilen kapalı polietilen bir kap içerisinde magnetik olarak 400 rpm olarak sabit hızda karıştırılarak yapılmıştır. NaOH konsantrasyonu 1-6 mol/L, sıvı/katı oranı ise 6-12 arasında değiştirilmiştir. Her bir işlem sonrasında elde edilen çamurlar 0.1 mol/L NaOH çözeltilisi 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 çözeltiliye ilave edilerek 298-358 K (25-85°C) sıcaklıkları arasında deneyler yapılmış ve elde edilen veriler azalan çekirdek modeline uygulanmıştır. Ancak çoklu partiküllerin varlığı nedeniyle modelin uygulanamayacağı ifade edilmiştir. Herhangi bir zamanda reaksiyona giren çinkonun oranı (R) stokes rejimindeki küçük partiküllerin hareketini uygulayan denklemde değerlendirilmiştir. % 40, 50 ve 60 çinko kazanımı için gerekli zamanlar tespit edilmiş ve Int'ye karşı 1/T'ler grafiğe alınarak elde edilen doğruların eğimlerinden farklı sıcaklıklardaki ks değerleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin 45.7 kJ/mol olduğu ve çözünenin kimyasal kontrollü olduğu ifade edilmiştir [38].

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 çözeltilisinin kurşun ve çinko konsantrasyonunun 2.99 g-Pb/l ve 0.02 g-Zn/l, demirin ise ihmal edilebilecek mertebede olduğu rapor edilmiştir [39].

Langova ve diğ., 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 çözeltilisinin 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 çözüldüğü bulunmuştur. Meydana gelen reaksiyonların ise aşağıdaki gibi olduğu ifade edilmiştir [40].

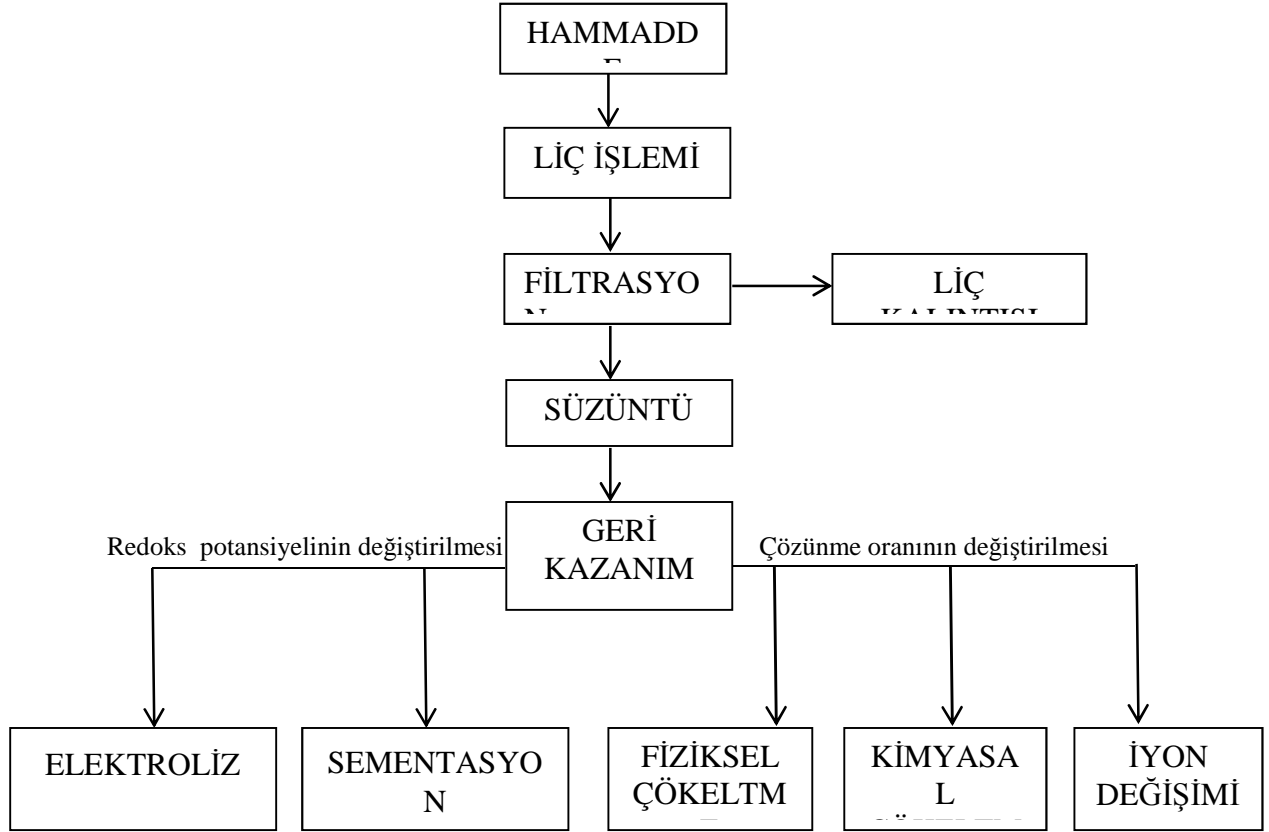


Langova ve Matysek çelik endüstrisi atıklarından çinkoyu kazanmak için yaptıkları farklı bir çalışmalarında sülfürik asiti kullanmıştır [41]. Sıvı/katı oranı 50 olacak şekilde, 1 g atığın 50 ml H₂SO₄ çözeltisi ile karıştırılmasıyla farklı sıcaklık, asit konsantrasyonu ve sürelerde deneyler yapmışlardır. 20-260°C arasında yapılan deneylerde 0.3 M H₂SO₄ 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 H₂SO₄ konsantrasyonu olduğu vurgulanmıştır. 0.3 M H₂SO₄ 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 H₂O₂ ilave edildiği görülmektedir. H₂O₂ ilavesiyle çinko ekstraksiyon veriminin % 99'lara çıktığı, demirin ise % 3 civarında çözeltiye geçtiği ifade edilmiştir [40].

2.5.Liç Hakkında Genel Bilgiler

Liç işlemi genellikle bir mineral karışımın, cevherin veya konsantrenin içermiş olduğu değerli bileşenin uygun bir liç çözeltisi kullanılarak çözelti ortamına alınması işlemidir. Değerli bileşen yönünden düşük tenörlü olan, zenginleştirme işlemleriyle konsantresi zor elde edilebilen veya problem teşkil eden veya zenginleştirme işleminin yüksek maliyetli olduğu cevherlere sıkça uygulanan bir ayırma işlemidir. Özellikle oksidik yapıli minerallerden değerli metallerin kazanılmasında başarıyla uygulanan hidrometalurjik bir prosestir.

Liçte cevher çözücü içerisine şarj edilir veya cevher üzerine çözücü püskürtülür veya ızgaralı tanklara konan cevher içinden çözücü geçirilerek değerli bileşenler çözünerek çözeltiye alınmaya çalışılır. Bu işlemler bazen yüksek basınçlarda da uygulanır. Çözelti ortamına alınan değerli bileşenler, Şekil 2.7.'da verilen akım şemasından da görüldüğü gibi filtrasyonla katı fazdan ayrılır ve redoks potansiyelinin veya çözünme oranının değiştirilmesi esasına bağlı olarak da çözelti fazından kazanılır [22,42].

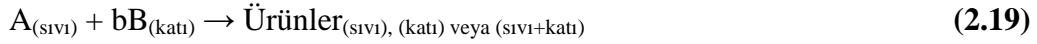


Şekil 2.10. Hidrometalurjik üretimakım şeması

Liç prosesi, çözünmeye tabi tutulacak bir katı faz ile onu çözecek bir liç çözeltisinden oluşan heterojen bir sistemdir. Bu nedenle liç işleminde katı-sıvı ara yüzeyinde heterojen, sıvı faz içerisinde ise homojen reaksiyonlar meydana gelmektedir. Heterojen liç ortamında cereyan eden reaksiyonların kinetiği de heterojen reaksiyon modelleriyle açıklanmaktadır. Heterojen reaksiyonlar, reaksiyona giren katı fazın saflığına ve sıvı fazda çözünme şekline bağlı olarak küçülen tanecik ve küçülen çekirdek modelleriyle incelenirler.

Küçülen tanecik modelinde çözünmeler katı partikülün yüzeyinde meydana gelir ve katı partikül yüzeyinde farklı bir katı faz teşekkülü veya birikmesi olmadığından artan reaksiyon süresiyle tanecik çapı küçülür ve sonuçta katı faz çözünerek çözeltiliye geçer.

Özellikle saf katıların çözünmesi bu modele uymaktadır. Küçülen çekirdek modelinde ise, katı fazdan çözünme olmasına rağmen katı taneciğın çapında reaksiyon süresine bağılı olarak bir değişiklik meydana gelmez. Bu durum özellikle saf olmayan katı maddelerde yaygın olarak gözlenen bir durumdur. Reaksiyon sırasında, sıvı reaktan ile katı fazda çözünen bileşenler çözünerek çözeltiliye geçerken, safsızlıklar tanecik yüzeyinde kül tabakası olarak adlandırılan bir tabaka meydana getirirler. Çözünmeler sıvı-katı temasının ilk sağlandığı yüzeyden başladığı için, zamanla çözünmeye tabi olan reaktanın tanecik içerisinde kaldığı bu nedenle reaksiyona girecek etkin çekirdek çapının küçüldüğü gözlenir (Şekil 2.8.). Yüzeyde oluşan kül tabakası ise ilerleyen reaksiyon süresiyle kalınlaşır ve reaksiyon ara yüzeyinde oluştuğu için de çözünmeye karşı bir direnç oluşturmuş olur. Saf olmayan katı maddelerden değerli bileşenlerin liçle kazanımı da bu modele uyduğundan, liç kinetiğini açıklayabilmek için küçülen çekirdek modelinin ayrıntılı incelenmesi gerekir.

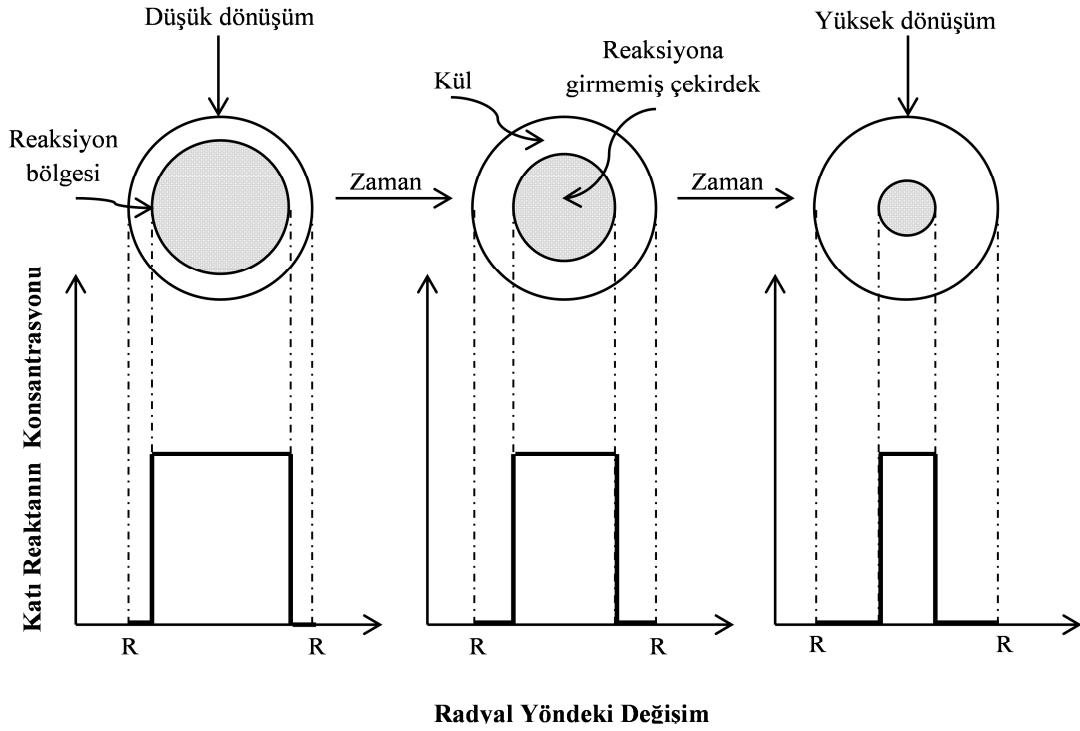


Küçülen çekirdek modelinde yukarıda verilen temsili bir heterojen reaksiyon, aşağıda verilen basamakların kontrolünde gerçekleşir (Şekil 2.9.).

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 çözeltiliye geçişi.

Reaksiyonun hangi mekanizmayla kontrol edildiğini belirleyebilmek için, deneysel verilerin kütle transfer şeklini belirleyen bu basamaklardan hangisine uyduğunun bilinmesi gerekir. Bunun için de deneysel verilerin her bir basamağı ifade eden ilgili matematiksel bağıntılara uygulanarak en yavaş basamağın belirlenmesi gerekir.

Küçülen çekirdek modelinde kütle transfer mekanizması şayet katı tanecik yüzeyinde oluşan sıvı film tarafından kontrol ediyorsa deneysel verilerin aşağıda verilen bağıntıya uyması gerekmektedir.



