

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKOLU ATIKLARIN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLERLE KAZANILMASI

Suat CENGİÇ

FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. M. Nezihi SARİDEDE

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ.....	3
ÇİZELGE LİSTESİ	5
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
1 GİRİŞ	1
2 ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1 Çinko.....	3
2.1.1 Çinko Mineralleri	3
2.2 Çinko Rezervleri.....	3
2.2.1 Türkiye'deki Mevcut Durum	3
2.2.2 Dünya'daki Mevcut Durum	4
2.3 Dünya'da Yıllık Çinko Üretimi	5
3. PİROMETALURJİK ÇİNKO ÜRETİMİ	6
3.1 Retort Prosesi ile Pirometalurjik Çinko Üretimi	6
3.1.1 Yatay Retortta Redüksiyon	7
3.1.2 Dikey Retortta Redüksiyon	8
3.2 Şaft Fırınında Çinko Üretim.....	9
3.3 Ham Çinkonun Saflaştırılması	10
4. HİDROMETALURJİK ÇİNKO ÜRETİMİ.....	13
4.1 Elektrolitik Proses.....	13
4.2 Çinko Basınç Liçi Prosesi	14
4.3 İki Aşamalı Çinko Basınç Liçi Prosesi.....	16
5. ÇİNKO ÜRETİMİNDE GERİ KAZANIMIN ÖNEMİ	17
6. ÇİNKOLU ATIKLAR	19
6.1 Farklı Ensütrilerde Ortaya Çıkan Atıklar.....	19
6.2 Çinko Kaplama Tesisi Atıkları.....	19
6.3 Nötr Çözümleme Atıkları	21
7. ÇİNKOLU ATIKLARIN GERİ KAZANILMASI	22
7.1 Pirometalurjik Yöntemler	23
7.1.1 Waelz Fırını Prosesi.....	23
7.1.2 İnmetco Direct Redüksiyon Prosesi.....	23
7.1.3 ZTT Ferrolime Prosesi.....	24
7.1.4 Laclade Steel Prosesi	24

7.1.5	Mischigan Tech. Soğuk Bağlı Pelet Prosesi	24
7.1.6	Alev Reaktörü.....	24
7.2	Hidrometalurjik Yöntemler	24
7.2.1	Sülfürik Asit Liç Prosesi	25
7.2.2	Klor Esaslı Prosesler.....	26
7.2.3	Amonyakla Liç Prosesi	27
7.2.4	Kostik Soda Liç Prosesi	28
7.3	Flotasyon Yöntemi.....	29
7.4	Konsantre Sülfürik Asitte Pişirme+Hidrometalurjik Demir Çöktürme Yöntemi .	29
7.5	Politermik Pişirme Yöntemi.....	30
7.6	Çinkolu Liç Çözeltilisinden Demirin Temizlenmesi	30
7.6.1	Hidroksit Yöntemi	31
7.6.2	Geothit Yöntemi	31
7.6.3	Hematit Yöntemi	32
7.6.4	Nötr Liç Çözeltilisinin Temizlenmesi.....	32
7.6.4.1	Kimyasal Çöktürme	33
7.6.4.2	Elektrokimyasal Çöktürme ve İyon Değişimi.....	33
7.6.4.3	Çinko Tozu ile Sementasyon.....	33
7.7	Çinko Elektrolizi	36
7.8	Çinkonun Geri Kazanılması ile ilgili Yapılmış Bazı Çalışmalar	37
7.9	Pirometalurjik ve Hidrometalurjik Yöntemin Karşılaştırılması.....	39
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
8.1	Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	40
8.2	Deneyin Yapılışı.....	43
9.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	46
9.1	Katı Sıvı Oranının Çinko Liç Verimine Etkisi.....	46
9.2	Molaritenin Çinko Liç Verimine Etkisi	47
9.3	Sürenin Çinko Liç Verimine Etkisi	48
9.4	Sıcaklığın Çinko Liç Verimine Etkisi.....	49
9.5	Sürenin pH'a Etkisi	51
9.6	Çözeltiliye Geçen Bakırın İncelenmesi	52
9.6.1	Sürenin Bakırın Çözünmesine Etkisi.....	52
9.6.2	Sıcaklığın Bakırın Çözünmesine Etkisi	53
9.7	Liç Sonucunda Elde Edilen Çinko Numunesinin Temizlenmesi	53
10.	GENEL SONUÇLAR.....	55
	KAYNAKLAR.....	56
	EKLER.....	58
Ek 1	Çinko Geri Kazanımı İçin Yapılan Deneyler.....	58
Ek 2	Bakır Geri Kazanımı İçin Yapılan Deneyler.....	60
	ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Dünya çinko rezervleri	4
Şekil 3.1 Çeşitli çinko üretim proseslerinin yıllara göre toplam dağılımı	6
Şekil 3.2 Yatay retort'un şematik diyagramı.....	7
Şekil 3.3 Dikey retort'un şematik diyagramı	8
Şekil 3.4 Çinko kurşun şaft fırını.....	10
Şekil 3.5 New Jersey prosesinde kullanılan çinko saflaştırma tesisi.....	11
Şekil 4.1 Elektrolitik çinko üretimi.....	14
Şekil 5.1 Çinko hurdalarının kullanımdaki payları.....	17
Şekil 7.1 Empüritelerin atomize çinko tozu ile sementasyonunda termodinamik ilişkiler.....	34
Şekil 7.2 Çinko partikülleri etrafında empüritelerin sementasyonunun şematik gösterimi	34
Şekil 7.3 Semente olan metalik empüriteler ile çözünen çinkonun karışım potansiyelleri arasındaki ilişki	35
Şekil 8.1 Baca tozunun X-ışınları difraksiyon fotometresi.....	41
Şekil 8.2 Numunelerin kurutulmasında kullanılan etüv.....	42
Şekil 8.3 Liç işlemlerinde kullanılan su banyosu	42
Şekil 8.4 Analiz işlemlerinde kullanılan atomik absorpsiyon cihazı.....	43
Şekil 8.5 Deneysel çalışma akım şeması.....	44
Şekil 9.1 H ₂ SO ₄ kullanılarak oda sıcaklığında 30 dk liç işleminde çinko liç verimin katı-sıvı oranına bağlı olarak değişimi	47
Şekil 9.2 HCl, HNO ₃ ile yapılan Liç çalışmaları sonucu verimin molariteye göre değişimi ..	48
Şekil 9.3 HCl, HNO ₃ ile yapılan liç işlemleri sonucu sürenin liç verimine etkisi.....	49
Şekil 9.4 H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ ile 30dk'da yapılan liç deneylerinde sıcaklığın verime etkisi ..	50
Şekil 9.5 Sürenin pH'a etkisi.....	51
Şekil 9.6 H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ ile oda sıcaklığında yapılan liç işlemleri sonucu sürenin bakır çözünmesine etkisi	52
Şekil 9.7 H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ ile yapılan 30 dakikalık liç işlemleri sonucu sıcaklığın bakır çözünmesine etkisi	53

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Türkiye Çinko-Kurşun rezervlerinin dünya'daki yeri.....	4
Çizelge 2.2 Çinko rezerv ve baz rezervleri bakımından önemli bazı ülkeler	5
Çizelge 2.3 Kıtalara göre 1995-98 yılları arası çinko cevher ve metali üretimi	6
Çizelge 5.1 Çinko içeren ürünlerin tipik geri dönüşüm süreleri	18
Çizelge 6.1 Galvaniz atıklarının yeniden kazanımı.....	20
Çizelge 7.1 Çinko redüksiyon elektrolizinden önce safsızlıkların kabul edilebilir konsantrasyon değerleri	32
Çizelge 8.1 Deneylerde kullanılan baca tozunun kimyasal bileşimi	40
Çizelge 8.2 Liç işlemlerinde kullanılan asitlerin özellikleri	40
Çizelge 8.3 Baca tozu numunesi elek analiz sonuçları.....	43
Çizelge 9.1 Sementasyon işleminde kullanılan numuneler ve işlemin sonuçları.....	54

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin seçiminde ve hazırlanmasında değerli bilgi ve önerileriyle çalışmalarına yön veren saygıdeğer hocam Yrd.Doç.Dr. Muhlis N. SARIDEDE'ye teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana yardımlarını ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Ahmet EKERİM'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin literatür ve analizlerin hazırlanması aşamasında bana yardımcı olan sayın hocam Yard.Doç.Dr. Binnaz HAZAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Arş.Gör.Met.Y.Müh Mustafa BOYRAZLI, Arş.Gör.Met.Y.Müh Y. EMRE BENKLİ ve sevgili arkadaşım Met.Müh. Burak BİROL'a ayrıca teşekkür ederim.

Analizler esnasında her zaman yardımcı olan Sayın Kim.Tek. Şevki ŞAHİN'e ve analizler esnasında ihtiyacım olan gerekli malzemeyi sağlamada her zaman yardımcı olan Sayın Öğr.Gör. Basri DEMİRYÜREK'e teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca beni destekleyen sevgili aileme de sonsuz teşekkürler sunarım.

Mayıs 2007

Mad. Müh. Suat CENGİÇ

ÖZET

Günümüzde çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Çinko metaline olan bu ilgi, birincil çinko kaynaklarının tükenmesi ve çinko içeren ürünlerin üretim prosesleri sürecinde ortaya çıkan çevreye zararlı toz, curuf ve kül gibi ikincil atıkların yeniden değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Dünyadaki çinko üretiminin yaklaşık %30'u ikincil kaynaklardan (pirinç, döküm hurdası, uçucu toz, galvanizleme atıkları ve çinko levhalar) elde edilmektedir.

Bu çalışmada, pirinç üretimi yapan bir firmadan temin edilen baca tozundaki çinkonun hidrometalurjik yöntemle geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak geri kazanımın ilk aşaması olan liç işlemine çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiş ve çinko liç verimini en optimum seviyede gerçekleştirecek koşullar tespit edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 kullanılarak 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde ve 25, 50 ve 75 °C'lik sıcaklıklarda liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri sonucu elde edilen çözeltilerin kimyasal analizlerinden hareketle süre, sıcaklık, katı/sıvı oranı, asit türü ve çözelti pH'ı gibi parametrelerin çinko liç verimine ve bakır çözünürlüğüne etkileri tespit edilmiştir.

Deneyisel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, en yüksek çinko liç veriminin HNO_3 kullanıldığında elde edildiği bulunmuştur. En yüksek çinko liç verimi %90 olarak elde edilmiştir. Değişken parametreler değerlendirildiğinde optimum liç koşulları; 1M'lık HCl çözeltisi, 1/20 katı/sıvı oranı 50°C sıcaklık ve 60 dakikalık liç süresi olarak belirlenmiştir.

Pirinç baca tozunun bakır içeriği yüksek olduğundan çözeltiliye geçen bakır miktarları da belirlenmiştir. Bakırın çözeltiliye geçmesinde en yüksek değerin HCl kullanıldığında ortaya çıktığı görülmüştür.

Liç deneylerini takiben elde edilen çözeltinin temizlenmesine yönelik sementasyon çalışmaları da yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Pirinç baca tozu, çinko geri kazanımı, liç, sementasyon

ABSTRACT

At present zinc is the most consumed metal after steel, aluminum and copper. Primary zinc sources are reducing because of the increasing interest to zinc. This situation necessitates the recovery of zinc from secondary hazardous zinc residues (i.e., dross, flue dust, ash) generated during production processes of zinc including products. About 30% of world zinc production is produced from secondary sources like brass, die casting scrap, flue dust, galvanizing residues and zinc sheet.

In this study, recovery of zinc from flue dust by hydrometallurgical process is aimed by using brass flue dust supplied from a brass manufacturer. The effects of different parameters of leaching process, which is the first step of recovery, have been analyzed and the optimum leaching conditions are determined.

In the experimental part of the study, leaching processes were carried out by using H_2SO_4 , HCl and HNO_3 at different temperatures (25, 50 and 75 °C) and in different time (15, 30, 60, 90 and 120 minutes). The effects of time, temperature, solid/liquid ratio, acid type and pH on the zinc leaching efficiency and the solution rate of copper were determined.

Results of the experiments showed that highest zinc leaching performance was obtained by HNO_3 . The maximum zinc leaching efficiency was %90. And the optimum leaching conditions determined are 50°C temperature, 60 minutes of leaching time, 1/20 solid liquid ratio by using HCl .

Because of the high amount of copper in the buffer solution, the copper percentages of the solutions were examined. And the highest copper solution rate was obtained by using HCl .

After the leaching experiments, cementation experiments were done to purify the buffer solution.

Keywords: Zinc flue dust, zinc recovery, leaching, cementation.

1. GİRİŞ

Gün geçtikçe zengin, saf ya da en azından kolay işlenebilen cevherlerin azalması, fakir ve genellikle kompleks, ayrımı güç olan cevher yataklarının işlenmesini zorunlu kılmıştır. Bunun yanı sıra teknolojik gelişmelere paralel olarak yüksek safiyette metal talebini karşılamak amacıyla metalurjik işlemlerde zorluk çıkartan ilave masraflara neden olan cevherlerden genel karmaşıklığın giderilmesi için, cevher hazırlama tekniğine önem verilmiştir (Arslanbaş, 1978).

Günümüzde çinko; alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride temel girdisi ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan vardır: Galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımları. Galvanizleme çinkonun miktar olarak en çok kullanıldığı alandır.

Çinko kullanımı günümüzde hayatımızın birçok alanına girmiş ve günlük yaşamımızda vazgeçilmez bir hal almıştır. Ancak üretimde oluşan atıklar göz ardı edilmemeli, insana ve çevreye saygılı bir üretim yapılması amaçlanmalıdır (Özdemir ve Çalışkan, 2003).

Çinko metali birincil ve ikincil çinko olarak iki farklı yöntemle üretilmektedir. Birincil çinkonun kaynağı cevherdir, ikincil çinkonun kaynağı ise galvaniz atığı, pres döküm atıkları, köpük veya çinko külü, çinko oksit tozu, kimyasal atıklar, alaşım tozları, çinko kırıntıları ve diğer hurda çinko malzeme atıklarıdır.

Çinko, çinko tabaka kaplanmış çelik artıkları, kaplama artıkları yarı metal döküm ve çeliğin geri dönüşümünde elde edilir. Çinko ayrıca otomobil, lastik, ev eşyaları, elektronik eşyalar gibi kullanım ömrü biten malzemelerden de geri kazanılır.

Çinko tamamen hiçbir fiziksel ve kimyasal özelliğini kaybetmeden geri dönüştürülebilir. Geri dönüşüme müsait çinkonun %80'i güncel olarak geri dönüşüme uğrayabilir.

Çinko rnleri çok uzun ömürlü olması nedeniyle, bazı durumlarda devamlılık yüzlerce yıllık bir zamanı alabilir. Geçmişte üretilen çinkonun çoğu şu an kullanımdadır ve gelecek nesillere güvenli ve kararlı bir şekilde kalacaktır (zdemir ve alışkan, 2003).

Çinkonun artıklardan tekrar kazanılmasına olan ilgi gittikçe artmaktadır. Genellikle artıkların tekrar kazanılmasında hidrometalurjik ve/veya pirometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada her iki yönteme de değinilmiştir ancak çinko oranı yüksek bir atık olan pirinç baca tozunun hidrometalurjik yöntemlerle kazanılması deneysel olarak çalışılmıştır.

2. ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Çinko

Çinko kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde alüminyum ve bakırdan sonra gelen en önemli üç metalden birisidir. Bu üç metal başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin arttırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko ayrıca, çinko plakaların yapımında, çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayinde de kullanım alanı bulmaktadır [1].

2.1.1 Çinko Mineralleri

Çinko, yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sıradadır. En çok kullanılan cevheri [sfalerit](#) (ZnS) olup %40-50 çinko ve yaklaşık %10 [demir](#) içerir. Çinkonun ayrıştırıldığı diğer mineraller [smitsonit](#) (çinko karbonat), [hemimorfit](#) (çinko silikat) ve [franklinit](#) ((Fe, Mn, Zn)(Fe, Mn)₂O₄) dir [2].

2.2 Çinko Rezervleri

2.2.1 Türkiye'deki Mevcut Durum

Ülkemizde bakır-çinko-kurşun üretimi özel ve kamu sektörünce yapılmakta özellikle kamu bakır madenciliği değişik kurumlarca yürütülmektedir. Bu sektörde de gerekli rezerv geliştirme çalışmaları ile teknolojik yatırımların yapılmaması nedeniyle işletilebilir rezervler tükenmek üzeredir. Ayrıca birçok işletme ekonomik tenörün altında çalışmaktadır [3].