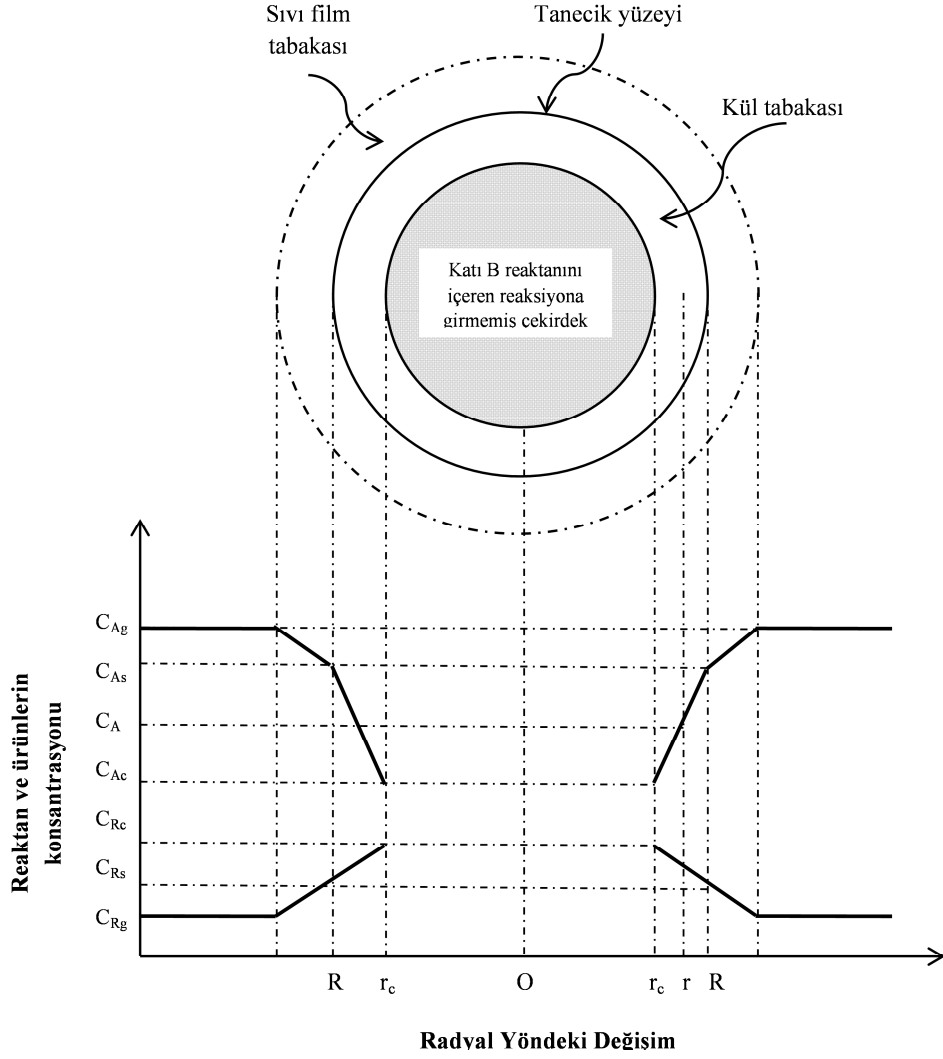
Şekil 2.11. Küçülen çekirdek modelinde etkin çekirdek çapının reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi

$$- = X_B \quad (2.20)$$

Burada; t ; liç süresini, τ ; tam dönüşümün gerçekleşmesi için gerekli süreyi, X_B ise reaktan B'nin dönüşüm kesrini ifade eder. Tam dönüşüm süresi τ , $rc=0$ olduğu durumdaki süre olup aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\tau = \frac{R^2}{k_g} \quad (2.21)$$

Eşitlikteki ρ_B ; katı reaktan B'nin molar yoğunluğunu, R ; katı taneciğin başlangıç çapını, b ; katı reaktan B'nin reaksiyon stokiometrisindeki katsayısını, k_g ; reaksiyon hız sabitini, C_{Ag} ; sıvı reaktanın ara yüzeydeki konsantrasyonunu ifade etmektedir.



Şekil2.12. Küçülen çekirdek modelinde reaktan konsantrasyonlarının tanecik çapıyla değişimi

Şayet kütle transfer mekanizması katı partikül yüzeyinde oluşan kül tabakası tarafından kontrol ediliyorsa, deneysel verilerin ilgili kütle transfer durumu için aşağıda verilen matematiksel ifadeye uyması gerekir.

$$- = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.22)$$

τ 'nin değeri ise aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\tau = \text{—————} \quad (2.23)$$

Eşitlikteki D_e ; etkin difüzyon katsayısını göstermektedir.

Eşitlik 2.24 ise kütle transfer mekanizmasının yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilmesi durumunu temsil etmektedir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.24)$$

Kimyasal reaksiyon kontrollü durumdaki τ 'nin değeri ise;

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \quad (2.25)$$

eşitliği ile verilmektedir[23,43].

3. MATERYAL VE METOT

3.1.Çinko Ekstraksiyon Atığının Temini, Hazırlanması ve Analizi

Çalışmada kullanılan çinko ekstraksiyon atığı, Kayseri ili İncesu ilçesi yakınlarında kurulu bulunan eski Çinkur Çinko Kurşun Metal Sanayi A.Ş. adıyla bilinen, ancak özelleştirildikten sonra ÇİNKOM Çinko Kurşun Metal ve Madencilik San. Tic. A.Ş. adıyla faaliyet gösteren tesis sahasından tamamlanmış olan TÜBİTAK projesi kapsamında alındı. Kurşun keki olarak da adlandırılan atık, çinko üretiminde çinko oksit içeriği yüksek Waelz Oksit olarak bilinen ara ürünün sülfürik asit ile liçiyile çinkonun kazanılması sırasında arta kalan ve döner filtrelerde yıkandıktan sonra fabrika sahasında depolanan artıktır. Atık tamamıyla özelleştirme öncesinde açığa çıkmış ve yaklaşık 1.100.000 ton gibi büyük bir kütleyle fabrika sahasında stoklanmıştı.

1.100.000 ton gibi büyük bir kütleden atık numunenin homojen bir şekilde alınabilmesi için, atık sahası üzerinde 15 nokta belirlendi ve her bir noktadan ekskavatör yardımıyla farklı derinliklerden örnekler alınarak bir kamyonla yüklendi. 15 ayrı noktadan farklı derinliklerden alınan tüm örnekler fabrika içerisindeki kapalı bir hangara boşaltıldı ve iş makinesiyle iyice karıştırıldı. Eşit yükseklikte serilip dörtlemeyle yaklaşık 500 kg ağırlığında homojen temsili örnek alındı ve deneylerde kullanılmak üzere bez torbalara dolduruldu. Atık önce, temiz bir zemine ince bir şekilde yayılarak oda sıcaklığında 10 gün, daha sonra ise bir etüvde 50°C'de 4 saat süreyle kurutuldu. Sahada uzun süre kalması münasebetiyle topaklaşan örnekler bir bilyeli değirmende 5 dakika öğütüldü. Elde edilen toz halindeki numune 4, 8, 16, 30, 50, 80, 100, 140, 170, 200 mesh ve tavadan oluşan bir elek serisinde elenerek her fraksiyondan 10-15 kg örnek hazırlandı ve ağzı kapalı kaplarda saklanarak deneylerde kullanıldı.

Fraksiyonlanan tüm örneklerin kimyasal bileşimi, Tübitak MAM Laboratuvarında bulunan Philips PW-2404 model dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresans Spektrofotometre cihazı ve lityum metaborat (LiBO₂) eritiş yöntemiyle belirlenmiştir[24]. XRF ile katı örnekler doğrudan analiz edilirken, LiBO₂ eritişi HNO₃ çözünürleştirilmesinde, kurutulmuş her örnekten yaklaşık 0,1±0,005 g alındı ve bir platin krozede 0,5 g LiBO₂ ile karıştırıldı. Bu karışımın üzerine yüzeyini kaplayacak şekilde ayrı bir 0,5 g LiBO₂ daha konuldu. Kroze yaklaşık 1000°C'deki fırında 15 dakika bekletilerek eritiş yapıldı. Fırından alınan kroze muhteviyatı erimiş haldeyken 60 ml % 20'lik HNO₃ çözeltisi bulunan behere hızlı bir şekilde döküldü ve kroze behere daldırıldı. Magnetik karıştırma uygulanarak karışım kaynama

noktasının altındaki bir sıcaklıkta tamamen çözüldürüldü. Çözelti soğuduktan sonra bir balon jøjeye aktarıldı ve % 20'lik HNO₃ çözeltisi ile 100 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 2 adet paralel örnek, uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standartlar kullanılarak Perkin Elmer AAnalyst 800 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile analiz edildi.

Örneklerin mineralojik analizleri Tübitak MAM Laboratuvarında bulunan Shimadzu XRD-6000 model X-Işını Difraktometresi (XRD) cihazı ile belirlendi.

3.2. Magnetik Ayırma İşlemleri

Atığın yapılan mineralojik analizlerinde, çinkonun atık içerisinde bir çinko ferrit bileşiği olan franklinit kristal yapısında (ZnFe₂O₄) bulunduğunu göstermiştir. Ferritler magnetik özelliklere sahip bileşikler olduklarından magnetik alan tarafından çekilebilmektedirler [25,44]. Bu özellik, ferritlerin buldukları karışımlardan manyetik ayırmayla ayrılacaklarını göstermektedir. Bu bilgi ışığında, numune içerisindeki çinko ferriti ayırmak için, atık iki farklı manyetik ayırıcıdan geçirildi. Birinci ayırıcı; ön denemeler yapmak amacıyla Üniversitemiz ve İlimizde bir manyetik ayırıcı bulunmaması nedeniyle, Şekil 3.1'de görülen kendimizin tasarladığı elektro mıknatıs, ikincisi ise İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Moxmag Rapid Marka İngiliz yapımı laboratuvar ölçekli manyetik ayırıcıdır (Şekil 3.2).

Atık içerisinde bulunan manyetik yapılu bileşenlerin partikül boyutuna bağlı olarak serbestleşmesini belirlemek amacıyla, her fraksiyon ayrı ayrı manyetik ayırmaya tabi tutuldu. Ayırma sonrası elde edilen manyetik ve manyetik olmayan kısımların miktarı, mineralojik yapısı ve her birinin Pb, Zn ve Fe içerikleri tespit edildi.

3.3 . Deneysel Çalışma

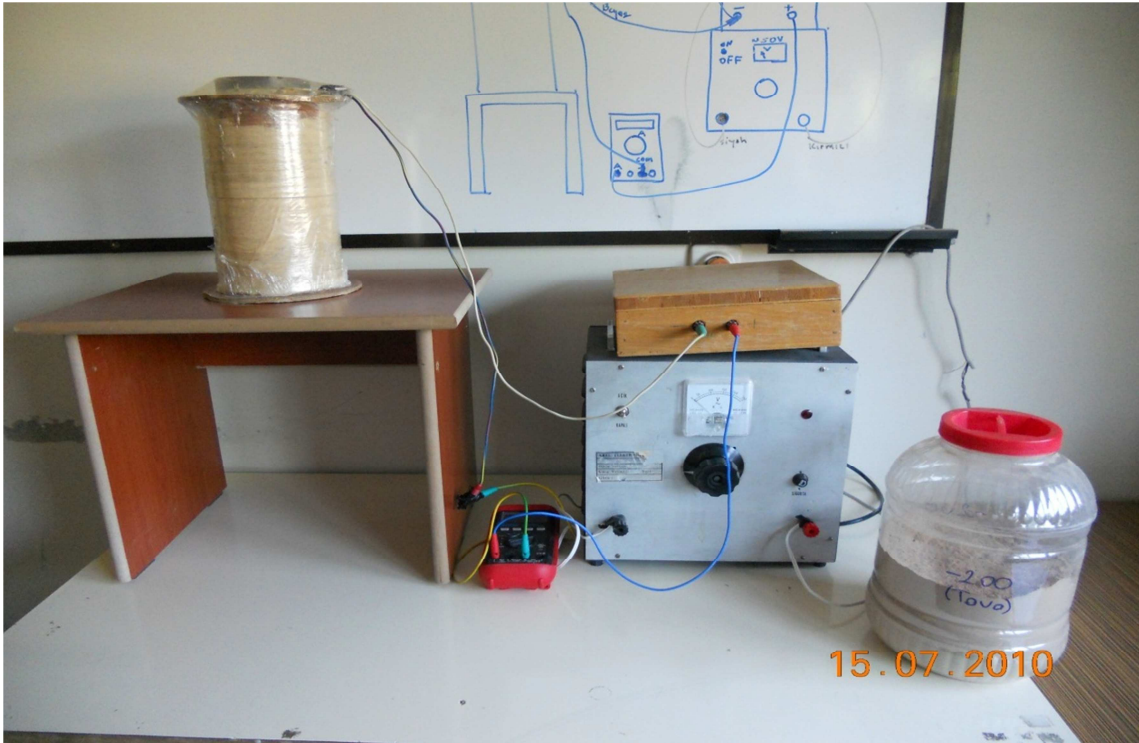
3.3.1 . NaOH Liç Çalışmaları

Atık içerisinde bulunan amfoterik özelliğe sahip kurşun ve çinkonun kazanılması amacıyla, atık NaOH ile seçici liçe tabi tutulmuştur. Optimum şartların belirlenmesi amacıyla, atığın kimyasal bileşimi dikkate alınarak NaOH tüketimine neden olabilecek bileşenler için stokiometrik NaOH miktarı belirlendi ve bir takım ön denemeler yapıldı. Bu denemelerde, belirli miktardaki atık madde sıvı/katı oranı sabit kalacak şekilde farklı stokiometrik miktarlarda NaOH içeren çözeltilerde 25°C'de belirli süre temas ettirilerek liç işlemleri

gerçekleştirildi. Yapılan ön denemelerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, NaOH konsantrasyonu % 5-30 arasında değiştirilerek atıktaki değerli metallerin liçi üzerine, temas süresi, karıştırma hızı, sıvı/katı oranı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelendi. Optimize edilen şartlarda, deneysel verilerin doğruluğunu ortaya koymak amacıyla paralel 10 deneyle tekrarlanabilirlik testleri yapıldı. Ayrıca, optimize edilen şartlarda ardışık liçe değerli bileşenlerin kazanılma şartları da incelendi.

Liç deneyleri, termostatlı ve çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş içerisinde uygun miktardaki atık madde ve çözeltinin yer aldığı, 300 ml'lik erlenlerde çalkalanarak yapıldı. Her bir liç işlemi sonunda karışımlar mavi bant filtre kağıdından süzüldü, kalıntı kekler su ve yeni NaOH çözeltileriyle yıkandı, yıkama çözeltileri ve süzüntülerde gerekli metal analizleri yapıldı.

Liç işlemleri sonucunda elde edilen liç çözeltisindeki kurşun ve çinkonun çözelti ortamından ayrılması için, karbonat ve sülfür çöktürme işlemleri uygulandı. Her ayırma işlemi sonunda, elde edilen çökeltilerin ve kalıntı çözeltilerin metal içerikleri dikkate alınarak kazanılan metal yüzdeleri hesaplandı.



Şekil 3.1. Elektromıknatıslı manyetik ayırma deney seti



Şekil 3.2.Moxmag Rapid marka manyetik ayırıcı

3.4 . Analiz, Ölçüm ve Hesaplamalar

Kimyasal analizler için yapılan çözünürleştirme işlemleri ile tüm liç işlemleri sonrasında elde edilen çözeltilerdeki metalik bileşenlerin analizleri Perkin Elmer AAnalyst800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapıldı. Örnekler için belirlenen absorbans değerlerine bağlı olarak her birinin metal konsantrasyonları, standartların lineer absorbans-konsantrasyon ilişkisinden hesaplandı. Kullanılan tüm standartlar, deney şartlarındaki ortamlarla aynı özelliklere sahip olması amacıyla, benzer şartlarda ve bileşimlerde analitik saflıktaki metal tuzları ve destile suyla hazırlandı.