Türkiye kurşun-çinko oluşumlarının şu anda gerek kamu gerekse özel kuruluşlara ait bölümünün toplam rezervi metal çinko olarak 5,149,600 ton olup bunun 1,258,228 tonluk bölümü görünür, 1,232,390 tonluk bölümü muhtemel ve 2,658,982 tonluk bölümü ise mümkün rezervdir. Şu anda herhangi bir kurum tarafından işletilmeyen oluşumların toplam rezervi ise 321,738 ton metal çinko olup bunun 47,460 tonu görünür rezervdir.

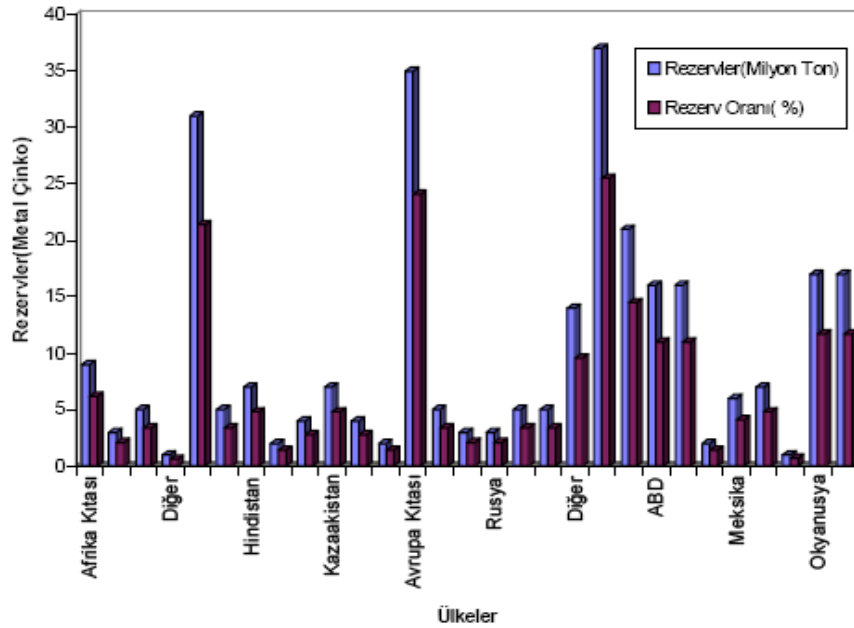
Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından saptanan Türkiye işletilen ve işletilmeyen Zn oluşumları incelendiğinde bu türdeki yatakların toplam miktarı 70 milyon ton (% 2,9 Zn içerikli) civarında bulunmaktadır. Çinko rezervlerindeki en önemli yeri % 35'lik pay ile Rize Çayeli-Madenköy almaktadır. Türkiye çinko-kurşun rezervlerinin dünya'daki yeri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Türkiye Çinko-Kurşun Rezervlerinin Dünya'daki Yeri [1].

Metal	Dünya Rezervi		Türkiye Rezervi		Türkiye Payı (%)	
	Görünür	Toplam	Görünür	Toplam	Görünür	Toplam
Zn	169.000	300.000	1.274	4.956	0,8	1,7
Pb	95.000	135.000	491	958	0,5	0,7
Cd	555	975	4,5	10,7	0,8	1,1

2.2.2 Dünya'daki Mevcut Durum

1984 yılı dünya çinko baz rezervleri 290 milyon ton metal çinko civarındadır. 1984-1993 yılları arasında 108.7 milyon ton civarında yeni rezervler bulunmuştur. Aynı yıllar arasında 68.7 milyon ton üretim yapılmış olup, 1994 yılı çinko baz rezervleri 330 milyon ton metal çinko civarındadır. Şu anda Dünya'da bilinen çinko kaynakları 1.8 milyar ton civarında olup, ekonomik olmayan kaynaklarda dikkate alındığında bu miktar 4.4 milyar tona kadar çıkmaktadır. Şekil 2.1'de dünya çinko rezervleri verilmiştir. Çizelge 2.2'de ise çinko rezerv ve baz rezervleri bakımından önemli bazı ülkeler görülmektedir.



Şekil 2.1 Dünya Çinko Rezervleri [1].

Çizelge 2.2 Çinko Rezerv ve Baz Rezervleri Bakımından Önemli Bazı Ülkeler [1].

Ülkeler	Rezervler (* 1000 ton)	Baz Rezervler (* 1000 ton)
A.B.D.	16.000	50.000
Avustralya	17.000	65.000
Kanada	21.000	56.000
Çin	5.000	9.000
Meksika	6.000	8.000
Peru	7.000	12.000
Diğer Ülkeler	77.000	130.000
Dünya Toplamı	140.000	330.000

2.3 Dünya’da Yıllık Çinko Üretimi

Dünya’da mevcut çinko ocaklarının hemen hemen hepsi yeraltı işletmesi olarak çalışmaktadır. Buna neden olarak mevcut çinko yataklarının açık işletmeye elverişli derinliklerde olmayışı gösterilmektedir.

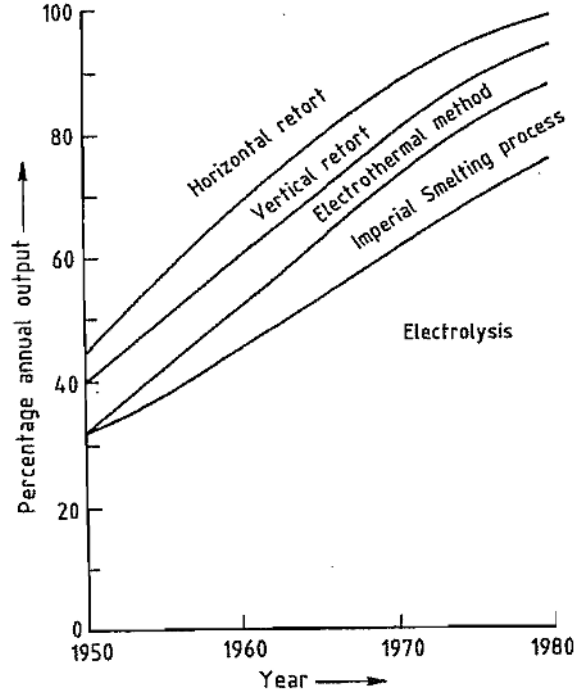
Çizelge 2.3’te 1995-1998 yılları arasında çinko metali ve çinko cevheri üretim miktarları kıtalara göre yer almaktadır.

Çizelge 2. 3 Kıtalar Göre 1995-98 Yılları Arası Çinko Cevher ve Metali Üretimi [1].

Kıtalar	1995		1996		1997		1998	
	cevher	metal	cevher	metal	cevher	metal	cevher	metal
Avrupa	970	2617	898	2681	937	2687	879	2682
Afrika	234	126	232	131	209	140	253	141
Amerika	3197	1695	3366	1700	3335	1700	3371	1742
Asya	1699	2599	1792	2626	1892	2967	1925	3114
Okyanusya	882	322	1008	327	972	307	1013	311
Toplam	6982	7359	7296	7465	7345	7801	7441	7990

3. PİROMETALURJİK ÇİNKO ÜRETİMİ

Çinko üretimi için bir elektrolitik ve dört pirometalurjik olmak üzere beş endüstriyel proses bulunmaktadır. Yıllar içerisindeki karşılaştırmalı önemi Şekil 3.1’de verilmektedir. 1950’lerde yatay retort prosesi en önemli çinko üretim yöntemi olmasına ve o zamanlar toplam çinko üretim kapasitesinin %50’sini kapsamasına rağmen, bugün pratik önemini yitirmiştir (Habashi, 1997, Habashi, 2005).



Şekil 3.1 Çeşitli çinko üretim proseslerinin yıllara ve toplam üretime göre dağılımı (Habashi, 1997).

3.1 Retort Prosesi ile Pirometalurjik Çinko Üretimi

Kavurma işlemiyle üretilen çinko oksit, (3.1)’de gösterilen reaksiyona göre karbonla redüklenmektedir;

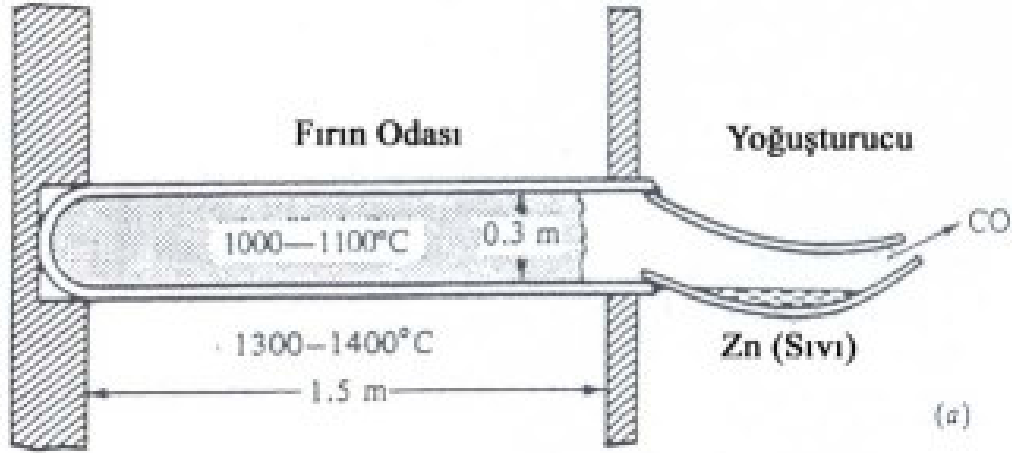


Reaksiyon o kadar endotermiktir ki, 1 kg. çinko üretmek için 5.4 MJ ısı gerekmektedir. Reaksiyon yaklaşık 1100 °C’de başlar ve 1300 °C’de tamamlanır. Çinko 920 °C’lik ergime sıcaklığı nedeniyle buhar olarak elde edilmektedir. Retort prosesiyle çinko üretimi yalnızca oksidin redüksiyonu değil, aynı zamanda da çinko buharının sıvı hale getirilmesini de içerir.

Bu proseste en dikkat edilmesi gereken kısım tekrar oksidasyondan kaçınılması ve çinko buharının yakma gazlarıyla karşılaşmasını engellemektir. Bu yüzden redüksiyon ya dıştan ısıtmalı potalarda (retort) ya da elektro termal metotla yapılmalıdır. Yatay retort kesitleri, dairesel veya elips şeklinde kullanılabilir veya sürekli çalışan dikey retort kesitleri dikdörtgen olarak kullanılmaktadır. Fırın potalarının kalitesi proses için büyük öneme sahiptir (Habashi, 1997).

3.1.1 Yatay Retortta Redüksiyon

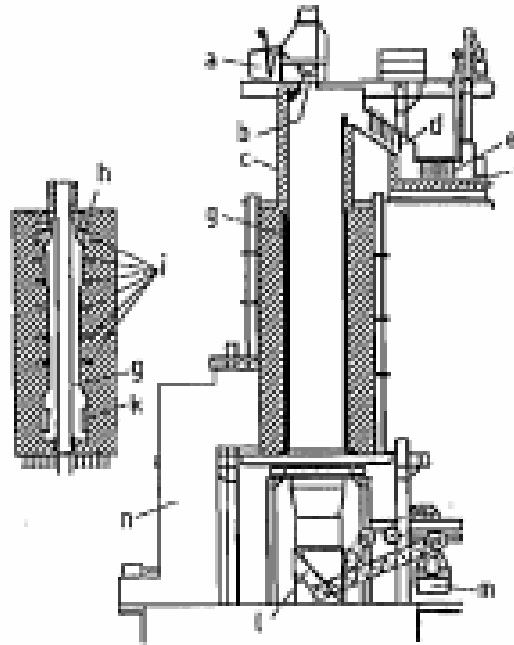
Retortlar, şekil olarak, fırındaki kurulumları ve çinko buharının sıvı olarak yoğunlaştırıldığı alıcının montajına göre değişik çeşitleri bulunmaktadır. Sacdan yapılan takılıp sökülebilir cihazlar, toz halinde kaçan çinkoyu toplamak için kullanılmaktadır. Yatay retort fırınına bir örnek Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Retort fırınlarında, rejeneratör ve reküperatörler kullanılarak sıcak atık gazlar ile yakma havası ve bazen yakıt gazı ön ısıtılır. Bu proses, her ne kadar mekanik hale getirilmeye çalışılırsa çalışılısın retort şarj ve deşarj işlemlerinin yavaşlığı ve düşük verim gibi problemler aşılamamıştır. Yatay retort, artık endüstriyel olarak kullanılmamaktadır (Rosenqvist, 1983).



Şekil 3.2 Yatay Retort'un Şematik Diyagramı (Rosenqvist, 1983)

3.1.2 Dikey Retortta Redüksiyon

Yatay retort prosesinin düşük verimliliği ve fazla iş gücü gerektirmesi nedeniyle daha gelişmiş olan prosesler araştırılmaya başlanmıştır. Yatay retort prosesinin şarjın aşağıya doğru gidip çinko buharının yukarıya doğru çıkmasının uyumsuzluğundan dolayı dikey retort prosesi daha uygun olmaktadır. Çinko redüksiyon fırınları bundan dolayı belirli problemler giderildikten sonra dikey retortlu olarak yapılmaktadır. Bu sistem New Jersey prosesi olarak bilinmektedir. Fırın Şekil 3.3’de gösterilmektedir. Bu fırın 13,5m yüksekliğinde, 1,83m uzunluğunda ve 0,3m genişliğinde silisyum karbürden üretilmiş bir retorta sahiptir (Habashi, 1997).



Şekil 3.3 Dikey Retort'un Şematik Diyagramı: a) Şarj Sepeti, b) Koni, c) Kurşun Toplayıcı, d) Eğimli Kanal, e) Yoğunlaştırıcı, f) Döküm Alma Deliği, g) Retort, h) Yakıt Gazı Girişi, i) Hava Girişleri, k) Atık Gaz Çıkış Açıklıkları, l) Kül Uzaklaştırma Ekipmanı, m) Kül Sepeti, n) Reküperatör (Habashi, 1997).

Retort dışarıdan ısıtma sistemine sahiptir 1,5 metreden başlayıp 8 metreye kadar 1250-1300°C'ye çıkabilmektedir. Üretici gaz ısıtma odalarına yukarıdan beslenir ve atık gazlar tabandan dışarıya verilir. Reaksiyon havası fırın yanlarından boylu boyumca üflenir. Fırının ısıtılan kısımlarının üzerinde 4 metrelik ısıtılmayan bir bölüm vardır. Burası oluşan kurşunun toplanıp yoğunlaştırıldığı yerdir. Orijinal dizaynı da 850°C'de çıkan gaz karışımı bir levha soğutucuda 500°C'ye kadar soğutulur ve çinko yoğunlaştırılarak toplanır. Levha soğutucular yerine artık sprey soğutucular kullanılmaktadır. Kısmen ergimiş metalin içine dalan grafit bir disk yaklaşık 400rpm'de dönerek metali atomize eder. Böylece retort'tan çıkan atık gazlar bir

metal sisinin içinden geçer. Metal, 500°C'de bir dış soğutucu içerisinde toplanır. Buda posa oluşumunu engeller ve oluşan çinko tozunun çinko ürününün %3'üne kadar düşmesini sağlar (Habashi, 1997).

%60-70 Kalsine ve %30-40 kömür içeren şarj maddesi briket halinde oluşturulur ve kok fırınında koklaştırılır. Koklaşmış briketler retortun tepesinden beslenir. Briketlerden çinkonun ekstraksiyonu sonrası, retortun tabanından alınır. Çinko içeren gazlar retortun tepesinden alınır, bir yoğunlaştırıcıda 500 °C'ye soğutulurak çinko toplanır. Üretilen atık gazlar yaklaşık %85 CO içerirler, temizlenerek üretici gaz akımına geri dönüştürülürler. Dikey retortlu fırınlar yatay retortlu fırınlardan daha etkilidirler. Ayrıca yüksek kapasite, yüksek çinko saflığı, daha uzun ömürlü retort fırınları ve hepsinin üzerinde daha düşük iş gücü ve işlem gibi avantajları bulunmaktadır (Habashi, 1997, Rosenqvist, 1983).

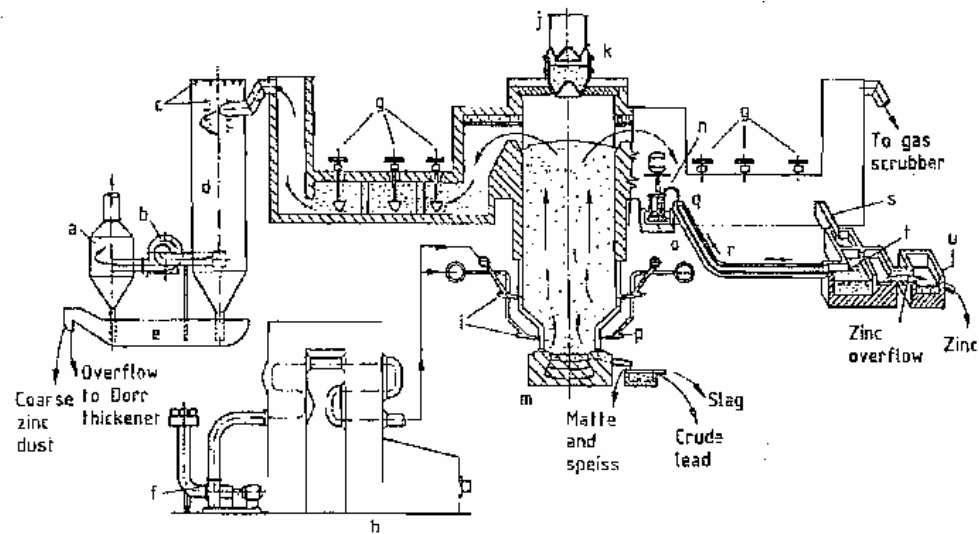
3.2 Şaft Fırınında Çinko Üretimi

Şaft fırınında redüksiyon için gereken ısı, C'nun CO₂ ve CO'ya oksidasyonu ile elde edilir. Şaft fırınında kullanılan reaksiyon şartları ile oluşan çinko buharı çinko okside fırındaki CO₂ ile tekrar oksitlenebilir. Reaksiyon dengesi üzerine yapılan ayrıntılı araştırmalar sonucunda bu dengeye ulaşılabilmekte ve tekrar oksitlenme oluşmamaktadır.

Normal shaft fırını çalışmalarında en iyi ısı kullanımı ters akış prensibi ile şarj malzemesini ısıtmaktır. Fırınlar, kısmen uzun ve çıkış gaz sıcaklığı 200°C civarındadır. Boudouard dengesine bağlı olarak bu fırın gazının daha yüksek CO₂ içermesiyle sonuçlanır. Çinko shaft fırınında 1000°C'lik gaz sıcaklıkları gerekmektedir. Soğuk şarj maddeleri ile fırın gaz çıkış sıcaklığını düşürmemek için kok 800°C'nin üzerine ısıtılır ve kalsine de sıcak sinter olarak eklenir.

Şaft fırını ısını reaksiyon bölgesindeki kokun yanmasıyla elde eder. Bu da fırın gazında yüksek miktarda azot oluşmasını ve çinkonun kısmi basıncının düşmesini sağlar. Ayrıca yakma gazı da 700-950°C arasına ön ısıtılarak fırın gazının daha fazla redüklemesini sağlar. CO'ca zengin fırın gazı yoğunlaştırıcıya geçerken soğutulur. Çinkonun ZnO'ya oksitlenmesinden kaçınmak için ufak bir miktar atmosferik oksijen eklenerek sıcaklık düşüşünün önüne geçilebilir. Bu proses basamağı çok dikkatli kontrol edilmelidir. Çinko sprey yoğunlaştırıcıda toplanır. Yatay retort prosesinin aksine kurşun çinko yerine yoğunlaştırıcı sıvı olarak kullanılır. Çinkonun kurşunda çözünmesi aktivitesini yüksek

Çinko ve kurşunun yanında birçok cevher bakırda içerir. Bunun çoğu ya metale redüklenir ya da Pb'de çözünür. %4'ün altındaki Cu içerikleri bazı problemler ortaya çıkarır. Bir kurşun çinko şaft fırınının şematik görünüşü Şekil 3.4'te verilmiştir.

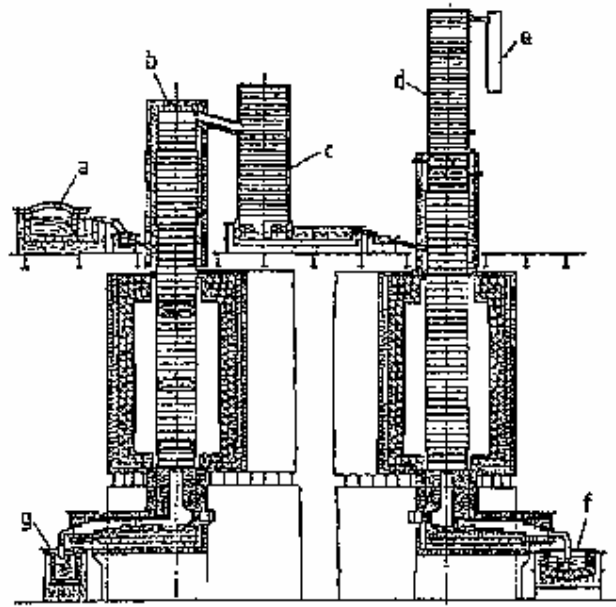


Şekil 3.4 Çinko Kurşun Şaft Fırını: a) Nem tutucu, b) Mekanik yıkayıcı, c) Su Jetleri, d) Gaz temizleme kulesi, e) Çinko tozu gidermek için su kilidi, f) Üfleyici, g) Tahrik üniteleri, h) Hava ön ısıtıcısı, i) Jetler, j) Sıcak kok ve kalsine için besleme ünitesi, k) Koni, l) Fırın, m) Hazne, n) Kurşun pompası, o) Pompa haznesi, p) Su ceket, q) Yoğunlaştırıcı, r) Su soğutmalı oluk, s) Kurşun geri dönüşüm oluğu, t) Ayırıcı duvar, u) Çinko havuzu (Habashi, 1997).

Bilindiği üzere hidrometalurjik proseslerle üretilen Zn'nin saflaştırılmasına gerek yoktur. Ancak pirometalurji ile üretilen ham çinko üretim metoduna ve cevherin kompozisyonuna bağlı olarak, %0,7-3 Pb , %0,2'ye kadar Fe, %0,3'e kadar Cd ve bazen düşük miktarlarda As içerebilir. Basınçlı döküm alaşımlarını elde etmek için kullanılan Zn %99,99-99,995 saflıkta, galvanizleme prosesleri %98,5-99,5 saflıkta olması gerekmektedir. Ticari saflıktaki çinko

tekrar ergitme ve sıvılaştırma veya flakslarla yapılan işlemlerle üretilmemektedir. Bu prosesler yalnızca çinkonun damıtma ile saflaştırılmasında veya çinko tozunun üretiminde kullanılabilir. Pirometalurjik proseslerle üretilen ticari çinkonun saflaştırılması, yüksek sıcaklıkta seramik bağlı SiC elementlerinden yapılan yüksek sıcaklık distilasyon kolonlarında yapılmaktadır (Habashi, 1997).

Saflaştırma prosesi iki basamak şeklinde yürütülmelidir. Şekil 3.5'te New Jersey prosesinin saflaştırma tesisi görülmektedir.



Şekil 3.5 New Jersey prosesini kullanan çinko saflaştırma tesisi a) Ergitme fırını, b) Çinko kolonu, c) Yoğunlaştırıcı, d) Kadmiyum kolonu, e) Kadmiyum deposu, f) Yüksek saflık çinko fırını, g) Yıkanmış çinko fırını (Habashi, 1997).

Ergimiş ham çinko yukarıdan üçüncü distilasyon kolonuna beslenir. Alt kısım yaklaşık 1100°C'ye ısıtılır. Üst kısım, daha düşük uçucu maddeler için tekrar flakslama soğutucusu olarak kullanılır. Böylece Zn ve Cd yoğunlaştırıcıya girer. Çinko ve kadmiyum arasındaki düşük kaynama noktası farkı ve düşük kadmiyum içeriğinden dolayı çok dikkatli bir kısmi saflaştırma yapılmalıdır. Bunun için bir kolon 950°C'ye ısıtılır ve burada Cd yüksek Zn içeriği ile toz olarak toplanır. Şarj maddelerinin kompozisyonuna ve proses kontrolünün kalitesine bağlı olarak üretilen çinko %99,996 saflıkta olup Pb, Cd ve Fe elementlerinin konsantrasyonu %0,001'den düşük olabilmektedir.

Kurşun kolonunda oluşan çinko, Pb, Fe, Cu ve bazen de In ve Ti içerir. Bu çinko sıvılaştırılır kaba çinko ile düşük saflıkta kurşun elde edilir. Kaba çinko prosese geri döndürülür ama kurşun ayrıca işleme geri sokulur pratikte bu düşük saflıktaki kurşun genellikle ergiticiden çıkan ham kurşuna eklenir ve saflaştırılır. Bir ton saflaştırılmış çinko üretimi için 6,5-7,3 GJ enerji gerekmektedir (Habashi, 1997).

4. HİDROMETALURJİK ÇİNKO ÜRETİMİ

Hidrometalurjik çinko üretim yönteminde, çinko oksit karbonla indirgenmek yerine, seyreltik sülfürik asit ile özütlenmekte ve elde edilen çinko sülfat temizlendikten sonra tek bir aşamada yüksek saflıkta metal elde etmek için elektroliz işlemine tabi tutulmaktadır (Habashi, 1986).

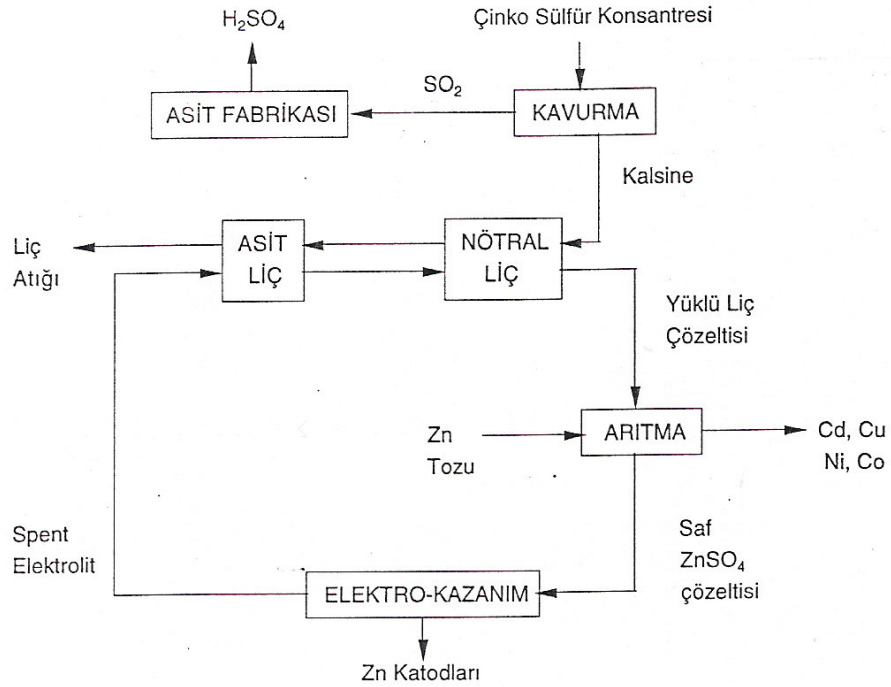
Hidrometalurji, pirometalurji yöntemi ile bazı önemli alanlarda başarı ile rekabet edebilmektedir. Hidrometalurji özellikle kompleks cevherler, konsantreler, izabe ara ürünleri ve matların değerlendirilmesinde aranan bir yöntemdir. Hidrometalurjik yöntemle elde edilen ürünler pirometalurjik yöntemle elde edilen ürünlerden daha temiz olmaktadır.

Hidrometalurji bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duyulmaksızın metallerin elde edilmesine olanak sağlayan tek yöntemdir. Bu sayede önemli bir ekonomi sağlanmaktadır.

Hidrometalurji, klasik pirometalurjik yöntemlerin doğurduğu çevre kirlenmesine çözüm olarak önerilmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için pirometalurjik yöntemlere göre daha az enerji tüketilmekte ve böylece düşük tenörlü cevherlerle de çalışılma olanağı sağlanmaktadır (Habashi, 1986).

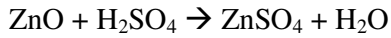
4.1 Elektrolitik Proses

Oldukça saf çinko metali üretiminin mümkün olması nedeniyle diğer proseslere göre cazip hale gelen elektrolitik çinko üretiminin aşamaları şematik olarak Şekil 4.1’de yer almaktadır.



Şekil 4.1 Elektrolitik çinko üretimi (Güresin ve Topkaya 1994).

İlk olarak, çinko sülfür flotasyon konsantresi kavruarak çinko oksit kalsinesi elde edilir. Kavurma sırasında elde edilen kükürtdioksitten sülfürik asit üretilir. Kavurma sonucu elde edilen kalsine liç tesisine gönderilir. Burada, kalsine elektro – kazanım tesisinden gelen ve yaklaşık 50 g/lit Zn ve 150 – 200 g/lit H₂SO₄ içeren harcanmış elektrolit ile liç işlemine tabi tutulur. Liç işlemi genellikle iki aşamalı ters akım prensibine göre gerçekleştirilir. Liç işlemi sırasında çinko (4.1)’de gösterilen reaksiyona göre çözeltilmeye geçer.



Elde edilen yüklü liç çözeltisi 150 – 200 g/lit Zn ve elektroliz öncesi çözeltilerden alınması gereken Cd, Cu, Ni ve CO gibi safsızlıkları içerir. Bu safsızlıklar çözeltilerden çinko tozu ile yapılan sementasyon ile alınır. Arıtma sonucu elde edilen temiz çinko sülfat çözeltisinden elektro kazanım tesisinde çinko metalik olarak kazanılır (Güresin ve Topkaya 1994).

4.2 Çinko Basınç Liçi Prosesi

Oksitleyici çinko basınç liçi prosesi, geleneksel pirometalurjik ve kavurma – liç – elektro kazanım aşamalarını içeren yarı hidrometalurjik proseslere alternatif olarak Kanada’nın Sherritt Gordon firması tarafından 1957 yılından itibaren hem laboratuvar hem de pilot tesis

bazında geliştirilerek endüstriyel uygulamaya geçmiştir.

Tamamen hidrometalurjik olan oksitleyici basınç liçi, çinko sülfür veya çinko – kurşun toplu (bulk) konsantrelerinin otoklavda oksijen basıncı altında, yüksek sıcaklıklarda ve sülfürik asitli çözeltilerde liç işlemine tabi tutularak çözeltide çinko sülfat, artıktaki ise elementer kükürt oluşturma prensibine dayanmaktadır. Elde edilen çinko sülfat çözeltisi geleneksel yöntemlerle safsızlıklarından arındırıldıktan sonra elektro kazanım işlemi ile saf çinko metali elde edilir (Aldı, 2004, Güresin ve Topkaya 1994).

Doğrudan basınç liçi üzerine yapılan ilk çalışmalarda %100 – 44µm tane boyutundaki düşük tenörlü konsantre kullanılarak 2 – 4 saat işlem süresinde %95 – 99 çinko verimi elde edilmiştir. Bu çalışmalarda oksijen kısmi basıncı 7kPa – 420kPa arasında, sıcaklık ise kükürdün erime sıcaklığının (119°C) altında tutulmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda, eriyen kükürdün henüz reaksiyona girmemiş sülfürlü taneciklerin etrafını kaplayarak liç reaksiyonlarını engellediği ve liç verimini düşürdüğü tespit edilmiştir.

Düşük sıcaklıklarda (~110°C) gerçekleştirilen bu işlem 1962 – 1963 yıllarında Cominco firması tarafından Trail’de kurulan pilot tesiste test edilmiştir. Bu testlerde, 6 saatlik sürekli liç işlemi sonucu %96 çinko liç verimi elde edilmiştir. Pilot tesisten elde edilen liç çözeltisi üzerinde yapılan laboratuvar çalışmaları, geleneksel safsızlıklardan arındırma, elektro kazanım işlemlerinin çinkonun metalik olarak bu çözeltilerden kazanılmasında uygun olduğunu göstermiştir.

1970’li yılların başında ise liç işlemi sırasında fazla miktarda konsantre kullanıp erimiş kükürt nedeniyle reaksiyona girememiş konsantreyi kükürttan temizleyerek ve tekrar liç işlemine döndürerek kükürdün erime sıcaklığının üzerinde çalışılabileceği tespit edilmiştir. Fakat, yöntem reaksiyona girmemiş konsantrenin tekrar liç işlemine dönebilmesi için artığın işlenmesini zorunlu kıldığı için prosesin genel olarak esnekliğini olumsuz yönde etkilemiştir (Aldı, 2004, Güresin ve Topkaya 1994).