Liç kalıntıları ile kurşun ve çinkonun liç çözeltilisinden ayrılması amacıyla uygulanan karbonat ve sülfür çöktürmelerinde elde edilen çökeltilerin mineralojik yapılarının aydınlatılması için örnekler XRD analizine tabi tutuldu.

Her bir liç işlemi sonrasında metal ekstraksiyon verimleri, atığın başlangıç metal içerikleri ile liç çözeltilisinin metal içerikleri dikkate alınarak hesaplanırken, optimize edilen şartlardaki liç verimleri; hem ekstraksiyon çözeltilisindeki kurşun ve çinko konsantrasyonu ile ve hem de her bir liç sonrasında geriye kalan liç atığının içermiş olduğu kurşun ve çinko miktarına bağlı olarak hesaplanmış ve uyumları karşılaştırılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Çinko Ekstraksiyon Atığının Kimyasal ve Mineralojik Bileşimi

Çalışmada kullanılan çinko ekstraksiyon atığı, yüksek miktardaki ağır metal içeriği nedeniyle tehlikeli atık sınıfına girmektedir. Aynı atığın çevresel özelliklerini incelemek amacıyla Altundoğan ve diğ. ve Erdem ve Özverdi tarafından yapılan çalışmalarda, atıktan önemli miktarlarda kurşun, çinko ve kadmiyumun çözünerek alıcı ortamlara karışabildiği ortaya koyulmuştur [5,6]. Özellikle önemli oranlarda kurşun ve çinko içerdiği bilinen ve halihazırda yaklaşık 1.200.000 ton gibi büyük bir kütleyle sahip olan atığın değerlendirilmesinin çevresel ve ekonomik yönden son derece önemli olduğu söylenebilir. Bu önem gereğince atık numune için temsili örnekler alınmış ve incelemeler yapılmıştır. Atık üzerinden geçen uzun yıllar nedeniyle depolanmış olduğu sahada topaklaşmış ve irili ufaklı kütleler haline gelmiştir. Bu nedenle topakların dağıtılması amacıyla öğütmeye tabi tutulan örneklerden -8+16; -16+30; -30+50; -50+100; -100+140; -140+170; -170+200 ve -200 mesh fraksiyonlarında örnekler elenerek hazırlanmıştır. Tablo 4.1'de ana örnek ve tüm fraksiyonların kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 4.1'den de 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 içeriği bakımından, atığın üzerinde önemle durulması gereken bir özelliğe sahip olduğu söylenebilir. Partikül boyutundaki azalmaya bağlı olarak ana bileşen kurşunun arttığı, çinko ve demirin ise pek fazla değişmediği tespit edilmiştir. Örneğin; -8+16 mesh fraksiyonuna sahip numune yaklaşık %10 oranında kurşun içerirken, partikül boyutunun -30+50 mesh'e düşürülmesiyle örnekteki kurşun içeriğinin % 11,44'e, -80+100 mesh'de % 14,49'a, -140+170 mesh'de % 17,25'e ve -200 mesh'de % 19,79'a yükseldiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.1.Çinko ekstraksiyon atığı ve farklı fraksiyonlarının kimyasal bileşimi

Element	% Bileşim						
	ATIK	(-8+16)mesh	(-30+50) mesh	(-80+100) mesh	(-140+170) mesh	(-170+200) mesh	(-200) mesh
Al	1,85	2,53	3,11	3,07	2,45	2,23	2,06
Ca	6,19	10,34	6,54	5,81	7,07	7,77	7,9
Cd	0,024	0,06	0,03	0,04	0,04	0,05	0,02
Cr	0,018	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Cu	0,065	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07
Fe	5,44	8,57	6,43	6,52	6,73	6,66	6,99
Mg	0,40	0,71	0,48	0,41	0,36	0,34	0,27
Ni	0,022	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
Pb	15,14	9,99	11,44	14,49	17,25	17,46	19,79
Si	6,74	8,03	11,37	10,86	8,37	7,67	7,29

Ti	0,11	0,15	0,17	0,15	0,14	0,12	0,16
Zn	7,98	11,58	10,75	11,18	10,61	10,36	10,22
	Örnek	Mineralojik	Kimyasal	Örnek	Mineralojik	Kimyasal	

Örneklerin 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. Örneklere ait XRD kırınım desenleri ve 2θ açılara bağlı olarak tespit edilen mineralojik bileşimler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı fraksiyonlara sahip atık numunelerin mineralojik bileşimi

	Bileşim	Formül		Bileşim	Formül
(-8 +16) mesh	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	(-80 +100) mesh	Anglesite	PbSO ₄
	Anglesite	PbSO ₄		Kuvars	SiO ₂
	Massicot	PbO		Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O
	Kuvars	SiO ₂		Massicot	PbO
	Maghemite	Fe ₂ O ₃		Maghemite	Fe ₂ O ₃
	Franklinite	ZnFe ₂ O ₄		Hercynite	FeAl ₂ O ₄
	Hercynite	FeAl ₂ O ₄		Franklinite	ZnFe ₂ O ₄
(-16 +30) mesh	Kuvars	SiO ₂	(-100 +140) mesh	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O
	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O		Anglesite	PbSO ₄
	Anglesite	PbSO ₄		Massicot	PbO
	Massicot	PbO		Kuvars	SiO ₂
	Maghemite	Fe ₂ O ₃		Maghemite	Fe ₂ O ₃
	Franklinite	ZnFe ₂ O ₄		Franklinite	ZnFe ₂ O ₄
	Hercynite	FeAl ₂ O ₄		Hercynite	FeAl ₂ O ₄
(-30 +50) mesh	Kuvars	SiO ₂	(-140 +170) mesh	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O
	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O		Anglesite	PbSO ₄
	Anglesite	PbSO ₄		Massicot	PbO
	Massicot	PbO		Kuvars	SiO ₂
	Maghemite	Fe ₂ O ₃		Maghemite	Fe ₂ O ₃
	Franklinite	ZnFe ₂ O ₄		Franklinite	ZnFe ₂ O ₄
	Hercynite	FeAl ₂ O ₄		Hercynite	FeAl ₂ O ₄
(-50 +80) mesh	Kuvars	SiO ₂	(-170 +200) mesh	Gypsum	CaSO ₄ .2h ₂ O
	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O		Anglesite	PbSO ₄
	Anglesite	PbSO ₄		Massicot	PbO
	Massicot	PbO		Kuvars	SiO ₂
	Maghemite	Fe ₂ O ₃		Maghemite	Fe ₂ O ₃
	Franklinite	ZnFe ₂ O ₄		Hercynite	FeAl ₂ O ₄
	Hercynite	FeAl ₂ O ₄		Franklinite	ZnFe ₂ O ₄
			(-200) mesh	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O
				Anglesite	PbSO ₄

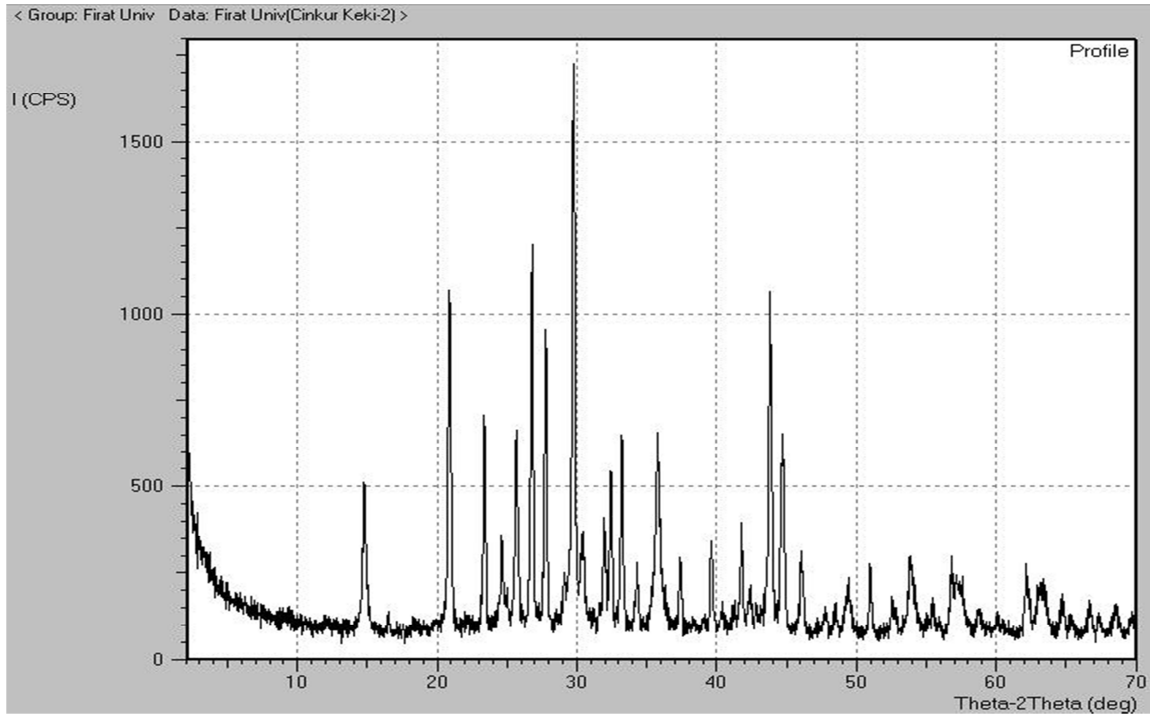
			Massicot	PbO
			Kuvars	SiO ₂
			Maghemite	Fe ₂ O ₃
			Hercynite	FeAl ₂ O ₄
			Franklinite	ZnFe ₂ O ₄

Çinko ekstraksiyon atığının ana bileşen olarak anglezit kristal yapısında kurşun sülfat (PbSO₄), jips kristal yapısında kalsiyum sülfat (CaSO₄.2H₂O), franklinit kristal yapısında çinko ferrit(ZnFe₂O₄)ve maghemit (Fe₂O₃), hercinit(FeAl₂O₄) ile franklinit (ZnFe₂O₄) 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. Örneklerin mineralojik bileşimlerinin tane boyutuna göre fazla değişmediği ve farklı tane boyutundaki örneklerin hemen hemen ana atıkla aynı mineral bileşiminde olduğu belirlenmiştir.

Atık bir çinko üretim artığı olmasına rağmen, franklinit (ZnFe₂O₄) kristal yapısında dikkate değer miktarda kazanılamayan çinko içerdiği görülmektedir. Üretim prosesinde, karbonatlı cevherlerin kalsinasyonu sırasında çinkonun önemli kısmı çinko okside, kurşun ise kısmen kurşun oksite dönüşürken, çinkonun bir kısmı da demirle yüksek sıcaklıklarda birleşmek suretiyle spinel yapılı çinko ferrite dönüşmektedir. Kalsinenin H₂SO₄ 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 H₂SO₄ ile liç olmadığından, proseste değişime uğramayarak liç atığına geçtiği ve üretimde de istenmeyen oranlarda çinko kaybına neden olduğu bilinmektedir.

4.2. Manyetik Ayırma Çalışmalarının Sonuçları

Yapılan mineralojik analizler, çinkonun atık içerisinde bir çinko ferrit bileşiği olan franklinit kristal yapısında ($ZnFe_2O_4$) bulunduğunu göstermiştir. Ferritler magnetik özelliklere sahip bileşikler olduklarından magnetik alan tarafından çekilebilmektedirler [44]. Bu özellik, ferritlerin buldukları karışımlardan manyetik ayırmayla ayrılacaklarını göstermektedir. Bu bilgi ışığında, numune içerisindeki çinko ferriti ayırmak için, atık iki farklı manyetik ayırıcıdan geçirildi. Birinci ayırıcı; ön denemeler yapmak amacıyla Üniversitemiz ve İlimizde bir manyetik ayırıcı bulunmaması nedeniyle, Şekil 3.1’de görülen kendimizin tasarladığı elektro mıknatıs, ikincisi ise İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Moxmag Rapid Marka İngiliz yapımı laboratuvar ölçekli manyetik ayırıcıdır (Şekil 3.2).



Şekil4.1. Çinko ekstraksiyon atığının mineralojik bileşimini gösteren XRD kırınım deseni

Elektromıknatısla yapılan denemelerde, partikül boyutundaki azalmaya bağlı olarak atıktan elde edilen manyetik fraksiyonun genelde azaldığı, en fazla manyetik fraksiyonun % 39 ile -8+16 mesh ve yaklaşık % 35 ile -16+30 mesh partikül boyutuna sahip kısımda

bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.3). Yapılan kimyasal analizlerde, elde edilen manyetik fraksiyonda kurşun miktarının azaldığı, demirin zenginleştiği, çinkonun ise miktarında önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir (Tablo 4.4). Yapılan değerlendirmeler sonucunda, atığın % 39'unu oluşturan manyetik fraksiyonun % 11,88 Fe, % 7,43 Zn ve % 1,95 oranında Pb içerdiği tespit edilmiştir.

Her bir fraksiyonun kimyasal bileşimleri karşılaştırıldığında, düşük partikül boyutuna sahip örneklerin kurşun içeriğinin düşük, demir içeriklerinin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneklerin fiziksel incelenmesinde, atık kek içerisinde çinko ekstraksiyon atığı kekten farklı görünümde (gri-siyah renkli) ve topaklı yapının aksine oldukça sert, çapları 2-6 cm arasında değişen farklı partikül boyutunda demiroksit-silikat partiküllerine rastlanmıştır. Atığın bilyeli değirmende öğütülmesi sırasında bu partiküllerin oldukça zor ufalandıkları da tespit edilmiştir.

Çalışmada, çinko miktarı fazla manyetik bir ürünün elde edilebileceği beklentisi, birinci ayırıcının etkin bir ayırma verimi sağlamamış olabileceğini düşündürdüğünden, atık laboratuvar ölçekli ikinci ayırıcıda yeniden ayrılmaya çalışıldı. Ancak endüstriyel uygulamaların pilot ölçekli bir örneği olan Moxmag Rapid Marka cihazla, mineral içerikli atıktan sadece % 4'lük bir manyetik kısım ayrılabilirdi. Bu durum, atığın mevcut manyetik ayırma sistemiyle tatminkar boyutta ayıramayacağını göstermiştir. Düşük manyetik ayırma verimleri nedeniyle, atıktan kurşun ve çinkonun kazanım işlemleri doğrudan ana atığa uygulanmıştır.