Reaksiyona girmemiş sülfürlü tanelerin erimiş elementer kükürt tarafından kaplanmasını önlemek için yapılan çalışmalar sonucu en önemli gelişmelerden biri sağlanmış; bazı suda çözünebilen ağaç ya da ağaç kabuğundan elde edilen yüzey – aktif reaktiflerin bu amaç için kullanılabileceği keşfedilmiş ve 150 °C’de, 1 saat içinde hem düşük hem de yüksek tenörlü

konsantrelerden çinkonun en az %96 liç verimiyle kazanılabileceği tespit edilmiştir.

Bu önemli adımdan sonra, liç işlemi, safsızlıkların davranışı, katı – sıvı ayrımı, çözelti safsızlaştırılması ve artık işlenmesi üzerine çalışmalara devam edilmiş ve proses 1981 yılında Cominco firması tarafından Trail’de endüstriyel uygulamaya alınmıştır (Aldı, 2004, Güresin ve Topkaya 1994).

4.3 İki Aşamalı Çinko Basınç Liç Prosesi

Proseste asit kullanımı düzenlenmiş ve asit nötralizasyonu için kullanılan reaktiflerin tüketimi önemli ölçüde azaltılmıştır. İki aşamalı liç prosesini Flin Flon’da Hudson Bay Mining and Smelting çinko rafinerisinde 1993 yılında uygulamaya alınmıştır.

Yeniden öğütülmüş konsantre ve ikinci aşamadan sonra elde edilen liç çözeltisi ilk aşama otoklavına beslenir. Elektro kazanım aşamasından gelen harcanmış elektrolit birinci ve ikinci aşama otoklavlarına bölünerek beslenir. Birinci aşamada çinko liç verimi %75’ten azdır. Yaklaşık 5 g/lit serbest sülfürik asit ve 1 g/lit demir içeren birinci aşama liç çözeltisi demirden arındırılmak üzere işleme tabi tutulur. Asit nötralizasyonu, klorsuz dros, çinko oksit, kalsine, çinko sülfat veya kireç kullanılarak gerçekleştirilir. Elde edilen çinko sülfat çözeltisi konvansiyonel metotlar ile safsızlaştırılır ve daha sonra elektro kazanım ile çinko metal olarak elde edilir.

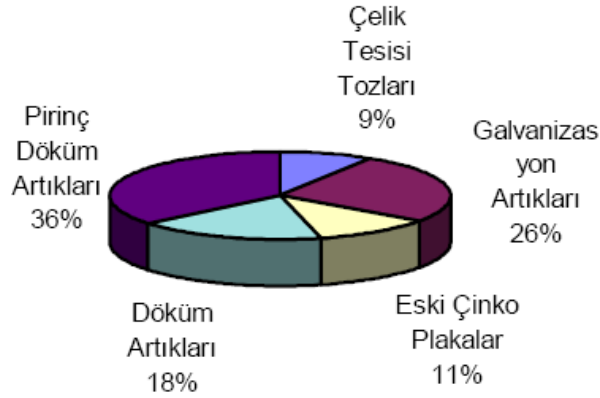
Birinci aşamada elde edilen artık ikinci aşama otoklavında harcanmış elektrolit ile yeniden liç işlemine tabi tutulur. Liç koşulları birinci aşama koşullarına benzer olup asit/çinko oranı daha yüksektir. İki aşama sonucu çinko liç verimi yaklaşık %98’dir.

İkinci aşama liçi artıkları, elementer kükürt konsantresi ve demirli artığı ayırmak üzere flotasyon işlemine tabi tutulur. Elementer kükürt, kükürtlü konsantreyi eritip filtreden geçirerek elde edilir. Flotasyon artıkları ise gömülür (Güresin ve Topkaya 1994).

5. ÇİNKO ÜRETİMİNDE GERİ KAZANIMIN ÖNEMİ

Dünya çinko üretiminde ana girdi, çinko cevheri olmakla beraber hurda çinko girdisi de oldukça önemlidir. Günümüzde zamanla zengin, saf ya da en azından kolay işlenebilen cevherlerin gün geçtikçe azalması çinko hurdalarının değerlendirilmesinin önemini arttırmıştır [1].

Çizelge 5.1’de çinko hurdalarının geri dönüşüm için kullanımlarındaki yüzdeleri görülmektedir. Burada da görüldüğü üzere pirinç döküm atıkları ve galvanizasyon atıkları önemli yer tutmaktadır. Günümüzde çinko cevherinin azalmakta olması ve her sene artan tüketim miktarları geri kazanımı zorunlu kılmaktadır. Ülkemizde ise şu anda bile yeterli üretim sağlanamadığı için İran’dan cevher ithalatı yapılmaktadır ve yapılan araştırmalar sonucu yıllık çinko tüketiminin her yıl %4 oranında artacağını göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı ülkemizde de geri kazanım için gerekli yatırım ve araştırmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil 5.1 Çinko Hurdalarının Kullanımdaki Payları [1].

Çinko kullanım ömrü olarak çok uzun süreli kullanıma sahiptir. Çizelge 5.1’de çinko içeren ürünlerin geri dönüşüm süreleri yer almaktadır.

Çizelge 5.1 Çinko İçeren Ürünlerin Tipik Geri Dönüşüm Süreleri [1].

Ürün	Kullanım Alanı	Geri Dönüş Süresi (Yıl)
Çinko Plaka	Çatı kaplama	100
	Kaplama	200
Pirinç Ürünler	Geniş aralık	10
Özel Dökümler	Otomotiv, bilgisayar, makina-techizat	10-15
Galvanİze edilmiş Plaka ve Şeritler	Otomotiv, çatı kaplama	10-25
Çinko Bileşikleri	Lastiktekerlek	1-25
Fabrikasyon ürünleri	Geniş aralıkta kullanım: endüstri, yol demiryolu	25

6. ÇİNKOLU ATIKLAR

Çinkolu atıklara tüm çinko üretimi yapılan tesislerde, kaplama tesislerinde, çözümlendirme tesislerinde rastlanmaktadır. Aşağıda bu atıklar hakkında bilgi verilmiştir.

6.1 Farklı Endüstrilerde Ortaya Çıkan Çinkolu Atıklar

- Çinko külü: Kuru galvanizlemede ergimiş çinkonun oksidasyonu ile oluşur. (Zn oksit ve metalik halde bulunur.)
- Flaks sıyırması: Yaş galvanizleme prosesinde kullanılan flaks tabakasıdır. (Zn, oksit, klorit, metalik haldedir)
- Galvanizleme atığı: Çinko banyosunun dibinde çöken Zn-Fe alaşımıdır.
- Üfleme atığı: Tüp galvanizlemede yüzey temizleme sırasında oluşur. (Zn, oksit ve metalik haldedir.)
- EAF baca tozları: Zn, oksit ve ferrit bileşimi halindedir.
- Pirinç ve bakır ergitme fırınları tozları
- Yüksek fırın baca tozları
- Liç artığı: Kavrulmuş ZnS konsantrelerinin seyreltik H_2SO_4 ile liçi sırasında ortaya çıkar. (Zn, sülfat ve ferrit halindedir.)
- Temizleme artığı: Liç çözeltisinin Zn tozuyla saflaştırılması sırasında oluşur.
- Beta keki: Çinko prosesinin belli aşamalarda ortaya çıkan artıkları
- Anod çamuru: Birincil çinko üretim tesislerinde oluşur.
- Pota sıyırması: Elektrodepozit Zn metalinin potada ergitilmesiyle oluşur.
- Atık piller
- Kıyılmış otomobil hurdaları
- Suni ipekli kumaş üretiminde ortaya çıkan atık su (Jha vd., 2000)

6.2 Çinko Kaplama Tesisi Atıkları

Tüm galvanizleme prosesleri endüstride atık olarak adlandırılan çinko içerikli malzemeleri veya yan ürünleri meydana getirirler. İlk galvanizleme atığı (curufu) çinkonun galvanizlenmiş çelik ile reaksiyonundan gelir. İkinci olarak ise köpük veya kül olarak bilinen çinkonun galvanizlenme işlemi sırasında oksitlenmesinden gelen atıklar açığa çıkar.

Bu galvanizleme yan ürünlerinin özellikleri tam olarak bilinir ve içerdikleri çinkonun tamamıyla yeniden kazanılması için iyi teknolojiler oluşturulmuştur. Yine de bunlar yüksek

Çinko içerikli ürünler olup tüm galvanizleme ŗirketleri bu açığa çıkan kül ve curuf miktarlarını azaltmaya çalışmaktadır. Çünkü bunların yeniden kazanımı yüksek maliyet gerektirmektedir (zdemir ve alışkan, 2003).

Çizelge 6.1 Galvaniz Atıklarının Yeniden Kazanımı (zdemir ve alışkan, 2003).

Galvaniz Artıkları (prosese giren çinko yüzdesine göre)		
PROSES	YAN ÜRÜNLER	YENİDEN KAZANIM ÜRÜNLERİ
Genel, Tel, Tp	Köpükler	Granüller, İnce küller
Tp	%14-18	inko oksit,
Genel, Tel, Sürekli,	Uçucular	Saflaştırılmış inko
Tp	%14-17	inko oksit, çinko tozu
Sürekli	Curufun alt kısım	çinko oksit,
Sürekli	%9-13	Saflaştırılmış inko
Sürekli, Genel	Curufun st kısmı	Saflaştırılmış inko
	%7-9	kimyasalları
	amurlar	Saflaştırılmış inko
	%2	
	Filtre tozu	
	%1	

Tipik olarak genel galvanizleme işlemlerinde curufun dibinde görülen çinko miktarı proseseye verilen çinkonun %9-13' kadardır. Önlenemez biçimdeki kl veya köpükte görülen çinko miktarı ise %14-18 arasındadır. Düzgün düzeyli elik ürünleri kaplamada kullanılan farklı teknolojideki sürekli galvanizleme prosesinde ise curufun st kısmında proseseye verilen çinko miktarının %7-9'u civarında çinko görülür.

Yan rnler kısa ömürlüdür çünkü bunlar değerli, ham (işlenmemiş) malzemelerdir. Bunların içeriği çinkonun kazanımı ve yeniden kullanımı için galvanizleme endüstrisinin güçlü bir ekonomik teşviki vardır (zdemir ve alışkan, 2003).

Bazı genel galvaniz şirketleri metalik çinkoyu, çinko küllerinden kazanarak direkt olarak prosese verirler. Birçoğu ise tekrar ergiterek yeniden kazanımı tercih ederler. Bu malzemelerin çinko üretim endüstrisine dönüşümü için iyi oturmuş bir toplama sistemi var olup çoğunlukla işlenip yeniden dönüşüm üretim esnasında üç ay içerisinde gerçekleştirilir.

Bu yeniden dönüşüm sisteminden elde edilen çinko ürünleri; çinko metali, çinko oksit, çinko tozu ve çeşitli çinko kimyasallarıdır. Birkaç aşama içerisinde küller ve curuf yeniden dönüşerek birincil çinko rafinelerinde yeni çinko haline gelirler (Özdemir ve Çalışkan, 2003).

6.3 Nötr Çözümleme Artıkları

Hidrometalurjik yolla çinko üretiminin birinci aşaması olan, çinko cevherinin çözümlemeye hazırlanması işlemi; sülfürlü cevherlerde oksitleyici kavurma, oksitli cevherlerde ise Waelz prosesi ile yapılmaktadır. Üretim çoğunlukla marmatit (demirli sfalerit) içeren sülfürlü cevherlerle gerçekleştirildiğinden, oksitleyici kavurma sırasında kalsinede çinko ferritlerin ($ZnO.Fe_2O_3$) oluşumu kaçınılmaz hale gelmektedir. Ayrıca çinko silikat ($2ZnO.SiO_2$) ve alüminatların ($ZnO.Al_2O_3$) oluşumu da görülebilmektedir (Açma, 1980).

Oksitli cevherlere uygulanan Waelz procesten çıkan Waelz oksit bünyesinde normal olarak bu tip bileşiklere rastlanmaması gerekir. Fakat işlenen cevherin karakterine göre, Waelz fırnında çinko ferrit, silikat ve alüminatların oluşumu kısmen beklenebilir. Oluşan bu bileşikler de mekanik olarak taşınarak Waelz oksitte yer alabilir.

Çinko ferrit, silikat ve alüminatlar nötr çözümleme sırasında kullanılan seyreltik sülfürik asit konsantrasyonlarında çözünmezler ve yine çözünmeyen kurşun sülfat, çökmüş demir hidroksit ve yabancı maddeler, gang bileşikleri ve benzerleri ile beraber çökelerek, nötr çözümleme artıklarını oluştururlar (Açma, 1980).

7. ÇİNKOLU ATIKLARIN GERİ KAZANILMASI

Çoğu metalurjik proses, atık malzemeler ortaya çıkarmaktadır. Bunların değerlendirilmesi yakın bir geçmişe kadar ekonomik bulunmamakta veya mümkün olmamaktaydı. Bu malzemeler çevresel bakış açısından değerlendirildiğinde tehlikelidirler. Fakat içerdikleri değerli mineraller açısından (özellikle çinko) bakıldığında; bunların değerli metallerin geri kazanımı için bir kaynak oluşturdıkları görülmektedir.

Bazı durumlarda atık tozlar, toksit elementler (çinko, kadmiyum, kromiyum ve arsenik) içerir. Bu da çevre için kabul edilemez, tehlikeli bir durum ortaya çıkartmaktadır. Bunların direkt olarak geri kazanılmaması veya atık olarak kabul edilememesinin sonucu olarak içerdiği değerli elementlerin kazanılması veya sorunsuzca stoklanabilecek veya aglomerasyon ünitelerinde demir yapımında kullanılabilecek zararsız bir atık elde edilmesi amaçlanmaktadır (Zeydabadi vd., 1997).

Kurşun ve çinko fabrika atıkları, çözünmemiş sülfat halinde çinko ve çinko ferrit içerirler. Bundan dolayı bu atıkları minimize etmek ve bunlardan metalin geri kazanımı son yıllarda büyük önem taşır hale gelmiştir. Son zamanlarda çinkonun ve diğer merallerin geri kazanımında jarosit kullanılan prosesler geniş yer almaktadır. Çinkonun çinko oksitten geri kazanım maliyetleri çinko ferritli atıktan geri kazanıma göre daha düşüktür. Jarositli prosesler bundan dolayı tercih edilmemektedir (Kurama ve Göktepe, 2003).

Bu atıkların geri kazanılması, çevresel açıdan büyük avantajlar sağlamasının yanında günümüzde doğal kaynakların tükenmesinin de geri kazanıma olan ilginin armasına etkisi vardır. Ayrıca bu atıkların geri kazanılması yöntemiyle büyük ekonomik katkılarda sağlanılabilmektedir. Bir örnekle açıklarsak; dünyada ham çeliğin elektrik yoluyla yıllık üretimi 2000 yılında 286 milyon tondur. Ton başına açığa çıkan EAF tozu da 15-20 kg/t olmaktadır, bu da yıllık 4,3 ve 5,7 milyon ton arası bir toz değeri vermektedir. Bu tozların ortalama %20 Zn içerdiği düşünülürse yıllık olarak 0,86 ila 1,14 Milyon ton Zn geri kazanılabilir. Bu da yüksek Zn içerikli atıkların önemini özellikle bunların mineral olarak tükenmeye başlamasıyla bize gösterir. (Leclerc vd., 2002).

7.1 Pirometalurjik Yöntemler

Çinkolu atıkların pirometalurjik yöntem ile kazanılmasıyla ilgili proseslerden bazıları ticari olarak uzun yıllardan beri uygulanmakta bazıları ise üretim yapacak boyutlarda kurulmaktadır. Bütün bu prosesler birden fazla işlem kademesinden oluşmaktadır. Prosesin oluşturulmasında ve seçiminde, prosesin ekonomisi de göz önünde tutulmaktadır (Baytekin, 2000).

7.1.1 Waelz Fırını Prosesi

Waelz fırını prosesiyle 1925 yılından bu yana ticari olarak üretim yapılmaktadır. Proses temelde düşük çinko içeren cevherlere ve çinko bağlı yan ürünlere uygulanan bir zenginleştirme işlemidir (Baytekin, 2000).

Geri kazanım endüstrisinde EAF baca tozlarından çinkonun Waelz prosesi ile geri kazanılması büyük yer tutmaktadır. Avrupa birliği ülkelerinde, çelik endüstrisi yıllık 700.000. ton EAF baca tozu üretmektedir. Bu EAF tozları Waelz prosesi ile geri kazanılabilir, bu proses tozları saf olmayan bir çinko oksite çevirir. Bu oksitler Waelz oksitleri olarak adlandırılır ve metalurji tesislerinde tekrar bir prosese tabi tutulurlar, bu işlemler sırasında ayrıca bir curufta oluşur. Bütün Avrupa birliği EAF tozlarının geri kazanımı senede 500.000 ton Waelz curufu üretir. Bu curuf temel olarak bir demir curufudur, bunu tekrar kullanmak için örneğin, agrega veya dolgu malzemesi olarak sivil mühendislikte, doğal maddelerin toplu veya kısmi olarak yerine kullanmada karakterizasyonunu ve uzun süreli davranışını incelemek için önemli araştırmalar yapılmıştır (Radu vd., 1999).