4.3. NaOH Liç Çalışması Sonuçları

4.3.1. NaOH konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi

Çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu % 15.14 oranında kurşun ve % 7.98 oranında çinkonun kazanılmasının amaçlandığı çalışmada, alüminyum gibi amfoter özelliğe sahip olan bu iki metalin Bayer Prosesinde olduğu gibi NaOH ile çözündürülerek kazanılma şartları incelenmiştir. Atığın kimyasal bileşimi dikkate alındığında, NaOH

Tablo 4.3. Elektromıknatısla yapılan ayırma işlemi sonuçları

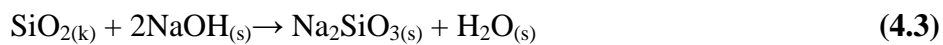
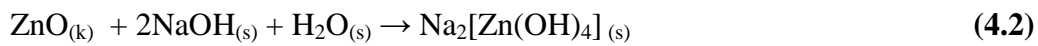
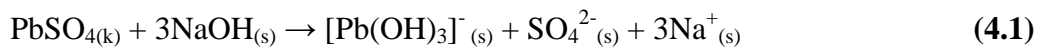
Fraksiyon, mesh	Toplam Ağırlık	Manyetik Ağırlık	% Manyetik Ağırlık
-----------------	----------------	------------------	--------------------

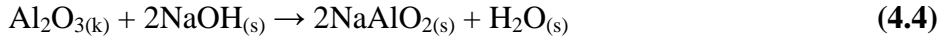
-8+16	20,018	7,807	39,00
-16+30	20,002	6,989	34,94
-30+50	20,009	2,411	12,05
-50+80	20,005	0,921	4,60
-80+100	20,075	1,213	6,04
-100+140	20,001	0,935	4,67
-140+170	20,003	0,986	4,93
-170+200	20,017	0,376	1,88
-200	20,02	0,218	1,09

Tablo 4.4. Elektromıknatısla ayrılan örneklerin kimyasal bileşimleri

Fraksiyon, mesh	Manyetik Fraksiyon			Manyetik Olmayan Fraksiyon		
	% Pb	% Zn	% Fe	% Pb	% Zn	% Fe
-8+16	1,95	7,43	11,88	8,08	8,74	3,93
-16+30	2,83	7,43	15,80	5,79	7,95	4,12
-30+50	1,49	6,89	12,72	5,22	8,28	4,62
-50+80	2,36	7,94	13,44	5,11	8,53	4,07
-80+100	3,43	9,60	13,69	5,24	9,08	5,49
-100+140	4,16	9,82	11,80	8,04	8,96	3,92
-140+170	4,29	10,14	11,58	14,97	10,12	3,37
-170+200	6,43	10,51	12,24	15,29	9,60	3,18
-200	7,45	10,95	8,53	13,01	8,74	4,27

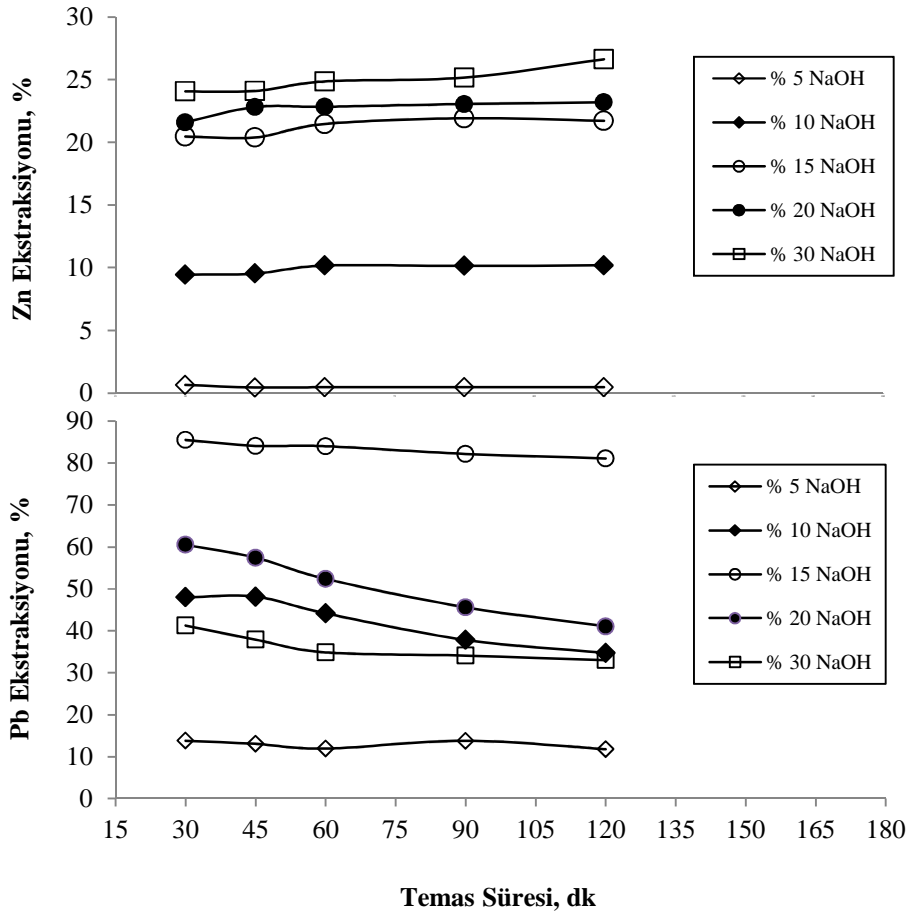
tüketimine neden olabilecek bileşenlerin % 15.14 kurşun ve % 7.98 çinkoya ilaveten, % 6.74 silis ve % 1.85 alüminyum olduğu görülebilir (Tablo 4.1.). NaOH'in kurşun, çinko, silisyum ve alüminyum ile aşağıdaki reaksiyonları verdiği kabul edilerek, atığın birim gramı başına gerekli olan NaOH miktarının 0.309 g olduğu hesaplandı ve bu miktara bir stokiometrik miktar NaOH adı verildi.





Belirlenen stokiometrik NaOH miktarı esas alınarak, sıvı/katı oranı 5 olacak şekilde, 20 g atık madde ile, içerisinde 6.18 g NaOH (20 g atık x 0.309 g-NaOH/1 g-atık) çözüldürülmüş 100 ml çözelti karıştırılarak 25°C’de bazı ön deneler yapılmıştır. Bu denemelerde yaklaşık % 16 oranında kurşunun ve % 1’er gibi düşük oranda ise çinkonun çözüldüğü tespit edildi. Çözünürleştirilmek istenen kurşun ve çinko, atığın toplamda % 23.12’lik bir kısmını oluşturmaktadır. Geri kalan % 76.88’lik kısım ise safsızlıklardan oluşmaktadır. Çözünürleştirme reaksiyonunun etkin kılınması için, çözümlenecek bileşenlerle NaOH’in etkin temasının sağlanması gerekmektedir. Yüksek orandaki safsızlıkların bu teması engellediği ve bu nedenle stokiometrik NaOH miktarının, etkin kurşun ve çinko çözümlülüğü için düşük kaldığı söylenebilir. Tatminkar verimler elde etmek için ise daha yüksek NaOH derişimindeki çözeltilerle çözümlendirilme şartlarının incelenmesi gerekmektedir. Bu noktadan hareketle; NaOH derişimi % 5 ile 30 (w/v) arasında değiştirilerek atıktan kurşun ve çinkonun liçi üzerine NaOH derişiminin etkisi temas süresine bağılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de görülmektedir.

Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi, artan NaOH derişimine bağılı olarak, atıktan çözümlen kurşun miktarı % 15 NaOH derişimine kadar artmış, bu değerin üzerindeki çözeltilerde ise önemli miktarlarda azalmıştır. Çinko çözümlülüğü ise artan NaOH derişimine bağılı olarak bir miktar artış göstermiştir. Söz konusu ortamlarda maksimum kurşun liç verimlerinin % 5, 10, 15, 20 ve 30 NaOH derişimi için sırasıyla; % 13; % 48.14; % 85.55; % 60.5 ve % 41.3, çinkonun ise yine sırasıyla; % 0.65; % 10.2; % 21.92; % 23.20 ve % 26.63 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Kurşun çinko liç veriminin NaOH derişimi ve temas süresine bağlı olarak değişimi [Sıvı/katı: 5; sıcaklık: 25°C; karıştırma hızı: 300 rpm].

Liç verileri dikkate alındığında en yüksek verimin sağlandığı % 15'lik NaOH derişiminin en uygun NaOH derişim olduğu söylenebilir. % 15'in üzerinde NaOH içeren ortamlarda kurşun liç verimlerinin % 60.5 ve % 41.3 olduğu görülmektedir. Bu durumun yüksek konsantrasyonda artan çözelti viskozitesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bu şartlarda yapılan deneylerde çözeltinin oldukça viskoz bir hal aldığı ve zor süzüldüğü görülmüştür. Muhtemelen artan viskoziteden dolayı da NaOH çözeltisi katı içerisine rahat difüzlenemediğinden çözünürlükler düşük kalmıştır. Benzer sonuçlar, Nagib ve Inouetarafından yapılan kentsel atık yakma ünitesi uçucu küllerinden kurşun ve çinko kazanımının incelendiği çalışmada da gözlenmiştir [13]. Uçucu küldeki söz konusu metallerin ekstraksiyon verimlerinin 3 M'nin üzerindeki NaOH derişimlerinde düştüğü ifade edilmiştir. Çinko ferritin kostik ortamında çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada ve bir çinko

kurşun cevheri olan simitsonitten çinko tozu eldesinin araştırıldığı makalede de yine viskozite artmasının çözünürlükler üzerinde dezavantaj teşkil ettiği rapor edilmiştir [9,35].

İncelenen şartlarda çinko liç verimlerinin çok düşük (maksimum % 26.63) kaldığı görülmektedir. Bu duruma ise çinkonun franklinit ($ZnFe_2O_4$) kristal yapısında olmasının neden olduğu söylenebilir. Franklinit çözünürlüğü oldukça düşük, spinel yapılı refrakter özellikte bir çinko ferrit mineralidir [28,40]. Özellikle elektrik ark fırın tozları, pirometalurjik atıklar, kalsinasyon ürünleri gibi ısı işlemler geçirmiş katılarda sıklıkla oluşan bir çinko bileşimidir. Araştırmaya konu olan çinko ekstraksiyon atığı da bir ısı işlem proses atığıdır. Proseste karbonat içerikli hammaddeden çinko oksit elde etmek için, önce Waelz fırını adı verilen üniteye hammadde kokla karıştırılarak yüksek sıcaklıkta çinko buharlaştırılmakta, daha sonra ise çinko buhar fazda oksijenle birleşerek çinko oksite dönüşmektedir. Bu esnada karışım içerisinde bulunan demir ile bir miktar çinko da reaksiyona girmek suretiyle bir demir oksit-çinko oksit spinel bileşiği olan çinko ferriti meydana getirmektedir. Bu reaksiyon çinko üretiminde, çinko kaybına neden olduğundan dolayı da gerçekleşmesi arzu edilmeyen bir reaksiyondur. Çinko ferritin düşük çözünürlüğü nedeniyle elde edilen düşük verimli çinko liçi literatürle de uyumludur. Xia ve Picklestarafından NaOH ile saf çinko ferritin liçinin incelendiği çalışmada % 9 gibi oldukça düşük bir çinko çözünürlüğü elde edilmiştir [9].

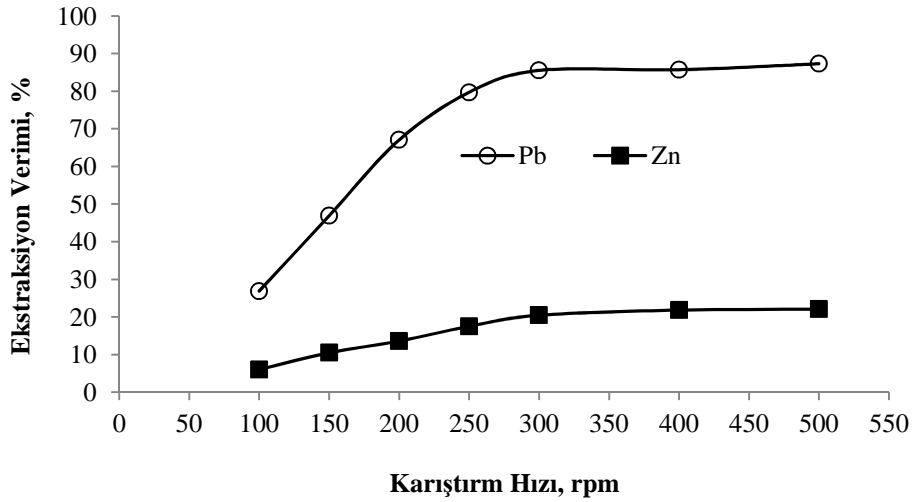
Kurşun ve çinko liç verimlerinin artan temas süresiyle pek fazla değişmediği de belirlenmiştir (Şekil 4.2). 30-120 dk arasında yapılan liç işlemlerinde, ilk 30 dk içerisinde önemli miktarda liçin gerçekleştiği ve artan süreyle liç verimlerinin hemen hemen sabit kaldığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar, yine Xia ve Pickles'in çalışmasında da rapor edilmiştir [9]. Çinko ferritten çinkonun liçini inceledikleri çalışmalarında, çinko liç veriminin kısa bir süre içerisinde belirli bir değere eriştiği ve artan temas süresiyle fazla değişmediği belirtilmiştir.

Sonuç olarak; en yüksek verimin elde edildiği % 15 NaOH derişimi ve 30 dk temas süresinin en uygun NaOH derişimi ve süre olduğu söylenebilir. Bu nedenle diğer parametrelerin etkileri bu değerler sabit tutularak incelenmiştir.

4.3.2. Karıştırma hızının etkisi

Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinko liç verimlerinin karıştırma hızına bağlı değişimi, 100-500 rpm arasında değişen farklı karıştırma hızlarında incelenmiş ve elde edilen

sonuçlar Şekil 4.3’de verilmiştir. Atıktan kurşun ve çinko liç verimlerinin 300 rpm’e kadar karıştırılan ortamlarda, artan karıştırma hızıyla önemli oranlarda arttığı, 300 rpm’den daha yüksek hızlarda ise fazla değişmediği tespit edilmiştir. Karıştırma hızındaki artıŐa bağlı olarak kurşun liç verimindeki artıŐlar, çinkoya göre daha etkili olmuştur. Örneğin; 100; 200 ve 300 rpm’de kurşun liç verimleri sırasıyla % 26.86; % 67.07 ve % 85.55 olurken, çinko liçinin % 6.04; % 13.6 ve % 20.47 seviyelerinde kaldığı belirlenmiştir. Karıştırma hızındaki artıŐa bağlı olarak liç verimlerindeki artış 300 rpm’den sonra oldukça düşük kalmıştır. Karıştırma hızının 300 rpm’den 500 rpm’e çıkarılmasıyla; kurşun liçinde % 1.78’lik, inkoda ise % 1.61’lik artışın olduğu hesaplanmıştır. Karıştırma hızındaki % 66.6’lık artıŐa rağmen, liç verimlerindeki bu düşük deĐiŐimler nedeniyle, 300 rpm’in en uygun karıştırma hızı olduğu söylenebilir. Bu nedenle diğer parametrelerin etkisi, 300 rpm karıştırma hızı sabit tutularak incelenmiştir.