7.1.2 Inmetco Direkt Redüksiyon Prosesi

Inmetco Prosesinde demir ve çelik tesislerinde oluşan bütün oksitli tozlar ve yağ içeren tufal gibi atıklar yeniden değerlendirilmektedir. İşleme tabi tutulan atık tozlar önce karbon içeren yaş peletler haline getirilir ve ardından 1200°C civarındaki sıcaklıktaki bir döner fırında yüksek demir içeren sünger demire redüklenir.

Redüksiyon sırasında çinko, kurşun ve kadmiyumun tamamına yakını yüksek miktarda ağır metal içeren konsantre toz olarak fırını terk eder. Bu ağır metaller, uygun bir metalurjik prosesle yeniden kazanılabilecek zenginliktedir (Baytekin, 2000).

7.1.3 ZTT Ferrolime Prosesi

Bu proste EAF baca tozları önce peletlenir ve ardından döner bir yatay fırında, içeriğindeki çinkoyu redüklemek amacıyla kok ve kömürle birlikte reaksiyona sokulur. Fırından çıkan duman ZnO, PbO, CdO içerir ve yakıcının ilerisinde tutulur. Bu tozlar ZnO'in zenginleştirilmesi amacıyla yıkanır ve ZnO çinko üreticilerine satılırken elde edilen tuzlar da talaşlı imalat tezgahlarında kullanılan kaydırıcı sıvılara katkı maddesi olarak değerlendirilir (Baytekin, 2000).

7.1.4 Laclade Steel Prosesi

Bu proste EAF tozları ve redükleyiciler kapalı olarak dizayn edilmiş olan elektrik fırınına direk şarj edilir. Fırında oksitlerin redüksiyon reaksiyonları meydana gelir ve gaz fazındaki Zn, Pb, çinko püskürtmeli kondensör benzeri bir gaz tutucuda metalik olarak elde edilir. Prosesin diğer ürünü olan demirce zengin curuf ise zararsız atık halindedir (Baytekin, 2000).

7.1.5 Mischigan Tech. Soğuk Bağlı Pelet Prosesi

Bu proses PTC karbonlama prosesine dayanır. Metal oksitler karbon tozu, kireç ve silisyum oksitle karıştırılarak peletlendikten sonra bir otoklavda sertleştirilir. Döner fırında metalizasyon işleminden sonra bir kupol ocakta veya sürekli fırında ergitilir. Metalizasyon sırasında Zn ve Pb oksitler çıkış gazında toz olarak elde edilir (Baytekin, 2000).

7.1.6 Alev Reaktörü

Bu proste toz halindeki kömür, bir yakıcı içinden siklon reaktör içine oksijenle zenginleştirilmiş hava ile birlikte püskürtülür. Kuru haldeki metal oksitli atık tozlar bu yüksek sıcaklıktaki ve indirgeyici özellikteki alevin içine enjekte edilir. Gazlaşan metaller toz tutucularda yeniden oksitlenirler ve burada toplanırlar.

Bu proste demir redüklenmez ancak curuf içinde toplanır. Elde edilen curuf EPA'nın öngördüğü düşük oranlarda zararlı madde içerir ve çimento sanayinde kullanılabilecek niteliktedir (Baytekin, 2000).

7.2 Hidrometalurjik Yöntemler

Yüksek tenörlü cevherlerin tükenmesiyle birlikte atıklardan, curuftan hidrometalurjik yöntemlerle metal geri kazanımı metalurji endüstrisinde gittikçe önem kazanmıştır.

Atıkların hidrometalurjik proseslerinde sülfürik asit, hidroklorik asit, amonyak, sodyum hidroksit gibi çeşitli sıvı çözücüler kullanılarak başarı sağlanmıştır. Liç prosesiyle sıcak ortamda her iki asit ve amonyak çözeltilerde %98 kazanım mümkün olmaktadır (Jha vd., 2000).

1995'te yapılan bir çalışmada bakır sülfatın sülfürik asit içerisinde çözünmüş oksijenle bulunmasının geri kazanımda en başarılı sonuçları verdiği dikkat çekilmiştir. Ayrıca 0,1-1,5 pH aralığında bulunan hidroklorik ve sülfürik asidin pirinç dökümhane curuflarından çinko tuzu üretmek için uygun asidik çözeltiler olduğu belirtilmiştir.

Asidik liç oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında çinko ve demiri tamamen çözmektedir. Fakat sodyum hidroksit ve amonyum tuzları seçici çözeltiler olmaktadır. Kostik sodanın ticari olarak çinko çözümünde en etkili çözücü olduğu anlaşılmıştır (Jha vd., 2000).

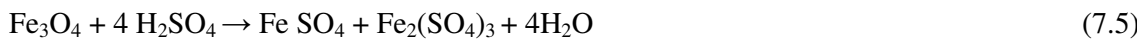
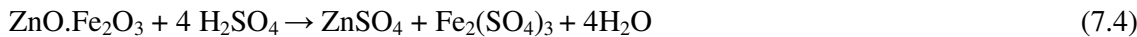
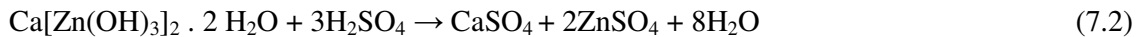
EAF tozlarından çevresel olarak kabul edilebilir şartlarda metal kazanımı için denenen bazı metodlar şunlardır:

- Kostik liç + elektroliz
- Amonyak liçi + Zn çöktürme
- Asetik asit liçi + Pb, Zn(OH)₂ ve gypsum çöktürme

Hidroklorik asit ve sülfürik asit ile ultrasonik liç, çinkonun selektif liçini arttırmak için uygulanmaktadır (Jha vd., 2000).

7.2.1 Sülfürik Asit Liç Prosesi

Sülfürik asit çinkonun değişik atıklardan kazanılmasında kullanılmaktadır. Genellikle değişik türleri içeren EAF tozları ile çalışılmaktadır. Bunlar sülfürik asitle (7.1)'den (7.5)'e kadar verilmiş olan reaksiyonlara göre davranır.



Kalsiyum oksit veya karbonatlı bileşikler sülfürik asit ile konsantrasyona girerek asit tüketimini artırırlar. Oluşan kalsiyum sülfat sınırlı sayıda çözünebilir ve artıktaki kalır. $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 'ün çözünmesi yavaştır ve sıcaklığı arttırmak gerekmektedir. Bazen klorik iyon içeren çinko külü atıkları liçten önce kalsinasyona tabi tutulur ya da yıkanır (Jha vd., 2000).

İngiltere'de yapılan bir çalışmada %36 çinko içeren EAF tozlarının sülfürik asit liçi sonucunda pH = 2'de %85-90 kazanım; pH = 3-4'te (90°C'de) %80 kazanım sağlanmıştır. Burada karşılaşılan problem yüksek konsantrasyonlu demirden dolayı filtreleme problemidir.

Hidrometalurjik prosesler boyunca istenmeyen ancak ana metalle birlikte çözünen metaller oluşmaktadır. Bunlar seçici çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi veya elektroliz yöntemleri ile uzaklaştırılabilmektedir. Demir ise liç çözeltisinin pH'ı kontrol edilerek uzaklaştırılabilir. Sementasyon prosesinde bakır ve kadmiyum çözeltiden çinko metali kullanılarak alınmaktadır.

Nikel veya kobaltın yüksek konsantrasyonlara sahip olması durumunda dimethyl glyoxime veya alfanitrosobetanaftol gibi organikler kullanılabilir. Temizlenmiş çinko sülfat çözeltisinde hala klorid, Cu, Co, Ni, Fe gibi impüriteler bulunur. Bunlar akım veriminin düşmesine ve kurşun anodda korozyona neden olurlar. Sementasyonla temizlenen çözeltiden metal elektronik kazanımla (EW) ya da kristalizasyonla elde edilir.

Atıklardan elde edilen sülfat liç çözeltilerinin temizlenmesinde ayrıca solvent ekstraksiyonu (SX) teknikleri de kullanılır (Jha vd., 2000).

7.2.2 Klor Esaslı Prosesler

Hidroklorik asit çinko içeren atıkların hidrometalurjik proseslerinde de kullanılmaktadır. Klorürlü su veya klor gazları yerine bazen ergimiş çinko da klorürleyici olarak kullanılabilir. Pirit külleri, Waelz oksitleri ve jarosit atıkları gibi değişik atıklarda HCl veya klorin gazıyla çinko kazanımı için işleme tabi tutulurlar. Bu işlem sonucunda (7.6)'dan (7.8)'e kadar verilmiş olan reaksiyonlar ortaya çıkar (Jha vd., 2000).



1998 yılında yapılan bir çalışmada Jarositten polivinil klorid artığının yanmasıyla serbest hale gelen hidroklorik asitle veya ortamda bulunan klorür yardımıyla Cl esaslı bir prosesten %99 çinko kazanımı elde edilmiştir.

EAF tozlarını fazla ferik kloritle atmosferik basınçta farklı metalleri çözmek için liç yapılır. Bunu takip eden aşama liç pülpünün 175°C'de 90dk boyunca basınçla işlem görmesidir. Böylece çinko ferrit çözünür, götit filtre edilebilir hematite dönüştürülür. Kurşun çöktürüldükten sonra SX ile çinko hazırlanır (ACORGA ZNX50 ile). Yüklü çinko sıcak su ile sıyrılarak ticari saflıkta çinko klorür elde edilir.

Çinko, kurşun ve kadmiyum içeren atıklar HCl/Sodyum klorid çözeltisinde liç edilerek; kadmiyum, kurşun ve çinko çözündürülür. Kadmiyum ve kurşun çinko sementasyonu ile ayrılır. Çinko genellikle elektrolitik yolla kazanılır (Jha vd., 2000).

7.2.3 Amonyakla Liç Prosesleri

Bu yöntemde amonyak, amonyum karbonat ve amonyum klorid ayırıcı olarak kullanılırlar. EAF tozlarının liç çözeltilerinden çinkonun kazanımında çözünen diğer elementler ve sonradan çöken demir nedeniyle zorluklar yaşanmaktadır. Çözeltilerden nikel, kadmiyum, bakır gibi metallerin kazanılması için SX ve çöktürme yöntemleri uygulanır. Bakır ve nikel (Lİ64N) kullanılarak amonyaklı çözeltilerden kazanılır. Kadmiyum ve çinko çözeltide kalır. Bunlar amonyak distilasyonu ile karbonatlar olarak kazanılır. Bakır, nikel ve çinkonun toplam kazanımı %95'ten fazladır (Jha vd., 2000).

EAF tozlarının kazanımı için amonyakla liç prosesleri içinde üç ayrı proses geliştirilmiştir.

CHAPARRAL Prosesinde, EAF baca tozlarından Cl iyonları yıkanarak uzaklaştırılır. Toz, asetik asitle çözeltiye alınarak serbest kireç, kalsiyum asetat olarak çözünür. Gypsum kalsiyum asetat çözeltisinden sülfürik asit yardımıyla çöktürülür. Asetik asit çözünmesinden arta kalan artık amonyaklı amonyum karbonat çözeltisiyle liç yapılır. Bunun amacı çinko oksidi çözülebilir yapmaktır. Az miktardaki kadmiyum ve kurşun da çinko sementasyonu ile uzaklaştırılır. Çinko çözeltide hidroksit-karbonat karışımı olarak buhar sıyırmayla kazanılır. Bu proses çinkoyu ferritinden kazanamaz fakat atık güvenle kazanılabilir.

CENİM-LNETİ Prosesinde, EAF tozları çinko oksidin su ile yıkanmasından sonra amonyum klorid ile liç uygulanır. Çinko ferrit atıktaki kalır, çözeltinin temizlenmesi sırasında bakır, kadmiyum ve kurşun çinko tozu ile kalsiyum ise kalsiyum sülfat halindeki sülfürik asitle temizlenir. Atıktaki Fe, As, Bi ve Sn yüksek pH nedeniyle (6-7) atılır. Çözeltideki çinko D2EHPA ile amonyumdan-amonyum klorid çözeltisinden kazanılır. Çok az miktarda kazanılabilen kalsiyum, magnezyum ve manganez çinko klorür çözeltiyle yıkanarak giderilir. Çinko, harcanan elektrolitle sıyrılarak metal kazanımı için saf çözelti üretilir.

EZİNEX Prosesinde, EAF tozları amonyum klorit çözeltisinde liç edilerek çinko, kurşun, kadmiyum oksitler çözeltiye alınır ve katı-sıvı ayırımından sonra çinko tozu ile sementasyon yapılarak kurşun ve kadmiyum çözeltiden ayrılır. Ardından temiz çözeltiden elektrolitik olarak sıcak daldırma yöntemiyle galvanizleme yapılabilecek safiyette metalik çinko veya yüksek safiyette metalik çinko üretimi yapılır. Proseste atık olarak nitelendirilecek hiçbir yan ürün oluşmaz (Jha vd., 2000).

7.2.4 Kostik Soda Liç Prosesi

Bu proseste çinko ve kurşun sodyum hidroksit içinde çözünmekte, Fe ise atıktaki kalmakta ve çinko tozuyla çözelti temizlendikten sonra elektroliz yapılmaktadır.

Bu proses çinkonun değişik okside olmuş cevherlerinde veya atık malzemelerin çözünmesinde kullanılmaktadır. 1984 yılında EAF tozlarından metal kazanımı için Cebedeau prosesi geliştirilmiştir. Bu proseste çinko ve kurşunu çözmek için 95°C’de konsantre NaOH ile 1-2 saat liç yapılmaktadır. Bu prosesle çok ince çinko tozu halindeki %20 çinkolu tozların kazanımında ekonomiktir. Fakat bu yöntemde katı sıvı ayırımında bir filtrasyon problemiyle karşılaşmıştır. Çözünmeyen ferrit halinde bulunan çinkoyu kazanmak için EAF tozları liçten önce redükleyici kavurmaya tabi tutulurlar. Fakat kurşun oksit kurşuna dönüştüğünden dolayı kurşun kazanımı düşük olur. Bunun önüne geçmek için yapılması gereken tam çinko ve kurşun kazanımı için orta dereceli redükleyici kavurma uygulanmasıdır (Jha vd., 2000).

Bu yöntemin en büyük dezavantajı kostik sodanın pahalı olması ve çinko ile birlikte kurşunu da çözmesidir.

Yukarıda saymış olduğumuz hidrometalurjik prosesleri incelediğimizde şu sonuçlara varılmaktadır:

- H_2SO_4 ve amonyaklı çözeltiler: Etkili çözücüler.
- NaOH: Seçici çözücü. Sodyum zinkat çözeltisinden elektrolizle metal kazanımı geliştirilmelidir.
- HCl: Ticari uygulaması yok. Seçici olmayan liç yapar, pahalı yapı malzemeleri gerektirir.
- Organik asit, Versatik asit: Ekonomik değildir, Zn ile birlikte Fe'de çözer (Jha vd., 2000).

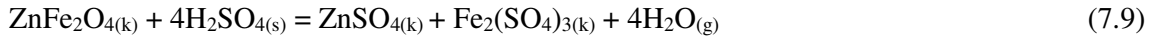
7.3 Flotasyon Yöntemi

Çinko çözümlendirme geniş ölçüde $PbSO_4$ halinde Pb içermektedir. Ancak kurşunun yanında yüksek miktarda çinkonun bulunması bu artıktaki kurşunun pirometalurjik yolla üretimini imkansız kılmaktadır. Bu sebeple artık içerisindeki kurşunun tenörünü yükseltmek ve çinkoyu geri kazanabilmek için flotasyon yöntemi uygulanabilmektedir.

Çinko çözümlendirme artığının flotasyonu, artığın bileşiminde bulunan silikatlar, ferritler bastırılmakta, $PbSO_4$ ve Ag yüzdürülmektedir. Bu yolla kurşun üretimine elverişli tenörde, kurşunca zengin bir konsantr elde edilebilmektedir (Açma, 1980).

7.4 Konsantr Sulfirik Asitte Pişirme + Hidrometalurjik Demir Çöktürme Yöntemi

Endüstriyel çapta henüz uygulaması olmayan bu metotta kurşun keki yüksek sıcaklıkta (150-200°C) konsantr sulfirik asitte kuruluğa kadar pişirilmekte ve teşekkül eden tuzlar suda çözümlendirme işlemiyle çözeltilmeye alınabilmektedir. Pişirme sırasında meydana gelen en önemli reaksiyon (7.9)'da verilmiştir.