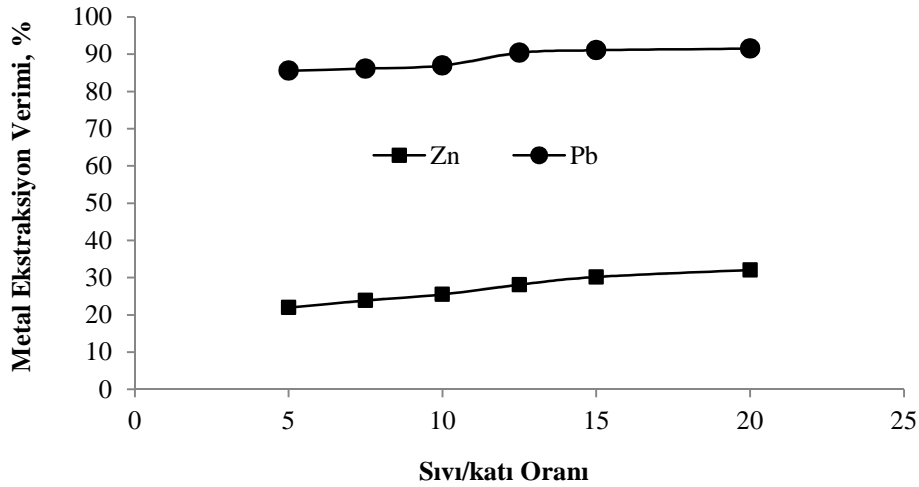
Şekil 4.3. Kurşun inko liç veriminin karıştırma hızıyla değişimi [Sıvı/katı: 5; NaOH derişimi: % 15; temas süresi: 30 dk; sıcaklık: 25°C].

4.3.3. Sıvı/katı oranının etkisi

Şekil 4.4 inko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinko liçinin sıvı/katı oranıyla deĐiŐimini göstermektedir. Őekilden de grldĞu gibi sıvı/katı oranının artışına bağlı olarak metal ekstraksiyon verimleri çok az da olsa bir artış göstermesine rağmen önemli oranlarda

değişmemiştir. Heterojen tepkimelerde sıvı-katı temas yüzeyinin artması halinde reaksiyon veriminin artırması gerekir. Özellikle yüksek sıvı/katı oranlarında artan sıvı miktarına bağlı olarak temas oranı da artacaktır. Literatürde sıvı/katı oranı artışına bağlı olarak ekstraksiyon verimlerinin arttığını ifade eden benzer çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda sıvı/katı oranlarının 1/2 – 1/50 arasında değiştiği görülmektedir [8,20,21,26,45]. Oysa, literatürde zikredilenin aksine hidrometalurjik proseslerdeki gerçek uygulamalarda sıvı/katı oranı genellikle 10'un altındadır. Gerçek uygulamalara benzerlik oluşturması amacıyla çalışmada sıvı/katı oranı 5-20 arasında kalacak şekilde seçilmiştir.

Sıvı/katı oranının 5'den 10 çıkarılmasıyla kurşun liç veriminin % 85.55'den % 86.93'e, çinkonun ise % 21.96'dan % 25.5'e yükseldiği tespit edilmiştir. Birim ekstrakte edilecek metal miktarına karşı harcanan NaOH miktarı dikkate alınarak bir kıyaslama yapıldığında, sıvı/katı oranı 5'in en uygun sıvı/katı oranı olduğu söylenebilir. Bu sonuç itibarıyla, atıktan kurşun ve çinkonun liçi üzerine diğer parametrelerin etkilerinin incelendiği deneylerde sıvı/katı oranı 5 olarak alınmıştır.



Şekil 4.4. Kurşun ve çinko liç veriminin sıvı/katı oranıyla değişimi [NaOH derişimi: % 15; temas süresi: 30 dk; karıştırma hızı: 300 rpm; sıcaklık: 25°C].

4.3.4. Sıcaklığın etkisi

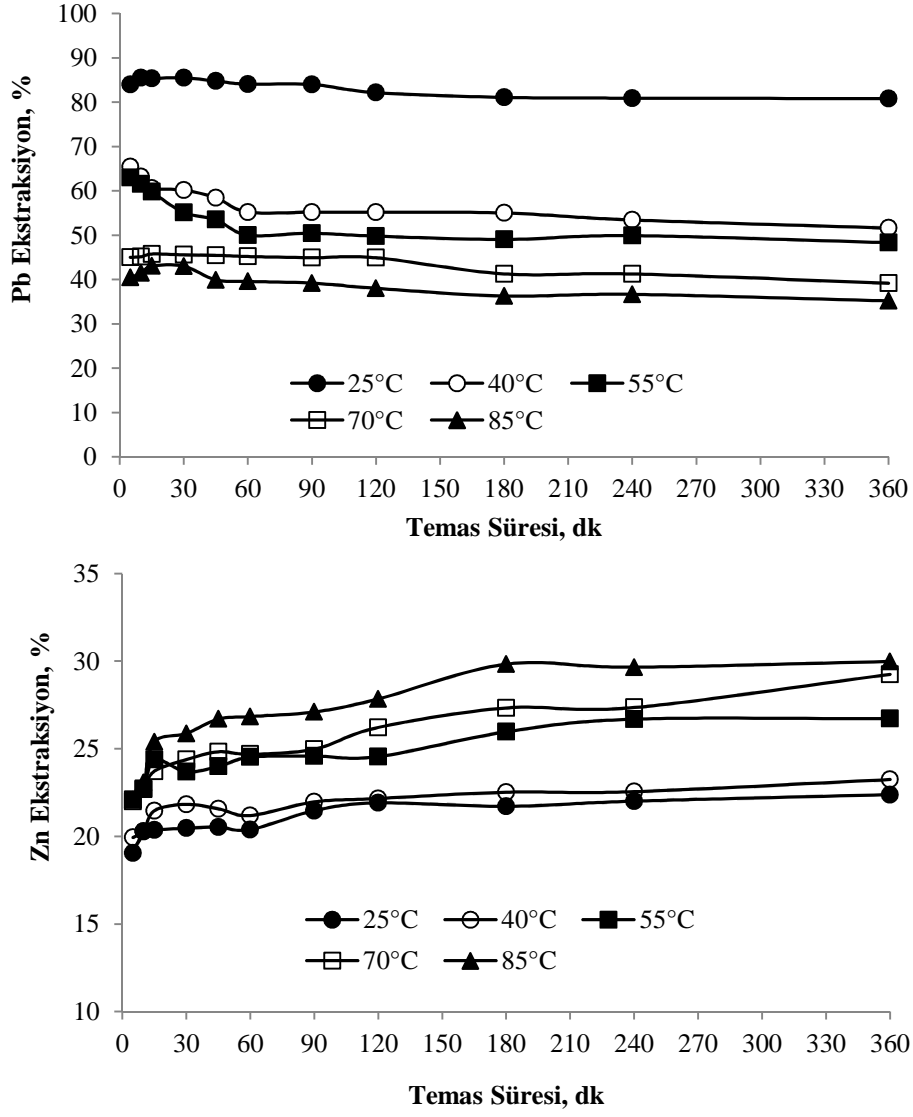
Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun çözünürleştirilmesi üzerine sıcaklığın etkisi, 25-85°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'de verilmiştir.

Sıcaklık artışına bağlı olarak kurşun liç veriminin önemli oranlarda azaldığı, çinkonun ise çok düşük olmakla beraber kısmen arttığı belirlenmiştir. 25°C’de % 85.55 oranında elde edilen kurşunliç verimi, 40°C’de % 60.22, 55°C’de % 55.17, 70°C’de % 45.62 ve 85°C’de % 43.04 seviyelerine düşmektedir (Şekil 4.5). Yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde, çözeltide ekstrakte olan kurşunun hidroliz olarak önemli oranlarda çöktüğü tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak da çözeltideki kurşun konsantrasyonu azalmış ve liç verimleri düşmüştür.

25°C’de 30 dakikalık temas süresi sonunda % 21.47’lerde olan çinko liç verimlerinin ise, sıcaklık ve temas süresi artışıyla bir miktar arttığı, en yüksek sıcaklık değeri olan 85°C’de 30 dk’da % 25.89, 360 dk sonunda ise yaklaşık % 30 değerine yükseldiği belirlenmiştir. Düşük çinko çözünürlüklerine yine çinkonun franklinit kristal yapısında olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

4.3.5. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun NaOH liç kinetiği

Katı çinko ekstraksiyon atığının içermiş olduğu kurşun ve çinkonun NaOH çözeltisiyle liç edilerek kazanılmasını temsil eden Eşitlik 4.1 ve 4.2 dikkate alındığında, liç reaksiyonunun 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 [43]. Model denklemleri incelendiğinde çözünme kesirlerinin temas süresi ve sıcaklığın fonksiyonu olduğu görülebilir. Bu nedenle, optimize edilen şartlarda çinkoekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun liçi üzerine sıcaklık ve temas süresinin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları (bölüm 4.3.4), sırasıyla yüzeydeki sıvı film difüzyonu, kül difüzyonu ve kimyasal reaksiyonu temsil eden Eşitlik 4.5 - 4.7’de verilen kinetik denklemlere uygulanmak suretiyle kurşun ve çinkonun liç kinetiği ortaya konulmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.5. Kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sıcaklık ve temas süresiyle değişimi [Sıvı/katı: 5; NaOH derişimi: % 15; karıştırma hızı: 300 rpm].

$$k_{sd} \cdot t = X_B \quad (4.5)$$

$$k_{kd} \cdot t = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (4.6)$$

$$k_R \cdot t = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (4.7)$$

Eşitliklerde; X_B , herhangi bir andaki katı reaktanın dönüşüm kesrini, t : temas süresini (dk), k_{sd} , k_{kd} ve k_R ise sırasıyla sıvı film difüzyon kontrollü, kül film difüzyon kontrollü ve kimyasal reaksiyon kontrollü kinetik modeller için birinci merteye reaksiyon hız sabitlerini (dk^{-1}) ifade eder [43].

Şekil 4.6 kurşun için farklı sıcaklıklarda temas süresine bağlı olarak elde edilen liç verimlerinin kinetik denklemlere uygulanmasıyla elde edilen grafikleri, Tablo 4.5 ise grafiklerdeki her bir model için çizilen doğruların denklemlerini, eğimlerinden hesaplanan hız sabitlerini ve modele uygunluğun göstergesi olan regrasyon katsayılarını (R^2) göstermektedir. Regrasyon katsayılarına bağlı olarak, çinko ekstraksiyon atığından kurşunun liç kinetiğinin daha çok katı tanecik yüzeyinde cereyan eden kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu söylenebilir. Sıcaklık artışına bağlı olarak reaksiyon hız sabiti değerlerinin azalması, liç veriminin artan sıcaklıkla azalmasından kaynaklanmaktadır. Kinetik denklemlere ait regrasyon katsayıları incelendiğinde, 0.9'un üzerinde olan regrasyon katsayısı değerlerine bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonla birlikte, kül filmi ve sıvı film difüzyonlarının da etkin olmaya başladığı söylenebilir. Artan sıcaklıklarda kurşun liç verimlerinin düşmesi de bu üç mekanizmanın çözünmede etkin olduğu yorumunu desteklemektedir. Kurşun sülfattan $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ çözeltileri ile kurşunun liç kinetiğinin incelendiği bir çalışmada da, liç mekanizmasının tek bir mekanizmaya bağlı olmadığı ve difüzyon ve kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu rapor edilmiştir [46]. Benzer bir sonuç da Terry ve Monhemiustarafından rapor edilmiştir [47]. Çalışmalarında hemimorfit ve willemittin asidik ortamdaki liçinin sırasıyla difüzyon ve kimyasal kontrollü olduğu belirtilmiştir.

Çinko çözünürlüğünün ise daha çok kül film difüzyonuyla kontrol edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.7, Tablo 4.6). Çinkonun yapı içerisinde kurşuna göre daha düşük miktarlarda olması, muhtemelen kül film difüzyonunun daha baskın olmasına neden olmaktadır. Tablo 4.6'da, en yüksek regrasyon katsayılarının elde edildiği kül film difüzyon eşitliklerinin eğiminden elde edilen kül film difüzyon katsayısı değerleri de verilmiştir. Beklendiği gibi, artan sıcaklıkla kül film difüzyon katsayısı değerleri de artış göstermiştir.

Liç kinetiği ve mekanizmasını açıklamada kinetik modeller ve bu modellerden elde edilen veriler doğrultusunda hesaplanan bazı termodinamik veriler de önemlidir. Bunlardan biri kinetik verilerden elde edilen hız sabiti değerlerine bağlı olarak hesaplanan aktivasyon enerjisidir. Bilindiği üzere reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi en iyi tarif eden eşitlik aşağıda verilen Arrhenius denklemidir.

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (4.8)$$

Eşitlikteki; k; hız sabitini, A; frekans sabitini, E_A ; aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R; ideal gaz sabitini (8.314 kJ/mol.K) ve T; mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

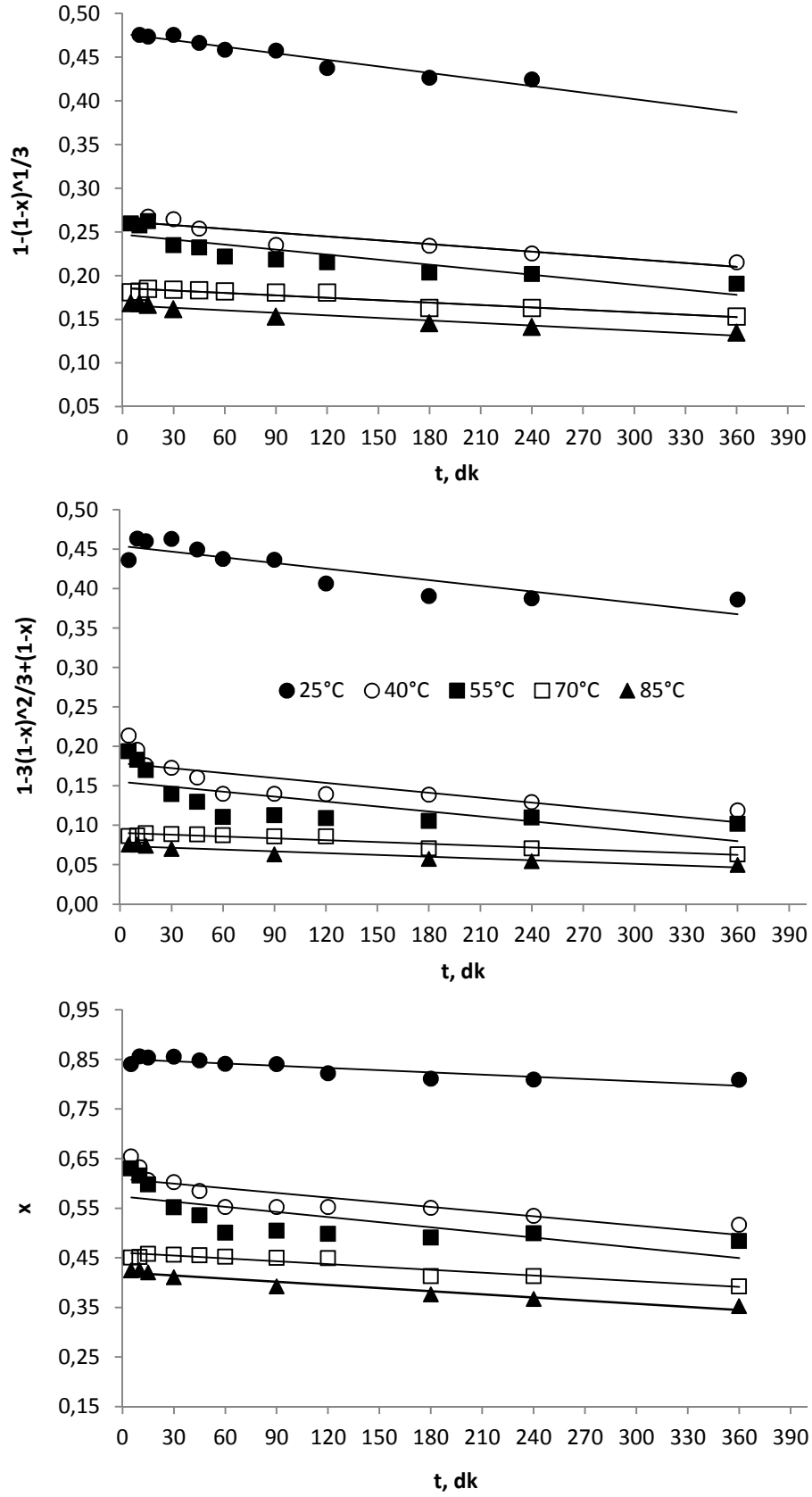
Aktivasyon enerjisi hesaplayabilmek için kinetik eşitliklerden farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabiti değerlerinin 4.8 no'lu eşitlikte kullanılması gerekir. Bunun için de önce 4.8 no'lu eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak lineer bir doğru denklemi elde edilir (Eşitlik 4.9). Daha sonra $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır. Kurşun ve çinko liçi için kinetik verilerden çizilen Arrhenius grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir.

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (4.9)$$

Şekil 4.8'de verilen doğruların eğimlerinden elde edilen aktivasyon enerjileri, kurşun ve çinko için sırasıyla 31.19 ve 22.59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi değerine bağlı olarak heterojen tepkime mekanizmalarının fiziksel ve kimyasal olduğuna karar verilmektedir. Aktivasyon enerjisi şayet 20 kJ/mol'den küçükse mekanizmanın difüzyon kontrollü olduğu, 40 kJ/mol'den daha büyük ise kimyasal kontrollü olduğu söylenmektedir [43]. Çinko ekstraksiyon atığından kurşunun liç edildiği bu çalışmada bulunan aktivasyon enerjisinin, difüzyon kontrollü durum ile kimyasal kontrollü durum arasında olması, liçte yine karışık mekanizmaların etkin olmasının bir sonucu olduğunu düşündürmektedir. Çinko liçine ait aktivasyon enerjisinin difüzyon kontrollü durum için belirtilen 20 kJ/mol değerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum daha çok difüzyon kontrollü mekanizmanın baskın olduğunu desteklemektedir. Çinko ferritten çinko çözünmesinin incelendiği bir çalışmada da aktivasyon enerjisinin 22 ile 26 kJ/mol arasında olduğu ve nispeten düşük olan bu aktivasyon enerjisinin liçin difüzyon kontrolü olduğunun göstergesi olduğu beyan edilmiştir [9].

Literatürde heterojen tepkime kinetiği yaklaşımları kullanılarak pek çok liç kinetiğinin incelendiği görülmektedir. Bu çalışmalardan birinde, çinko cevherinden çinkonun H_2SO_4 ile liçi incelenmiş ve aktivasyon enerjisinin 4-17 kJ/mol arasında olduğu buna göre de liç kinetiğinin difüzyon kontrollü olduğu belirtilmiştir [51]. Abdel-Aal'da düşük tenörlü çinko silikattan çinkonun liçinde, mekanizmanın kül tabakası boyunca olan difüzyonla kontrol edildiğini ve aktivasyon enerjisinin 13.4 kJ/mol olduğunu ifade etmiştir [48]. Kalsine edilmiş çinko silikatın asidik liç kinetiğinin incelendiği bir çalışmada da, liç kinetiğinin kimyasal kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 59.5 kJ/mol seviyesinde olduğu Souza vd.

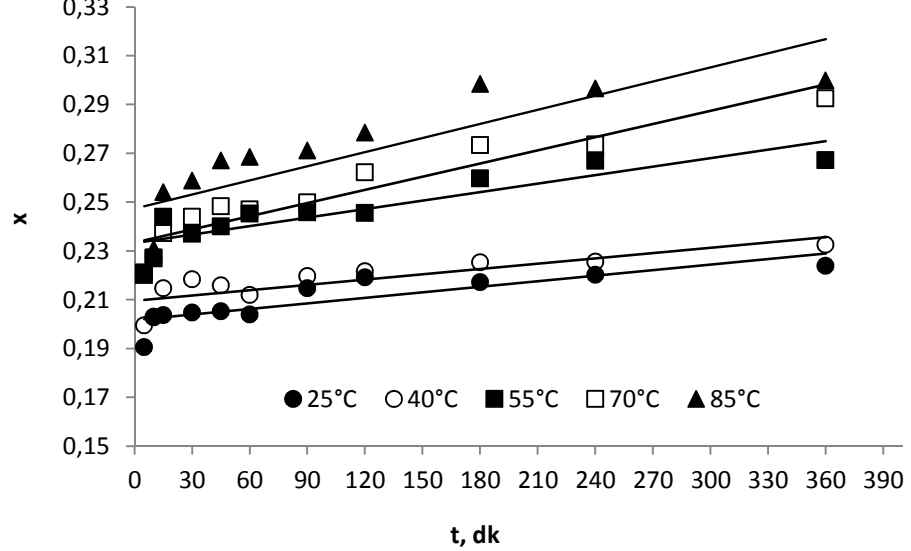
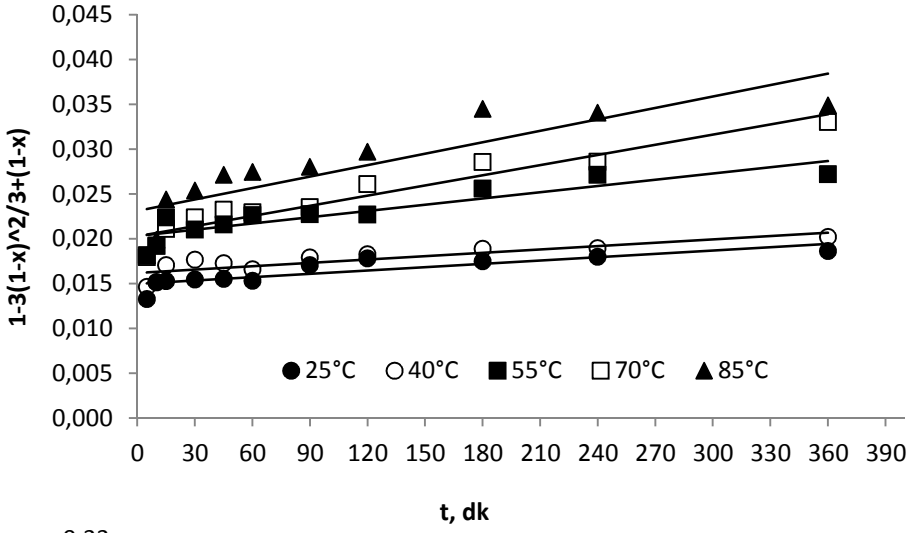
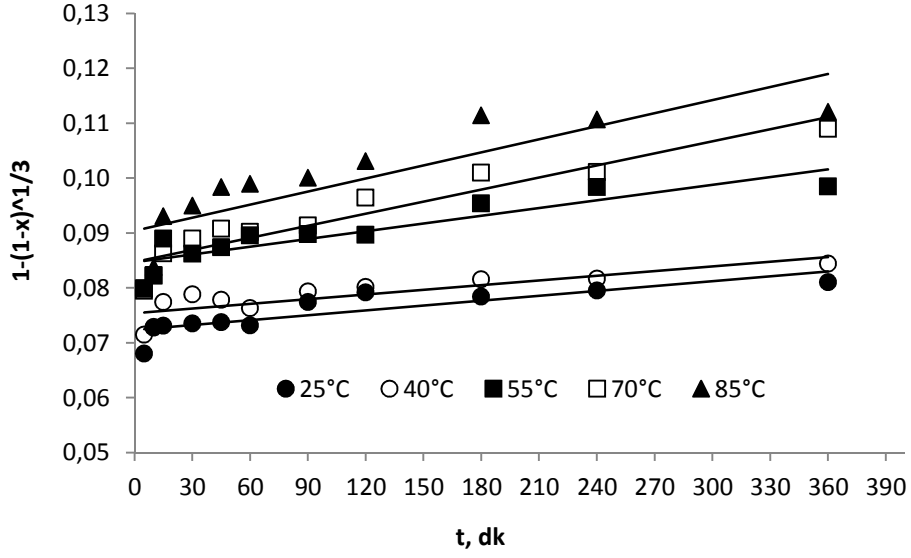
tarafından rapor edilmiştir [49]. Bazik ortam liç kinetiği ile ilgili yapılan bir çalışmada da yine çinko silikat çözünürlüğünün kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ve aktivasyon enerjisinin 67.8 kJ/mol olduğu belirtilmiştir [50]. Bu sonuçlara göre; konsantrelerin liç kinetiğinin daha çok kimyasal reaksiyon kontrollü, safsızlığı yüksek olan bir başka değişle düşük tenörlü minerallerin ise çözünme kinetiklerinin daha çok difüzyon kontrollü yürüdüğu söylenebilir.



Şekil 4.6. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun liçine ait kinetik model grafikleri

Tablo4.5. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun liçine ait kinetik model eşitlikleri

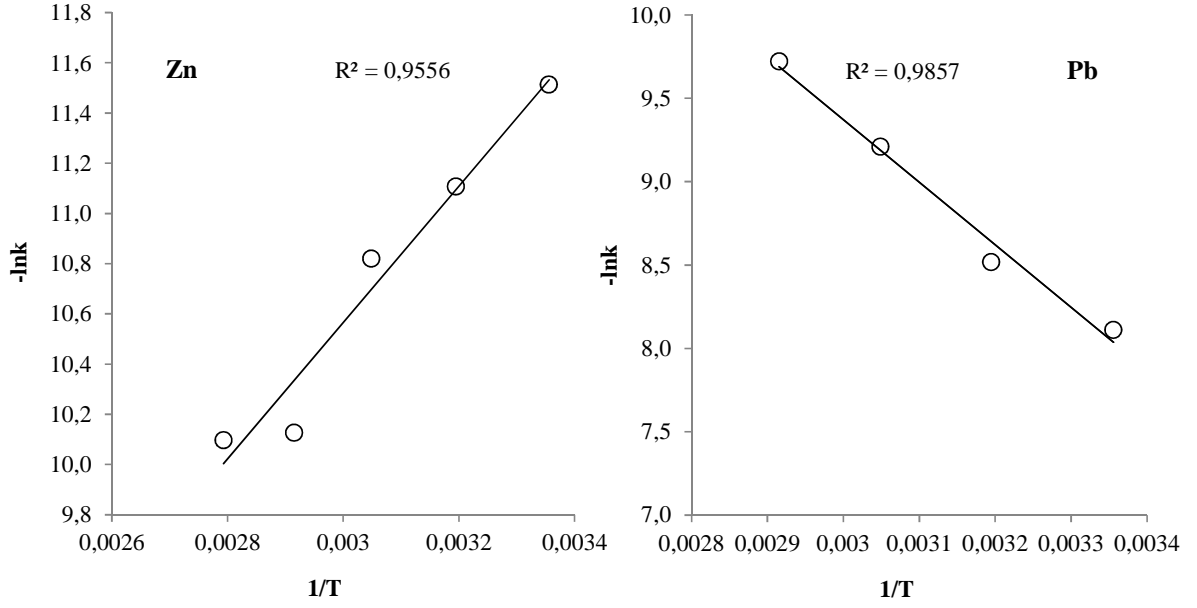
Pb	Sıcaklık, °C	DeneySEL Denklem	k_R (dk ⁻¹)	R ²
$1-(1-x)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal reaksiyon	25	$y = -0,0003x + 0,4769$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,9295
	40	$y = -0,0002x + 0,2619$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9692
	55	$y = -0,0001x + 0,2471$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,9538
	70	$y = 6E-05x + 0,0872$	$6 \cdot 10^{-5}$	0,9788
	85	$y = -1E-05x + 0,1662$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,9449
$1-3(1-x)^{2/3}+(1-x) \rightarrow t$ Kül filmi difüzyonu	25	$y = -0,0002x + 0,454$	-	0,7860
	40	$y = -0,0002x + 0,1786$	-	0,6268
	55	$y = 4E-05x + 0,020$	-	0,9270
	70	$y = 3E-05x + 0,021$	-	0,9830
	85	$y = -8E-05x + 0,0736$	-	0,9341
$X \rightarrow t$ Sıvı filmi difüzyonu	25	$y = -0,0001x + 0,8507$	-	0,7982
	40	$y = -0,0003x + 0,6091$	-	0,6747
	55	$y = -0,0003x + 0,5732$	-	0,5189
	70	$y = -0,0002x + 0,46$	-	0,9016
	85	$y = -0,0002x + 0,4204$	-	0,9493