Meydana gelen kuru haldeki pişmiş artık suda çözümlendirilmek suretiyle sülfat tuzları çözeltilmeye alınır. Daha sonra $Fe_2(SO_4)_3$ 'ün çözünmesinden dolayı yüksek konsantrasyonlarda Fe içeren bu çözeltiliye hidrometalurjik Fe çöktürme yöntemleri uygulanarak çözeltinin Fe'den temizlenmesi sağlanır ve çözelti normal çinko liç çözeltisi devresine ilave edilir.

Suda çözümlendirme sonunda elde edilen artık %25-27 Pb, %1-2 Zn içeren $PbSO_4$ artığıdır ve bu haliyle direkt Pb üretimine uygun hale getirilmektedir (Açma, 1980).

7.5 Politermik Pişirme Yöntemi

Yeni geliştirilen bu yöntemde çözümlendirme artığı konsantre sülfürik asitle karıştırıldıktan sonra iki ısıtma kademesiyle pişirilmektedir:

- 1- Isıtma kademesinde uygulanan çalışma şartları, konsantre sülfürik asitte kuruluğa kadar pişirme işleminin benzeridir. Bu şartlarda pişirilmiş üründe tuz halinde $ZnSO_4$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ meydana gelmektedir.
- 2- Isıtma kademesinde uygulanan sıcaklık şartları ise $Fe_2(SO_4)_3$ 'ün parçalandığı buna karşılık $ZnSO_4$ 'ün parçalanmadan stabil kaldığı şartlardır. Böylece kuruluğa kadar konsantre sülfürik asitte pişirme + suda çözümlendirme işlemini takip eden Fe çöktürme yönteminden kaçınılmış olunmaktadır (Açma, 1980).

Zira ikinci ısıtma kademesinde $Fe_2(SO_4)_3$ (7.10)'da verilen reaksiyona göre suda çözünmez ürün olan Fe_2O_3 'e dönüşmektedir.



Bu şekilde demir çöktürme proseslerinde karşılaşılan uzun süreli ve masraflı işlemlerden kaçınılmış olunmaktadır. Zira $Fe_2(SO_4)_3$ 'ün parçalanması için geçen süre 4,5 saat civarındadır (Açma, 1980).

7.6 Çinkolu Liç Çözeltisinden Demirin Temizlenmesi

Nötr çözümlendirme artıklarının hidrometalurjik yolla değerlendirilmesinde bazen artıklara absorbe olmuş çinko sülfat çözeltisinin yıkanarak alınması ile yetinilmektedir. Yıkama işlemi çok aşamalı olarak ayrı bölümlerde yapılmaktadır. Eğer ferritler ve diğer bileşiklerin (silikat ve ZnS) içerdiği Zn'nun, tesisin çinko verimini yükseltmek amacıyla geri kazanılması istenirse artıkların yüksek sıcaklık ($90-95^\circ C$) ve yüksek sülfürik asit konsantrasyonlarında çözümlendirilmesi gerekmektedir. Bu şartlarda çözümlendirme sonunda Zn'nun yanında önemli miktarda demirde çözeltiye geçmektedir. Sıcak asidik çözümlendirme şartlarında çözeltiye geçen yüksek miktardaki demir, hidrometalurjik demir çöktürme proseslerinin gelişmesine yol açmıştır. (geothit, jarosit, hematit gibi). Bu yöntemlerle çözeltiden demir uzaklaştırılmakta, çözelti çinko analiz tesisine verilmektedir (Kanber, 1982).

Nötr çözümlendirme artığının bileşiminde PbSO₄ halinde bağlı bulunan Pb ise çözünmeden (sıcak asidik çözümlendirme şartlarında) artıktaki kalmaktadır. Dolayısıyla sıcak asidik çözümlendirme şartlarında elde edilen artık Pb hammaddesi niteliğindedir. Sıcak asidik çözümlendirme işleminden sonra genel olarak bütün tesislerde Zn yüzdesi, bu kurşunlu artıktaki %1-2'ye kadar düşürülmektedir. Bu tesislerin Zn kazanma randımanları %90'ın üzerinde olmaktadır (Kanber, 1982).

7.6.1 Hidroksit Yöntemi

Çinko metalurjisinde kullanılan ilk demir çöktürme yöntemidir. İşlem üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Birinci aşamada çözeltideki demir metalik demir ilavesi ile iki değerli hale redüklenmekte, ikinci aşamada iki değerli demir MnO₂ veya KMnO₄ katkısı ile üç değerli hale oksitlenmekte ve üçüncü aşamada ise ortam ZnO ile nötrleştirilerek demir, hidroksit halinde çöktürülmektedir.

Bu aşamalar sırasında oluşturulan reaksiyonlar;



Çöken demir hidroksitin iyi filtre edilebilir formda olabilmesi için, ortam PH değerinin 5,4-6 civarında tutmak gereklidir. Bu yöntemle çinko verimi %85-88'e kadar yükseltilmektedir (Dostoğlu, 1981).

7.6.2 Geothit Yöntemi

Çözünmüş demirin geothit şeklinde çöktürülebilmesi için çözeltideki demirin iki değerli halde bulunması gerekir. Bunun nedeni çöktürme sırasında başka demir bileşiklerinin oluşmasını önlemektir (örneğin jarosit).

Sıcak-asidik çözümlendirmeden alınan çözeltide önce, demirin tamamen iki değerli hale geçmesini sağlamak amacıyla ZnS katkısıyla redüklenir. Daha sonra ZnS veya kavrulmuş kalsine ilavesi ile çözeltinin pH değeri 2-3'e getirilir. Ön nötrleştirme tamamlandığında da çözeltiye hava üflenerek Fe⁺³ iyonlarına oksitlenir ve (7.13)'teki eşitlik gereğince geothit çöktürülür.



Geothit asitte tekrar çözüldüğünden, yukarıdaki reaksiyon uyarınca açığa çıkan H_2SO_4 'ün ZnO ile nötrleştirilmesi gerekir. Bu yöntemle çinko verimi %98'e kadar yükseltilmektedir. Çöken ürün kristalin formda ve iyi filtre edilebilir özelliktedir (Dostoğlu, 1981).

7.6.3 Hematit Yöntemi

Demirin hematit halinde çöktürülmesi için sıcaklığın 180-200°C civarında olması şarttır. Başlangıç çözeltisinde demirin iki değerli halde olması, götit yöntemi gibi hematit yöntemi içinde bir zorunluluktur.

Sıcak-asidik çözümlendirmeden elde edilen çözeltideki demir önce ZnS ilavesi ile 2 değerli hale redüklenir. Redüksiyondan sonra çözelti, kükürt artıklarından, As, Sb, Ge, Gai In ve Cu'dan temizlenir. Zira çöken hematitin diğer hidratlı demir bileşikler gibi absorplama yeteneği yoktur.

Redüklenmiş ve arıtılmış çözelti daha sonra 200°C'da ve O_2 atmosferine sahip otoklavlara sokulur. Bu sırada oksitlenen demir $Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + H_2SO_4$ eşitliği gereğince hematit olarak çöker. Bu yöntemle iyi filtre edilebilir, çinkoca ve diğer safsızlıklarca fakir artıklar oluşur. Çinko verimi %95-98 civarındadır (Dostoğlu, 1981).

7.6.4 Nötr Liç Çözeltilerinin Temizlenmesi

Nötr liçten üretilen kirli nötr çözelti orijinal sülfürlü çinko konsantrasyonunun bileşimine bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda çinko elektrolizine zarar veren safsızlıklar içerebilir. Bu safsızlıkların çinko redüksiyon elektrolizinden önceki kg/m^3 cinsinden kabul edilebilir konsantrasyon değerleri şöyledir:

Çizelge 7.1 Çinko redüksiyon elektrolizinden önce safsızlıkların kabul edilebilir konsantrasyon değerleri (Addemir vd., 1995).

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

Liç işleminden sonra çözeltide bu safsızlıkların konsantrasyonları bu sınırların çok üzerindedir. Bu nedenle çözeltinin mutlaka temizlenmesi gerekmektedir. Bu safsızlıklardan

arsenik, antimon, kalay ve germanyum; demirin, demir hidroksit halinde çöktürülmesi sırasında çözeltilerden uzaklaşmaktadırlar. Kobalt, bakır, kadmiyum, flor, klor gibi elementler bu işlem sırasında çözeltilerde kalmaktadırlar. Çözeltilerden bu elementlerin uzaklaştırılabilmesi için uygulanan yöntemler; kimyasal çöktürme, elektrokimyasal ayırma, iyon değişimi ve çinko tozu ile sementasyondur (Addemir vd., 1995).

7.6.4.1 Kimyasal Çöktürme

Kobalt ve nikel elementlerinin liç çözeltilerinden katı halde çökerek ayrılmasında uygulanır. Bu amaçla organik reaktifler kullanılmaktadır. Bu organik bileşikler pahalıdır. Bunlar nötr liç çözeltilerinin yeteri kadar temizlenmediği şartlarda kullanılabilir (Addemir vd., 1995).

7.6.4.2 Elektrokimyasal Çöktürme 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 prosestir. (Addemir vd., 1995).

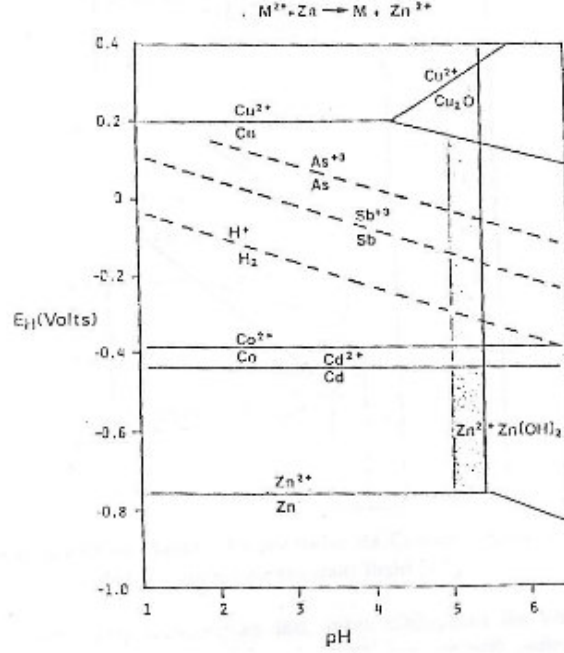
7.6.4.3 Çinko Tozu ile Sementasyon

Çinko elektrolizi, elektrolitteki empüritelerden çok hassas bir şekilde etkilenen bir prosestir. Sb, Ge, Co, Ni ve Cu gibi elektropozitif iyonların varlığı katotta toplanan çinkonun hızlıca geri çözünmesine ve zamanla akım veriminde bir düşüşe neden olacaktır. Çinko elektrolitinden, elektropozitif empüritelerin elektrokimyasal olarak çöktürülmesi sementasyon adı verilen ve Zn tozunun kullanıldığı bir proses ile gerçekleştirilir;



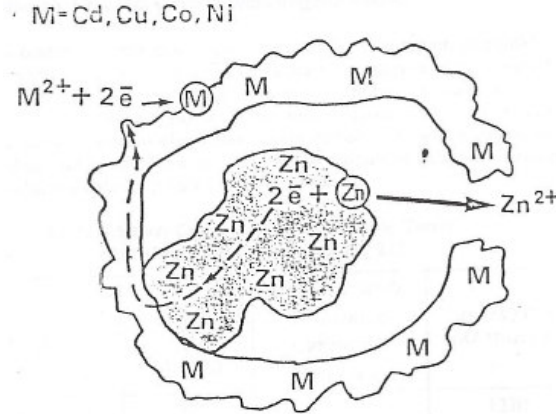
Bu eşitlikte M; Cd, Cu, Co ve Ni gibi empüriteleri temsil eder.

Çinko'ya nazaran daha elektropozitif olan iyonlar, çözeltilerden katodik reaksiyon gereği çökerlerken, temas halindeki çinkoda anodik reaksiyon gereği çözeltilere geçer. Metal çöktürmenin yanı sıra gelişen bir diğer reaksiyonda H^+ iyonlarının H_2 gazı haline redüksiyonudur. Bu reaksiyonun oluşumunu asgariye indirmek için sementasyon prosesi pH=5 gibi düşük asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilir.



Şekil 7.1 Empürিতelerin atomize çinko tozu ile sementasyonunda termodinamik ilişkiler (Addemir vd., 1995).

Sementasyon reaksiyonu, elektrolite ilave edilen atomize edilmiş Zn metalinin küçük partikülleri (<150 µm) üzerinde meydana gelir. Oluşan reaksiyonlar Şekil 7.2’de verilmiştir.

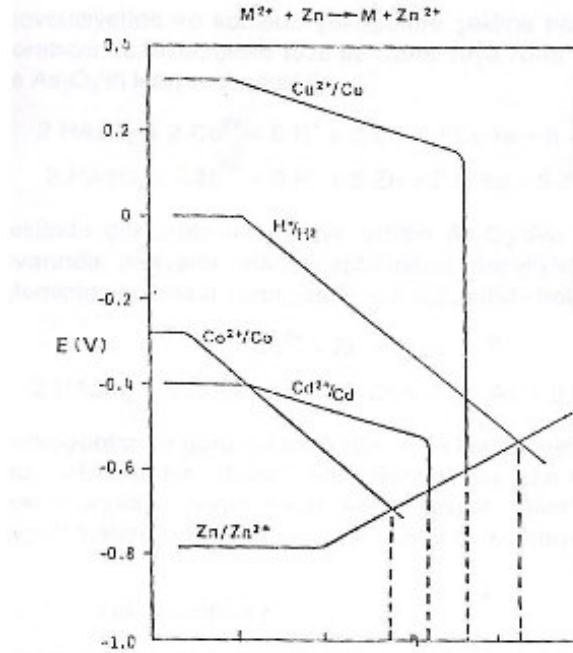


Şekil 7.2 Çinko partikülleri etrafında empürিতelerin sementasyonunun şematik gösterimi (Addemir vd., 1995).

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

Sementasyon reaksiyonunun hızı empürite iyonlarının Zn partikülüne difüzyon hızına ve çözünmemiş Zn iyonlarının partikülden dışarıya difüzyon hızına bağlıdır. Örneğin, eğer metalik çökelek (empürite) Zn partikülü etrafında geçirgen olmayan bir kabuk oluşturursa, Zn iyonları dışarı difüzyon edemez ve reaksiyon durur. Aynı şekilde, reaksiyon esnasında, pH'yı 5,4'ün üstüne çıkaracak kadar H^+ iyonları tüketilirse bazik çinko sülfat çöker ve iyon difüzyonu durur (Addemir vd., 1995).

Bu tip reaksiyon hızı kavramları, yalnızca elektrolitik 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 7.3'te Evans diyagramından görüldüğü gibi, semente olan çinko partikülü, anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesiştiği noktaya tekabül eden bir karışım potansiyeline sahiptir.



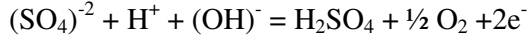
Şekil 7.3 Semente olan metalik empüriteler ile çözünen çinkonun karışım potansiyelleri arasındaki ilişki (Addemir vd., 1995).

7.7 Çinko Elektrolizi

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

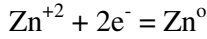
elektrolitin çinko konsantrasyonu 60–70 g./lt. arasında değişir. Elektroliz işlemi sonunda üretilen elektrolitte çinko konsantrasyonu 6–7 g./lt. kadar düşürülür. Aşırı konsantrasyon düşüşü enerji tüketimini artırdığından uygulamada istenmez. Anot çözünmeyen özelliğe sahip olmalıdır. Uygulamada bu nedenle kurşun anotlar kullanılmaktadır. Çinkonun redüksiyon elektrolizi sırasında meydana gelen reaksiyonlar;

Anotta:

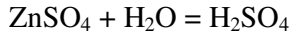


-1,6

Katotta:



Hücre reaksiyonu:



Çinko standart elektrot potansiyelinin – 0,763 V 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, çözeltinin çinko ve asit konsantrasyonuna, çözelti sıcaklığına, çözeltinin 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 (Addemir vd., 1995).

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 çözeltilisinde 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 uygulamalarda 3,3-3,5 Volt arasında değişmektedir. Kısaca $E = E_0 + (\text{aşırı voltaj}) = 3,3-3,5 \text{ V}$ ise yaklaşık 1,30-1,32 V'luk aşırı voltaj; çözelti konsantrasyonu, temas noktalarındaki kayıplar, anot yüzeylerinin 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 (Addemir., 1995).