Şekil 4.7. Çinko ekstraksiyon atığından çinko liçine ait kinetik model grafikleri

Tablo4.6. Çinko ekstraksiyon atığından çinko liçine ait kinetik model eşitlikleri

Zn	Sıcaklık, °C	Deneysel Denklem	k_{kd} (dk ⁻¹)	R ²
$1-(1-x)^{1/3} \rightarrow t$ Kimyasal reaksiyon	25	$y = 3E-05x + 0,0723$	-	0,7279
	40	$y = 3E-05x + 0,0754$	-	0,7093
	55	$y = 5E-05x + 0,0847$	-	0,7938
	70	$y = 7E-05x + 0,0847$	-	0,8976
	85	$y = 8E-05x + 0,0904$	-	0,7103
$1-3(1-x)^{2/3}+(1-x) \rightarrow t$ Kül filmi difüzyonu	25	$y = 1E-05x + 0,0149$	1.10^{-5}	0,8440
	40	$y = 1,5E-05x + 0,0162$	$1.5.10^{-5}$	0,9293
	55	$y = 2E-05x + 0,0203$	2.10^{-5}	0,9117
	70	$y = 4E-05x + 0,0202$	4.10^{-5}	0,9193
	85	$y = 4,12E-05x + 0,0231$	$4.12.10^{-5}$	0,9234
$X \rightarrow t$ Sıvı filmi difüzyonu	25	$y = 8E-05x + 0,2017$	-	0,7250
	40	$y = 7E-05x + 0,2095$	-	0,7056
	55	$y = 0,0001x + 0,2332$	-	0,7898
	70	$y = 0,0002x + 0,2334$	-	0,8921
	85	$y = 0,0002x + 0,2474$	-	0,7019



Şekil 4.8. Çinko ekstraksiyon artığından kurşun ve çinko liçine ait Arrhenius grafikleri

4.3.6. Tekrarlanabilirlik sonuçları

NaOH ile çinko ekstraksiyon artığından optimize edilen şartlarda kurşun ve çinkonun çözünmesinin tekrarlanabilirliğini ortaya koymak amacıyla, aynı şartlara haiz 10 örnekle eş zamanlı paralel deneyler yapıldı. Tablo 4.7 bu deneylere ait sonuçları göstermektedir. Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi optimize edilen şartlar ve bu şartlara bağlı olarak elde edilen çözünme değerleri son derece bir birine yakındır. Özellikle yüksek çözünürlük oranına sahip kurşunda RSD değerlerinin 1.11 olması tekrarlanabilirliğin son derece yüksek olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar çinko ekstraksiyonu için de elde edilmiştir.

Tablo4.7. Çinko ekstraksiyon artığından optimize edilen şartlarda NaOH liçiyle kurşun ve çinko çözünmesinin tekrarlanabilirliği

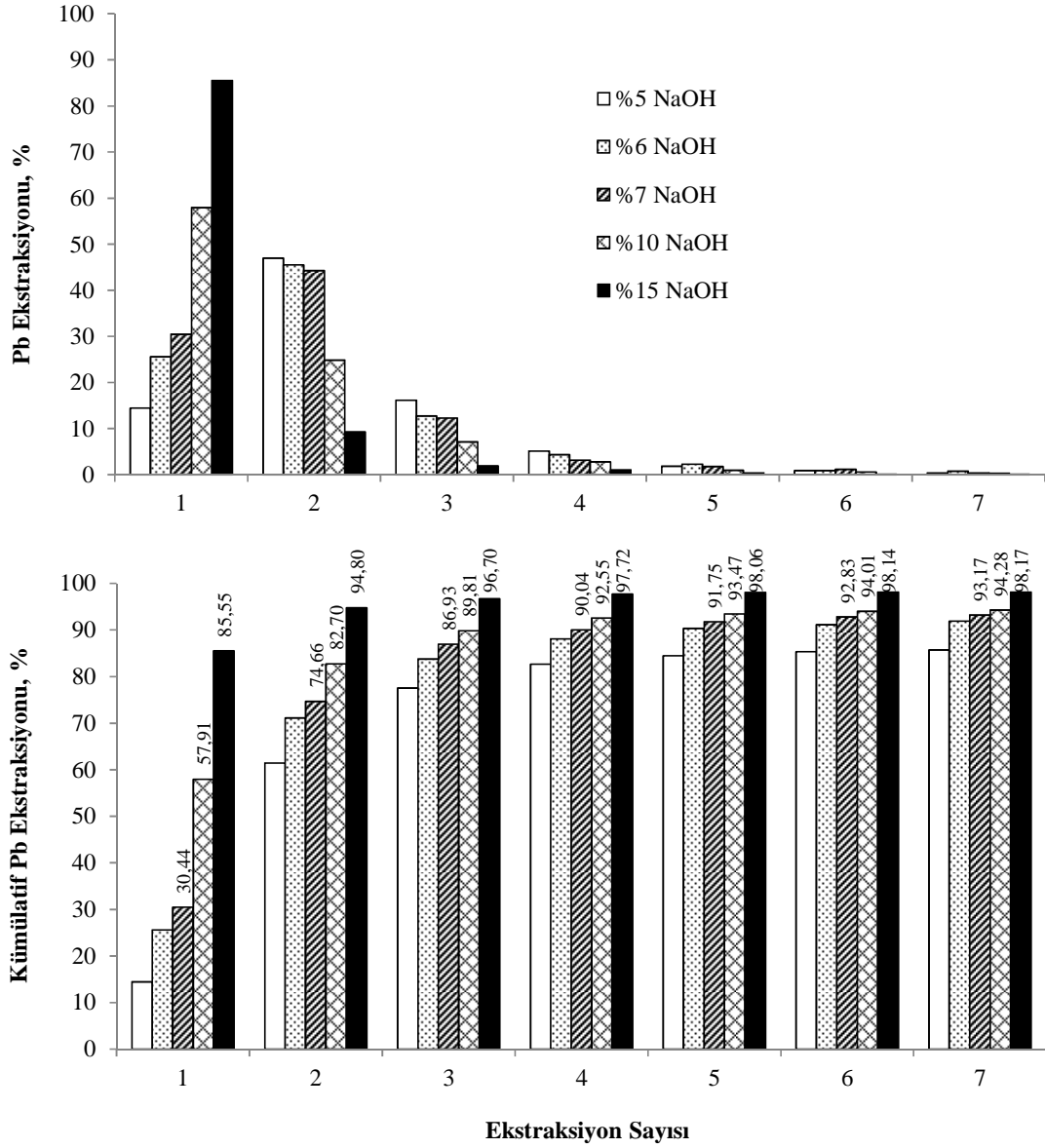
Deney Sayısı	% Pb Liç	% Zn Liç
1	83,16	21,96
2	85,12	21,97
3	85,55	21,96
4	84,11	21,96
5	86,62	21,56
6	85,39	21,38
7	85,27	20,80
8	85,73	21,13
9	84,79	20,07
10	84,60	19,84
Ortalama Değer	85,03	21,26
Standart Sapma	0,95	0,80
RSD	1,11	3,75

4.3.7. Çinko ekstraksiyon atığından kurşun ve çinkonun NaOH ile ardışık liçi

Optimize edilmeye çalışılan atmosferik basınç liç denemelerinde, çinko ekstraksiyon atığı içerisindeki kurşun ve çinkonun maksimum oranda kazanıldığı şartlar; NaOH derişimi: 15 g/l, temas süresi: 30 dk, karıştırma hızı: 300 rpm, liç uygulamalarındaki yaygın kullanımı nedeniyle sıvı/katı oranı: 5 olarak belirlenmiştir. Optimize edilen şartlarda kurşun ve çinko sırasıyla % 85.55 ve % 26.63 oranında liç edilebilmektedir. Araştırmaya konu olan atığın ekonomik değerinin olmadığı dikkate alındığında proses için değişken maliyetin en önemli kaleminin NaOH miktarı olduğu söylenebilir. Tek aşamalı liç ile elde edilen verimler incelendiğinde, özellikle çinko ekstraksiyonunun düşük kaldığı görülmektedir. Atıktan kazanılması amaçlanan her iki metalin liç verimlerini artırmak ve belki NaOH sarfiyatını düşürebilmek amacıyla atık, % 5-15 arasında değişen farklı konsantrasyonlardaki NaOH çözeltileriyle optimize edilen temas süresi, karıştırma hızı ve sıvı/katı oranı sabit tutulmak kaydıyla ardışık liç tabii tutuldu. Bu amaçla; sıvı/katı oranı 5 olacak şekilde 20 g atık alınarak

her seferinde içerisinde istenilen derişimde NaOH bulunan yeni bir çözeltiyle 30 dk karıştırıldı. Her 30 dakikalık temas süresi sonunda sıvı-katı ayırımı yapıldıktan sonra kalan atık tekrar yeni bir NaOH çözeltisiyle birleştirildi ve karıştırıldı. Bu şekilde yürütülen ardışık liç işlemleri 7 defa tekrarlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.

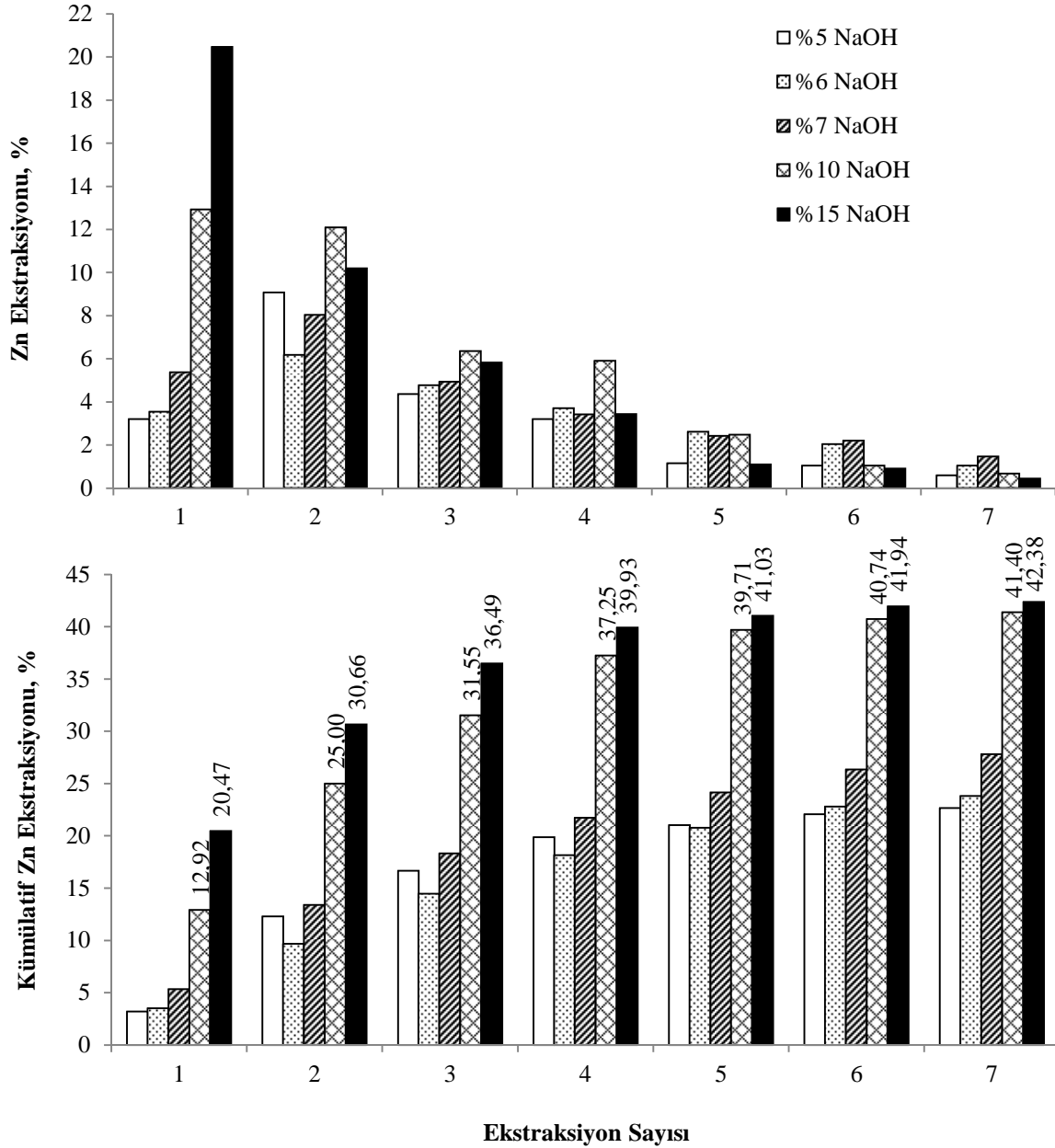
Şekillerde ardışık liçle atıktan her bir liç basamağında çözünen kurşun ve çinko yüzdesinin ve kümülatif kurşun ve çinko çözünürlüğünün ekstraksiyon sayısına ve NaOH derişimine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekil 4.9'dan da görüldüğü gibi kurşunun çok önemli bir kısmı ilk üç liç işlemi sonunda çözünebilmiştir. Çözünürlükler ilk aşamada artan NaOH derişimine bağlı olarak da daha yüksek oranda gerçekleşmiş, ancak ilerleyen basamaklarda düşmüştür. Bu davranış NaOH derişiminin toplam kurşun çözünürlüğüne bağlı olarak değerlendirilmesini gerektirdiğinden, artan ekstraksiyon sayısına bağlı olarak çözünen kurşunun toplam miktarı da hesaplanarak grafiğe alınmıştır. Şekil 4.9'daki kümülatif değerler dikkate alındığında, en tatminkar ekstraksiyon verimlerinin % 7, % 10 ve % 15 NaOH derişimlerindeki ortamlarda elde edildiği ve artan ekstraksiyon sayısına bağlı olarak da kurşun liç verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Ancak, bu artışların % 15 NaOH derişimine sahip ortamlarda üçüncü, % 7 ve % 10 NaOH derişimine sahip ortamlarda ise beşinci ekstraksiyondan sonra pek fazla değişmediği ve kurşunun her bir ortamda sırasıyla yaklaşık % 97, % 92 ve % 93.5 gibi önemli bir kısmının çözüldüğü tespit edilmiştir. Her bir ortam için harcanan NaOH miktarları, % 7 ve % 10 NaOH derişimleri için uygulanacak beş ekstraksiyonda sırasıyla 35 ve 50 g, % 15 NaOH derişimi için ise üç ekstraksiyonda 45 gramdır. Ekstraksiyon verimleri dikkate alınarak, her bir derişim için birim miktar kurşun başına harcanan NaOH miktarları için bir hesap yapıldığında; % 7, % 10 ve % 15 NaOH derişimleri için sırasıyla 0.38; 0.535 ve 0.464 g-NaOH/g-Pb değerleri elde edilir. Görüldüğü gibi birim gram kurşun ekstraksiyonu için % 7 NaOH derişimi çok daha uygun görünmektedir. Uygulanan ekstraksiyon sayısına bağlı olarak ardışık liç işlemi için varılan optimum nokta anlamlı görünmesine rağmen, 15 gram NaOH ile tek basamaklı bir liç işlemiyle elde edilen % 85.55'lik kurşun ekstraksiyonu için aynı sistematikte bir hesap yapıldığında, birim gram kurşun ekstraksiyonu için gerekli olan NaOH miktarının 0.175 g olduğu görülür. Bu nedenle atıktan arzu edilen metallerin kazanımı için en uygun liç işlemin tek basamaklı liç işlemi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9. Çinko ekstraksiyon atığından kurşunun ardışık liç işlemiyle kazanımı [Sıvı/katı: 5; karıştırma hızı: 300 rpm; temas süresi: 30 dk; sıcaklık:25°C].