7.8 Çinkonun Geri Kazanılması ile İlgili Yapılmış Bazı Çalışmalar

(Guy vd., 1983) bakır, çinko ve kurşunun kuprik klorik liçini incelemiştir. Çinko dökümhane curuflarından bakır, çinko ve kurşunun geri kazanımı için bir proses önermiştir. Prosesin amacı liçe bakır ve çinkoyu kurşundan ayırmaya dayanmaktadır. Kurşun çözünemez bir tuz oluştururken çinko ve bakır liç malzemeleriyle çözünebilir tuzlar oluşturur. Bakır ve çinko içeren liç çözeltileri solvent ekstraksiyonu ve elektro kazanım gibi pek çok prosesle uygulanabilmektedir.

Barnitt vd. (1992), çinko, bakır, kurşun ve kalsiyum içeren karbon demir elektrik ark ocaklarının tozlarıyla ilgili bir proses önermiştir. Araştırmacı ağır metallerin çoğunu çözmek için konsantre asetik asit, sülfütlü ağır metaller; çöktürmek için hidrojen sülfid ve kalsiyum gipsüm olarak çöktürmek içinde sülfürik asit kullanılmıştır.

Rabah (1998), hidrojen peroksidin bakır ve çinkonun hidrometalurjik liç prosesine yardımcı olduğunu göstermiştir. Bunun sonuçları yüksek sıcaklıklarda her iki asit ve amonyak kullanılan liç işlemlerinde görülmüştür.

Dvorak ve Jondova (2005) yapmış olduğu laboratuvar çalışmasında, sıcak daldırma galvanizlemesi esnasında oluşan çinko içeren kloritlerden çinkonun geri kazanılması için bir proses geliştirilmiştir. Kül seyreltik H_2SO_4 ile liçe tabi tutulur ve ana empüriteler örneğin demir, bakır, kadmiyum ve organik bileşikler, ZnO 'yu nötrleştirici madde olarak kullanılmasıyla pH kontrollü çöktürme yapılarak liç liköründen ayrılır. Proses aktif karbon ve sementasyon çöktürmesiyle sona erer. Klorit serbest çinko hidroksi karbonatı arıtılmış liç çözeltilisinden çöktürülür. Yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında ve 30 dakika'da %98'den daha fazla bir ekstraksiyon verimi elde etmek mümkün olmuştur.

Yapılan bir diğ er çalışmada (Nilsson vd., 1996) ise amaç liç   z ltilerinden çinkonun ve diğ er baz metal değ erlerin ayrılması geri kazanılması için yeni bir proses geliştirmektedir. Bu proseste demir ve arsenik, liç sıvısına pH=3 olan kireçtaşı ile birlikte katılır. Katı sıvı ayırımından sonraki aşamada pH'ın çinko, bakır ve kadmiyum içeren ortama eklenmesiyle artmasıdır. Sonuçta  inko konsantrasyonlu bir çözelti hazırlanmıştır. Bu  inko metalinin elektrolitik üretimi için katı-sıvı ayırımı ve saflaştırmadan sonra tanka beslenir. Sonuçlar prosesin liç çözeltisinden değ erli metalleri geri kazanmada yeterli olduğunu göstermiştir.

Nesbit ve Xue (1995), bakır sülfatın sülfürik asit içerisinde çözünmüş oksijenle bulunmasının geri kazanımda en başarılı sonuçları verdiğine dikkat çekmişlerdir.

Canterfort vd. (1994), nitrik asidin galvanizleme işlemlerinden kalan  inkolu atıkların geri kazanılmasında katalizör olarak kullanıldığı bir redoks prosesi geliştirmiştir.

Jha vd. (2000) İngiltere'de yapılan bir çalışmada, Warren Sprin laboratuvarlarında %36 çinko içeren EAF tozlarının sülfürik asit liçi sonucunda pH 2'de %85-90 kazanım; PH 3-4'te (90 C'de) %80 kazanım sağlanmıştır. Burada yüksek konsantrasyonlu demir sebebiyle filtreleme problemiyle karşılaşılmıştır.

Tailoka ve Fray (1998), Jarositten polivinil klorid artığın yanmasıyla serbest hale gelen hidroklorik asitle veya ortamda klorür varlığıyla Cl esaslı bir prostesten %99 çinko kazanımı elde etmiştir.

Nesbitt ve Xue (1995), çeşitli oranlarda bakır, çinko ve kurşun içeren pirinç fabrikası atıklarından metallerin geri kazanımı ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Yapılan testler sülfürik asit, amonyak, hidroklorik asit, siyanür ve asetik asidi içeren liç sıvılarını değerlendirmek ve optimum liç koşullarını bulmak amacıyla yapılmıştır. Yapılan deneylerde ortalama %59,97 bakır, %38,04 çinko ve %1,99 kurşun içeren pirinç atıklarıyla çalışılmış, en başarılı liç elemanı çözünmüş oksijenli bakır sülfat içeren sülfürik asit olarak bulunmuştur. Atıktaki bakır ve çinkonun %99'dan fazlası çözünmüş ve kurşunun sadece %0,5'i 14 saatlik liçten sonra çözeltiye girmiş olduğu saptanmıştır.

7.9 Pirometalurjik ve Hidrometalurjik Yöntemin Karşılaştırılması

Waelz Kiln esaslı pirometalurjik proses EAF tozlarının ekonomik olarak geri kazanımı için uygundur, fakat bunun çinko içeriğinin >15-20% olması gerekmektedir. Çinkonun demirden ayrılması için hidrometalurjik veya pirometalurjik proses arasındaki seçimi toz karakteristiği etkiler. Bunun için detaylı bir toz karakterizasyonu geri kazanım stratejisi için büyük önem taşır. Pirometalurjik yöntemin olumsuzluğu yüksek enerji tüketimidir. Hidrometalurjik yöntemle yüksek ekstraksiyon verimi sağlanabilmektedir (Dutra vd., 2006).

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Pirinç baca tozundan çinkonun geri kazanılması amacıyla yapılan deneyler, iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, endüstriyel bir pirinç üretim tesisinin baca tozundan alınan numune elenmiş ve boyut ayırma işlemlerinden sonra, çeşitli asitler ile (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) liç yapılmıştır. Elde edilen çözeltiler süzülerek kimyasal analizleri yapılmıştır. Elde edilen verilerle çinko liç verimleri hesaplanmış ve liç verimi-parametre grafikleri çizilmiştir.

Deneysel çalışmanın ikinci kısmında ise yapılan liç çalışmalarından seçilen numuneler sementasyon işlemi ile temizlenerek çözelti içindeki bakır giderilmeye çalışılmıştır.

8.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneylerde kullanılan baca tozunun kimyasal bileşimi Çizelge 8.1 ve X-ışınları difraksiyon paterni Şekil 8.1’de verilmiştir.

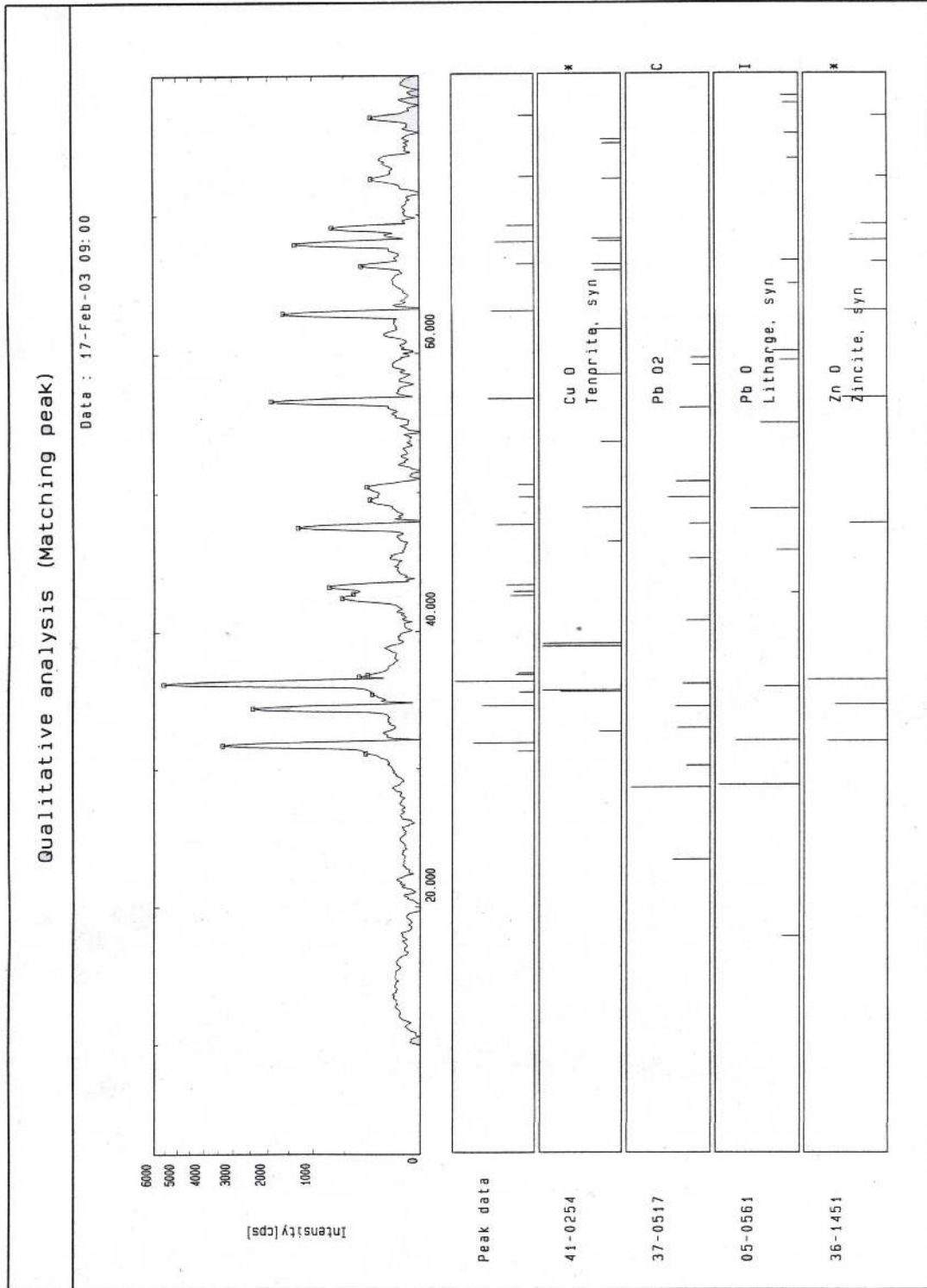
Çizelge 8.1 Deneylerde kullanılan pirinç baca tozunun kimyasal bileşimi.

Element	Zn	Cu	Pb	Fe	Ni
% Ağırlık	31,54	39,85	1,78	2,22	0,37

Baca tozlarının liç işlemlerinde asit olarak H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 kullanılmıştır. Asitlerin özellikleri Çizelge 8.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 8.2 Liç işlemlerinde kullanılan asitlerin özellikleri

Asit	Yoğunluk (kg/lt)	Mol Ağırlığı (g/mol)	Konsantrasyon
H_2SO_4	1,84	98,08	%96’lık
HCl	1,19	36,45	%37’lik
HNO_3	1,39	63,006	%65’lik



Şekil 8.1 Baca tozunun X-ışınları difraksiyon fotometresi

Liç öncesi numunelerin kurutulması amacıyla Şekil 8.2’de görülen MMM marka ve 250°C’ye kadar ısıtılabilen etüv kullanılmıştır.



Şekil 8.2 Numunelerin kurutulmasında kullanılan Etüv

Liç işlemleri için Şekil 8.3’te görülen GFL marka, 1083 model, 100 °C’ ye kadar sıcaklığı artırılabilen su banyosu kullanılmıştır. Su banyosu cihazının fotoğrafı Şekil 8.3’te verilmiştir.



Şekil 8.3 Liç işlemlerinde kullanılan su banyosu

Liç sonrası elde edilen numunelerin analizleri için Analytik Jena marka, Mova 300 model; atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır. Cihazın fotoğrafı Şekil 8.4’te görülmektedir.



Şekil 8.4 Analiz işlemlerinde kullanılan Atomik Absorbsiyon cihazı

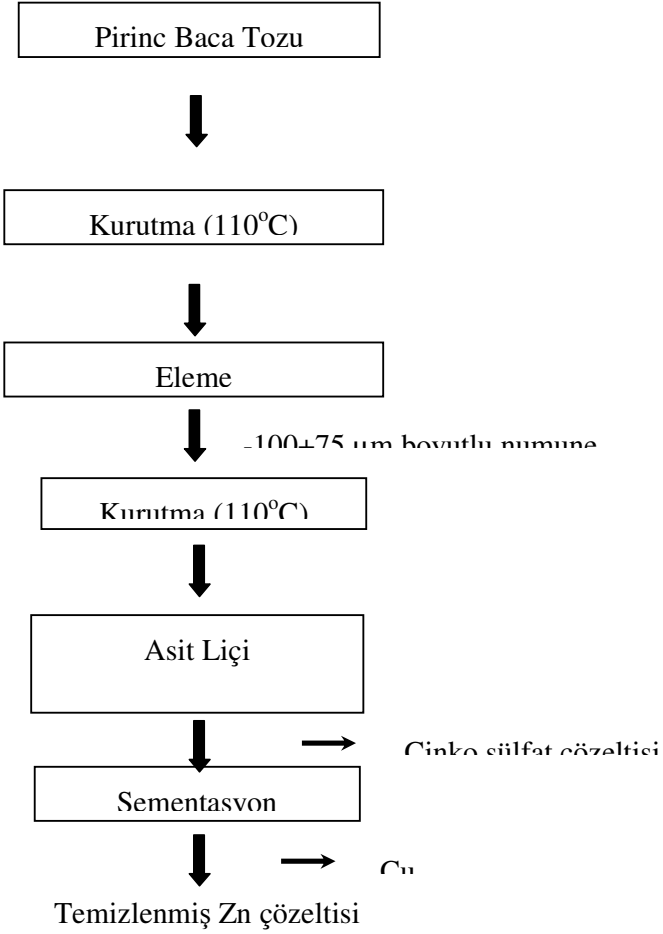
8.2 Deneylerin Yapılışı

Pirinç üretim tesisinden temin edilen baca tozları ilk önce sırasıyla 150, 100, 75 ve 45 μm lik elekler kullanılarak eleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu boyut ayırma işleminden alınan sonuçlar Çizelge 8.3'te verilmiştir. Çizelge 8.3'ten görüleceği gibi elimizdeki numunenin büyük bir kısmı -100+75 μm aralığında bulunduğundan -100+75 μm parça boyutu aralığı çalışılacak boyut olarak belirlenmiştir.

Çizelge 8.3 Baca tozu numunesi elek analiz sonuçları

Tane Boyutu	Numune Yüzdesi
-150 +100	%18,1
-100 +75	%51,6
-75 +45	%20,2
-45	%10,1

Liç işlemlerine başlamadan önce çalışılacak numuneler 110°C'de 2 saat süre ile kurutulmuştur. Çalışmalar esnasında Şekil 8.5'te verilmiş olan akım şeması takip edilmiştir.



Şekil 8.5 Deneysel çalışma akım şeması.

Boyut ayırma ve kurutma işlemlerinden sonra liç için hazır hale getirilen numuneler daha önceden belirlenen katı sıvı oranlarında (1/5, 1/10, 1/20, 1/50 ve 1/100) ve oda sıcaklığında liç işlemine tabi tutulmuştur. Katı sıvı oranlarına göre liç verimi belirlenerek, diğer deneylerde esas alınacak katı-sıvı oranı seçilmiştir. Katı-sıvı oranı belirlendikten sonra farklı molaritelerde (0,1, 0,5, 1, 1,5 2) yapılan liç işlemleri ile en iyi verimin alındığı molarite belirlenmiştir. Daha sonra, belirlenen parametreler (katı-sıvı oranı ve molarite) ile üç farklı asitle (H_2SO_4 , HCl, HNO_3) deneyler yapılmıştır.

Öncelikle oda sıcaklığında farklı asitlerle 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık liç işlemleri yapılmış ve atomik absorpsiyon spektrometresinde analizleri gerçekleştirilmiştir. Böylece aynı koşullarda oda sıcaklığında hangi asidin daha verimli olduğu belirlenmiştir. Daha sonra aynı süre ve asitlerle 50 °C ve 75 °C'de deneyler yapılmıştır. Böylece farklı sıcaklıklarda hangi asitlerin daha verimli olduğu, aynı asitler arasında hangi sıcaklık ve sürelerde optimum

verimlerin elde edildikleri araştırılmış ve grafikleri çıkarılmıştır.