Çinko çözünürlüğünün tek basamaklı liçteki davranışına benzer bir davranış gösterdiği ve çözünürlüklerin en fazla % 42'ler seviyesinde kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.10). Artan ekstraksiyon sayısına bağlı olarak çözümlerin kurşundakine benzer bir eğilim gösterdiği ve ekstraksiyon verimlerinin % 10 ve % 15 NaOH derişimlerinde üçüncü ekstraksiyondan itibaren oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Beşinci ekstraksiyondan itibaren çinko çözümlerinin hemen hemen fazla değişmediği ve incelenen şartlarda maksimum çözünürlüklerin % 40'lar seviyesinde kaldığı tespit edilmiştir.

Her iki metalin amfoterik özellikleri dikkate alındığında, kazanım için NaOH liçinin en uygun liç reaktifi olduğu söylenebilir. Ancak, elde edilen ekstraksiyon verimleri işlemin kurşunun atıktan tatminkar seviyede kazanılmasına olanak verdiğini, buna rağmen çinkonun atık bünyesindeki ferrit yapıları franklinit kristal yapısının çinko kazanımını muhtemelen zorlaştırdığı bir defa daha söylenebilir.



Şekil 4.10. Çinko ekstraksiyon atığından çinkonun ardışık liç işlemiyle kazanımı [Sıvı/katı: 5; karıştırma hızı: 300 rpm; temas süresi: 30 dk; sıcaklık:25°C].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çinko ekstraksiyon atığı döner filtre kekinden NaOH 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 ($PbSO_4$), çinkonun ise manyetik özelliklere sahip spinel yapılı franklinit ($ZnFe_2O_4$) kristal yapılarında bulunduğu tespit edilmiştir.
2. Atığın içermiş olduğu manyetik özelliğe sahip frankliniti ayırmak için uygulanan manyetik ayırmanın (zenginleştirme) tatminkar sonuçlar vermediği yani, atığın kurşun ve çinko içerikli farklı fraksiyonlara ayrılmasında manyetik ayırmanın yeterli olmadığı belirlenmiştir.
3. NaOH liçiyle çinko ekstraksiyon atığı içerisinde bulunan kurşun ve çinkonun önemli miktarlarda çözünerek çözelti ortamına geçtiği tespit edilmiştir. Uygulanan liç işlemi sonucunda;
 - a. Ekstraksiyon verimlerinin önemli oranda NaOH derişimine bağlı olduğu belirlenmiştir. NaOH derişimi artışına bağlı olarak kurşun ekstraksiyon verimleri bir değere kadar artmakta (%15'e kadar), daha sonra ise muhtemelen çözelti viskozitesinin artması nedeniyle de önemli oranlarda azalış göstermektedir. Çinko ekstraksiyon verimleri ise artan NaOH derişimine bağlı olarak kısmen artsa da çözünme oranları düşük kalmaktadır. Her iki metal için en tatminkar ekstraksiyon %15 NaOH derişimine sahip ortamlarda gerçekleşmektedir.
 - b. Farklı temas sürelerinde gerçekleştirilen liç çalışmaları, 30 dakikalık temas süresinin yeterli olduğunu göstermiştir. Artan temas sürelerinin metal hidrolizini artırdığı ve çözünen kurşunun kısmen çökmesine neden olduğunu göstermiştir.
 - c. Etkin bir temas sağlamak amacıyla farklı hızlarda karıştırılan ortamlarda maksimum metal ekstraksiyonları için 300 rpm karıştırma hızının en uygun karıştırma hızı olduğu tespit edilmiştir.
 - d. Sıvı/katı oranının değişimine bağlı olarak metal ekstraksiyon verimlerinin fazla değişmediği tespit edilmiştir. Sıvı/katı oranındaki artış aşırı NaOH tüketimine neden olduğundan gerçek hidrometalurjik uygulamalarda olduğu gibi 5'in en uygun sıvı/katı oranı olduğu belirlenmiştir.
 - e. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç çalışmalarıyla, sıcaklığın arttırılmasıyla kurşun ekstraksiyon veriminin bir miktar azaldığı, çinkonun ise kısmen arttığı tespit edilmiştir.

- f. Kurşun liç mekanizmasının, heterojen tepkime kinetiği azalan çekirdek modeline göre katı tanecik yüzeyinde cereyan eden kimyasal reaksiyonla, çinko liçinin ise katı tanecik yüzeyindeki safsızlıkları içeren ve kül tabakası olarak adlandırılan tabakadan olan difüzyonla kontrol edildiği tespit edilmiştir. Kurşun ve çinkonun liçine ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 31.19 ve 22.59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- g. Maksimum ekstraksiyon verimlerinin elde edilmiş olduğu optimum şartların; % 15 (w/v) NaOH derişimi, 30 dk temas süresi, 300 rpm karıştırma hızı ve 25°C sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlarda kurşun ve çinko ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla % 85.55 ve % 26.63 olduğu belirlenmiştir. Optimize edilen parametrelerin uygunluğu tekrarlanabilirlik testleriyle de incelenmiş ve yapılan 10 paralel deneyin rölatif standart sapmasının kurşun için % 1.11, çinko için ise % 3.75 olduğu bulunmuştur. Bu sonuç tekrarlanabilirliğin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.
- h. Daha düşük NaOH sarfiyatıyla maksimum ekstraksiyon verimleri elde edebilmek amacıyla farklı NaOH derişimine sahip çözeltilerle yapılan ardışık liç işlemleri sonucunda, söz konusu atıktan kurşun ve çinkonun ekstraksiyonu için tek kademeli % 15 (w/v) NaOH derişiminin en uygun derişim olduğu belirlenmiştir.

Atık içerisinde amfoter özellikteki iki metali kazanmak için uygulanan selektif NaOH liçi ile, kurşun ve çinko içeriği yüksek olan bir çözelti elde edilebilmektedir. Elde edilen sonuçlar, özellikle kurşunun oldukça yüksek oranda çözünerek çözelti ortamına geçtiğini göstermektedir. Bu durum, kurşunun çözeltilen kazanılmasının da avantajlı olacağı anlamına gelmektedir. Tam geri kazanımın sağlanabilmesi için de uygun metotlarla kurşun ve çinkonun çözeltilen kazanılma şartlarının belirlenmesi gerekir. Bu amaçla planlanmış olan bir proje kapsamında çözeltilen kurşun ve çinkonun karbonat ve sülfür çöktürmesiyle kazanım şartları da araştırılmaktadır.

6. KAYNAKLAR

[1]Jha, M. K., Kumar, V., Singh R. J.,2001. Rewiev of hydrometallurgical recovery of zinc from indutrial wastes, *Elsevier*, 1-22. 2001.

[2]Addemir, O., Açma, E., Arslan, C.,1995.*Çinko*, Sistem Yayıncılık, İstanbul.

- [3] 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.
- [4] Youcai, Z., Stanforth, R., 2000a. Extraction of Zinc from Zinc Ferrites by Fusion with Caustic Soda, *Minerals Engineering*, 13(13), 1417-1421.
- [5] Özverdi, A., Erdem, M., 2010. Environmental Risk Assessment and Stabilization/Solidification of Zinc Extraction Residue, I. Environmental Risk Assessment, *Hydrometallurgy*, 100, 103–109.
- [6] Altundoğan, H.S., et. al., 1998. Tr. J. Of Engineering and Environmental Science, 22, 167-177.
- [7] Rabah, M.A., 1998. Combined hydro-pyrometallurgical method for the recovery of high lead/tin/bronze alloy from industrial scrap, *Hydrometallurgy*, 47, 281-295.
- [8] Turan, M.D., Altundogan, H.S., Tumen, F., 2004. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue, *Hydrometallurgy*, 75, 169–176.
- [9] Xia, D.K., Pickles, C.A., 1999a. Kinetics of zinc ferrite leaching in caustic media in the deceleratory period, *Minerals Engineering*, 12, 693-700.
- [10] Xia, D.K., Pickles, C.A., 1999b. Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38, 175-186.
- [11] Xia, D.K., Pickles, C.A., 2000. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust, *Minerals Engineering*, 13, 79-94.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Abdel Basir, S.M., Rabah, M.A., 1999. Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag, *Hydrometallurgy*, 53, 31-44.
- [15] Altundoğan, H. S., Borazlı, M., Turan, M. D., Tümen, F., 2002. Çinko ekstraksiyon artığından nitrik asit liçii ile çinko ve kurşunun kazanılması, V. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, *Bildiri Özetleri Kitabı*, ÇADP09, Ankara.
- [16] 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.
- [17] Zeydabadi, B. A., Mowla, D., Shariat, M. H., Kalajahi, J.F., 1997. Zinc recovery from blast furnace flue dust, *Hydrometallurgy*, 47, 113-125.

- [18]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.
- [19]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.
- [20]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.
- [21]Kul, M.,Topkaya, Y., 2008.Recovery of germanium and other valuable metals from zinc plant residues, *Hydrometallurgy*, 92, 87–94.
- [22]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.
- [23]Raghavan, R.,Mohan, 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.
- [24]Raghavan, R., Mohan, 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.
- [25]Andrews, D., Raychaudhuri, A., Frias, C., 2000.Environmentally sound technologies for recycling secondary lead,*Journal of Power Sources*,88, 124-129.
- [26]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.
- [27]Kahraman, F., 1980. Çinkur Filtre Kekinin Değerlendirilmesi (Remediation of Çinkur Leach Residue), Aegean University, İzmir, Turkey. (in Turkish).
- [28]Leclerc, O., Lavigne, B., Chiaroni, D., Desurvire, E., 2002. All-Optical Regeneration: Principles and WDM Implementation, *Optical Fiber Telecommunications IV-A (Fourth Edition)*,732-783.
- [29]Schwartz, L.D.,Etsell, T.H., 1998.The cementation of lead from ammoniacal ammonium sulphate solution, *Hydrometallurgy*, 47, 273-279.
- [30]Ruşen A., 2007. Recovery of zinc and lead from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical techniques, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [31]**D.P.T.**, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı (2001-2006), Yayın No:2858, Ankara, 2001.
- [32]**Ullmanns Encyclopaedie der Technischen Chemie**, 1983. Verlag Chemie, Bd.24, Weinheim.
- [33]**İ.M.İ.B.**, 1998. Türkiye Kurşun Envanteri (Edt: A.Ekrem Yüce), İMİB Yayınları, İstanbul.
- [34]**Dennis, W.H., Çev:Tulgar, H.E.**, 1987. Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [35]**Zhao, Y., Stanforth, R.**, 2000. Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn–Pb ores, *Hydrometallurgy*, 56, 237-249.
- [36]**Sonmez, M.S., Kumar, R.V.**, 2009a. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂, *Hydrometallurgy*, 95, 53-60ç
- [37]**Sonmez, 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.
- [38]**Ailiang, C., Zhao, Z.W. Jia, X., Long, S., Huo, G., Chen, X.**, 2009. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore, *Hydrometallurgy*, 97, 228-232.
- [39]**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.
- [40]**Langova, S., Lesko, J., Matysek, D.**, 2009. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, 95, 179-182.
- [41]**Langova, S., Matysek, D.**, 2010. Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation, *Hydrometallurgy*, 101, 171-173.
- [42]**Jackson, E.**, 1986. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, 45-163, Ellis Horwood Limited, New York.
- [43]**Levenspiel, O.**, 1972. Experimental search for a simple rate equation to describe deactivating porous catalyst particles, 25, 265-272.
- [44]**Kirk-Othmer**, 1992. Encyclopedia of Chemical Technology, 10, 381-411, Interscience Publishers, John Wiley, New York.
- [45]**Açma, E., Oktaybaş, C., Sönmez, Ş.**, 2001. Petrol endüstrisinde kullanılan hidro işlem katalizör atıklardan metalik değerlerin geri kazanılması, YTÜD, Araştırma Makalesi, 2002-3.
- [46]**Sinadinovic, D., Kamberovic. Z., Sutic, A.**, 1997. *Hydrometallurgy*, 47, 137-147.

- [47]**Terry, B., Monhemius, A.J.**, 1983. Acid dissolution of willemite ($(\text{Zn,Mn})_2\text{SiO}_4$) and hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$), *Metallurgical Transactions B—Process Metallurgy*, 14 (3), 335–346.
- [48]**Abdel-Aal, E.A.**, 2000. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore, *Hydrometallurgy*, 55, 247–254.
- [49]**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.
- [50]**Santos, E., Quaino, P., Schmickler, W.**, 2010, *Electrochimica Acta*, 55, 4346-4352.
- [51]**Bodas, M.G.**, 1996. Hydrometallurgy, Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand, 40 (1–2), 37–49.
- [52]**Doğan, Z., Karayazıcı, F.**, 1984. *Mining Magazine*, 98-103.
- [53]**Knobler, R., R., et al.**, 1973. The New Zinc Electrolysis and Residue Treatment Plant of the National Zinc Company, *Erzmetall*, 32 (3), 109-158.
- [54]**Kerby, R., C.**, 1982. Impurity Effects on Zinc Electrowinning, paper presented at International Conference on the Application of Polarization Measurements in the Control of metal Deposition, held at the University of Victoria, British Columbia, Canada.
- [55]**Pawlek, F.**, 1983. Walter de Gruyter, *Metallhüttenkunde*, Berlin.

ÖZ GEÇMİŞ

1983 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2003 yılında girmiş olduğum Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden 2007 yılında mezun oldum. 2009 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimime başladım. Halen Sakarya İl Çevre ve Orman Müdürlüğünde Çevre mühendisi olarak çalışmaktayım.

Mustafa YURTEN