Liç işlemleri tamamlandıktan sonra seçilen 3 numuneye sementasyon işlemi uygulanarak elde edilen çözeltinin temizlenmesi konusunda da çalışma yapılmıştır. Yapılan bütün liç işlemlerinin sonuçları çizelge halinde Ek 1 ve Ek 2 'de verilmiştir.

9. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

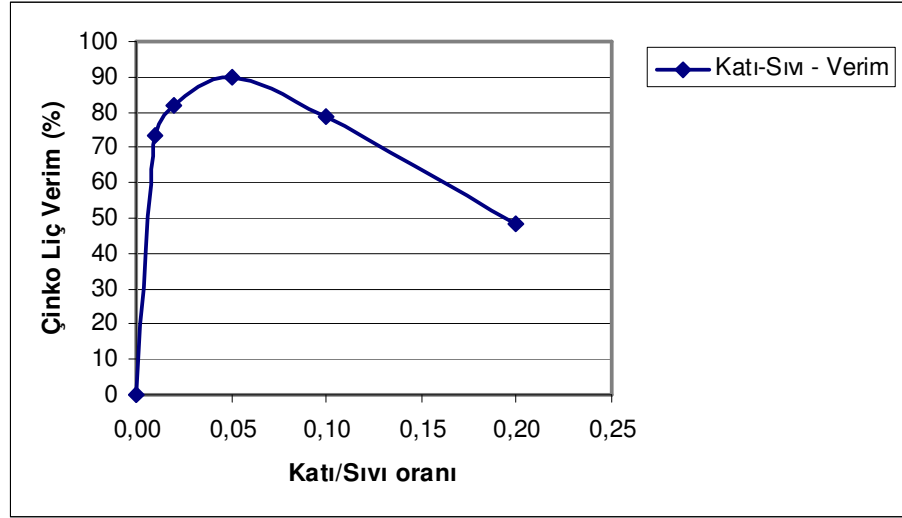
Deney sonuçları yüzde liç verimi olarak değerlendirilmiştir. Zn ve Cu'ın çözeltiye geçme oranları liç verimi ekinde aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Zn Liç Verimi} = \frac{\text{Çözeltideki Zn Oranı}}{\text{Baca Tozundaki Zn Oranı}} \times 100$$

9.1 Katı Sıvı Oranının Çinko Liç Verimine Etkisi

Deneyisel çalışmalara öncelikle liç işlemlerinde kullanılacak katı-sıvı oranını belirlemek amaçlı deneylerle başlanmıştır. Bu amaçla 0,5M H₂SO₄ kullanılarak oda sıcaklığında 30 dakika süreli liç işlemleri sırasıyla 1/100, 1/50, 1/20, 1/10 ve 1/5 katı-sıvı oranları ile gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin liç işlemi sonrasında atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizleri yapılmıştır. Bununla ilgili sonuçlar Ek 1'de verilmiştir.

Yapılan ilk liç işlemlerinin analiz sonuçlarından liç işlemindeki çinko liç veriminin katı-sıvı oranına göre değişimi Şekil 9.1'de verilmiştir. Şekil 9.1'de görüldüğü üzere verim 1/100, 1/50, 1/20, 1/10 ve 1/5 katı sıvı oranlarında sırasıyla; %73,62; %82,12; %90; %78,7 ve %48,2 olmaktadır. Katı-sıvı oranı bize çözelti olarak kullandığımız asidin ıslatabileceği veya reaksiyona girebileceği maksimum katı miktarını göstermektedir. Grafikte de görüldüğü gibi 1/20'nin üzerindeki katı-sıvı oranlarında (1/10, 1/5) çözeltinin reaksiyona girebileceği katı miktarı gerekenin çok üstünde olmakta ve çözünmede bir düşüş gözlemlenmektedir. Bu da verimde düşüşe sebep olmaktadır. En yüksek verim 1/20 katı sıvı oranında %90 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre çalışılacak katı-sıvı oranı 1/20 olarak seçilmiş ve deneylere bu katı-sıvı oranıyla devam edilmiştir.



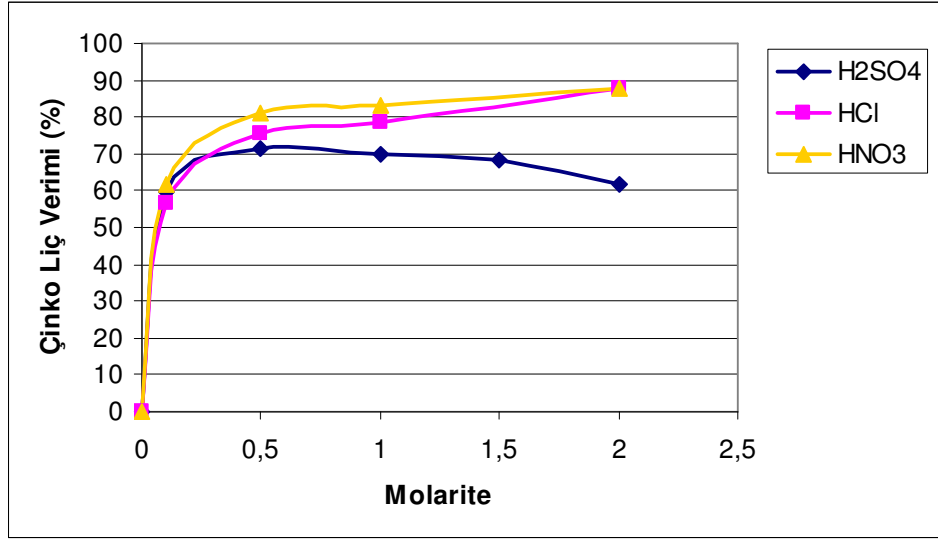
Şekil 9.1 H_2SO_4 kullanılarak oda sıcaklığında 30 dk liç işleminde çinko liç verimin katı-sıvı oranına bağlı olarak değişimi.

Zeydabadi vd. (1997) nin yüksek fırın baca tozlarından çinko geri kazanımı amacıyla yaptıkları deneysel çalışmalarda uygun katı-sıvı oranını 1/10 olarak belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalarda 1/20 katı-sıvı oranı en yüksek verimi sağladığı için bu oranla çalışmalar sürdürülmüştür.

9.2 Molaritenin Çinko Liç Verimine Etkisi

Katı-sıvı oranı belirlendikten sonra ikinci olarak çalışılacak molaritenin seçimine yönelik deneyler yapılmıştır. Bu amaçla yapılan deneyler, her üç asit içinde (H_2SO_4 , HCl ve HNO_3), oda sıcaklığında ve 30 dakikalık liç süresince sırasıyla 0,1, 0,5, 1 ve 2 M'lık çözeltiler ile gerçekleştirilmiş ve çözeltilerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Molarite belirleme deneylerinin sonuçları Şekil 9.2'de verilmiştir. Şekil 9.2'de görüldüğü gibi HCl ve HNO_3 çözeltileri içinde verim, molarite 0,1'den 2'ye doğru yükseldikçe artış göstermektedir. HCl 'de sırasıyla elde edilen verim %56,66; %75,72; %78,48; %87,99 olurken HNO_3 içinde ise sırasıyla %61,87; %81,37; %83,3; %87,51 olmuştur. Sonuçlardan 2M ve 1M arasında çok az bir verim artışı olduğu görülmektedir. H_2SO_4 ile elde edilen sonuçlar ise sırasıyla %59,73; %71,42; %69,76; %68,31 (1,5M için) ve %61,87 şeklinde olmuştur. 0,5 ve 1 M değerlerinde en yüksek verim sağlanırken, molarite yükseldikçe verimin düştüğü gözlemlenmiştir. Her üç asidin karşılaştırmasını yapabilmek amacıyla bundan sonraki liç işlemlerinde 1M'lık çözeltiler kullanılarak deneysel çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 9.2 H₂SO₄, HCl, HNO₃ ile oda sıcaklığında ve 30 dk. liç süresince yapılan liç deneylerinde çinko liç veriminin molariteye göre değişimi.

Abdel Basir, ve Rabah (1999), pirinç ergitme curuflarındaki metallerin geri kazanımı amacıyla yaptıkları deneysel çalışmalarda liç çözeltisi için en uygun molarite 6 M olarak belirlenmiştir.

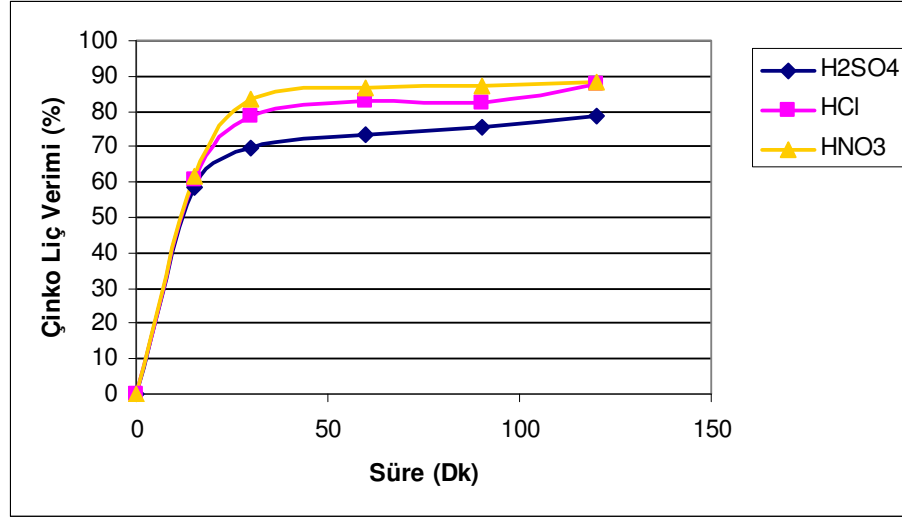
Zeydabadi, vd. (1997) nin yüksek fırın baca tozlarından çinko geri kazanımı amacıyla yaptıkları deneysel çalışmalarda ise liç işlemleri için uygun asit konsantrasyonu 1 M olarak belirlenmiştir.

9.3 Sürenin Çinko Liç Verimine Etkisi

Çalışılacak katı-sıvı oranı ve molarite belirlendikten sonra, üç asidin değişik süre ve sıcaklıklarda liç verimi üzerine etkileri belirlenmiştir. İlk önce oda sıcaklığınca tüm asitlerin süreye bağlı olarak verim değişimleri araştırılmıştır. Bu amaçla 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu deneylerin sonuçları Şekil 9.3’de verilmiştir.

Şekil 9.3’e göre liç işleminde 60 dakikada maksimum verime yaklaşılmaktadır. HCl için elde edilen verim değerleri sırasıyla %60,47, %78,48, %82,9, %82,34 ve %87,6’dır. HNO₃ için ise sırasıyla %61,61, %83,3, %86,76, %87,34 ve %88,43 olmaktadır. Bu iki asitte 60 dakikadan sonra verimdeki artış ivmesinin düştüğü gözlemlenmektedir. Bundan dolayı bu iki asit için 60 dakikalık liç uygundur. Fakat H₂SO₄ ile yapılan deneylerde ise artış eğilimi süre ilerledikçe

devam etmektedir. Bu asit ile elde edilen sonuçlar sırasıyla %58,72, %69,46, %73,22, %75,46 ve %78,75 olmuştur. Bu artış eğilimi Şekil 9.3'te de açıkça görülebilmektedir. Süreye bağlı olarak verimdeki bu artıştan dolayı H_2SO_4 ile yapılacak çalışmalarda uzun süreli liçler daha uygundur.



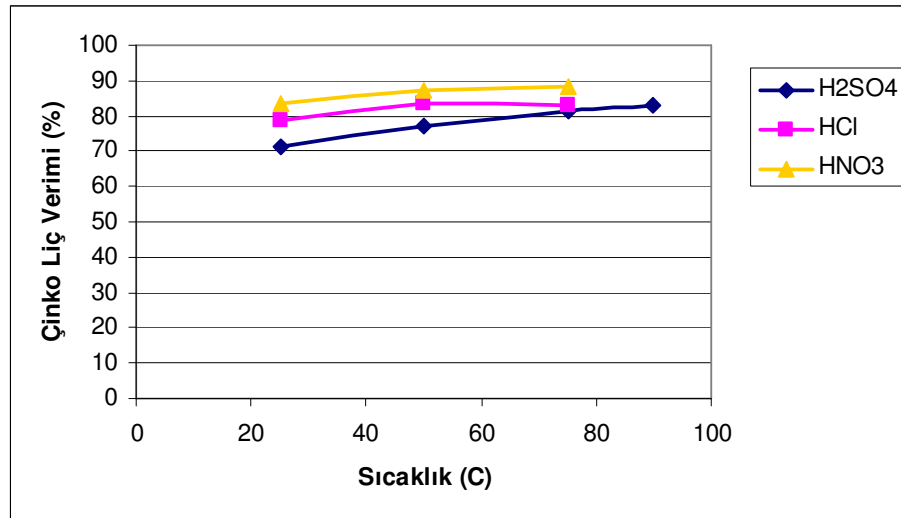
Şekil 9.3 H_2SO_4 , HCl, HNO_3 ile oda sıcaklığında yapılan liç işlemlerinde sürenin çinko liç verimine etkisi.

HNO_3 ve HCl, H_2SO_4 'e göre daha kuvvetli asitlerdir. Bu asitlerin çinkoyu çözmesi daha kolay olmakta, H_2SO_4 'ün çinkoyu çözebilmesi için daha uzun süreye ihtiyaç duyulmaktadır. HNO_3 ve HCl içinde çinko ilk 30 dakika içinde büyük oranda çözeltiye geçmektedir. Yapıda bulunan ve çözeltiye geçmeyen çinko, kompleks çinko bileşikleri halinde bulunabileceğinden, bu kompleks bileşikler çözünmeyi zorlaştırmaktadır. Bu nedenle HNO_3 ve HCl kullanıldığında, liç süresinin 30 dakikanın üzerine çıkmasının liç veriminde bir etkisi olmamaktadır. H_2SO_4 baca tozunda bulunan çözünebilecek yapıdaki çinkoyu daha uzun sürede çözeltiye alabilmektedir. HNO_3 ve HCl için en uygun süre 30 dk alınabilirken H_2SO_4 için en uygun sürenin 120dk olduğu görülmektedir.

Zeydabadi, vd. (1997) nin ve arkadaşlarının yüksek fırın baca tozlarından çinko geri kazanımı amacıyla yaptıkları deneysel çalışmalarda liç işlemleri için uygun liç süresi olarak 10 dakika belirlenmiştir.

9.4 Sıcaklığın Çinko Liç Verimine Etkisi

Farklı sıcaklıklarda yapılan liç işlemlerinde oda sıcaklığı dışında 50 ve 75°C'lik sıcaklıklar denenmiştir. Bu çalışmalarda 30 dakikalık liç süresi ve 1M'lık çözeltiler sabit deneysel parametreleri oluşturmuştur. Bu liç deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 9.4'te verilmektedir. Sıcaklığın liç işlemindeki verime etkisi her üç asitte de fazla olmamaktadır. Elde edilen liç verimleri HCl için sırasıyla %78,48, %83,32 ve %82,32'dir. HNO₃ için ise sırasıyla %83,3, %87,07 ve %88,43 olmuştur. H₂SO₄ içinde ise verimler sırasıyla %71,42, %77,3, %81,64 ve %83,21 (H₂SO₄'te 90°C'da) olmuştur. Yukarıda verilen sonuçlar ve Şekil 9.4'ten gözlemlendiği gibi her üç asitte de sıcaklıkla beraber verim artışı oluşmaktadır. Fakat bu artış değeri çok düşüktür ve 50°C'in üzerindeki çalışmaların ekonomik olmayacağı gözlemlenmiştir.



Şekil 9.4 H₂SO₄, HCl, HNO₃ ile 30 dk süresince yapılan liç deneylerinde sıcaklığın verime etkisi.

Deneyler sırasında sıcaklık arttıkça çinko veriminin (% geri kazanım) arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlarının da artmasıdır. Reaksiyonların hızları arttıkça çözünen madde miktarı da buna paralel artacaktır. Katı maddelerin sıvı içindeki çözünme reaksiyonları ısı alan reaksiyonlar oldukları için, sisteme ısı girişi yapıldığında, bu durum ısıнын çözünme enerjisi olarak kullanılmasını sonuç verecek ve artan sıcaklıkla çözünme artacaktır. Deneysel çalışmalarda sıcaklıkla beraber gelişen verim artışı, asit türüne bağlı olarak 50°C'den sonra ya sabit kalmakta ya da çok az yükselmektedir. Bu nedenle 50°C'lik liç sıcaklığının optimum sıcaklık olduğuna karar verilmiştir.

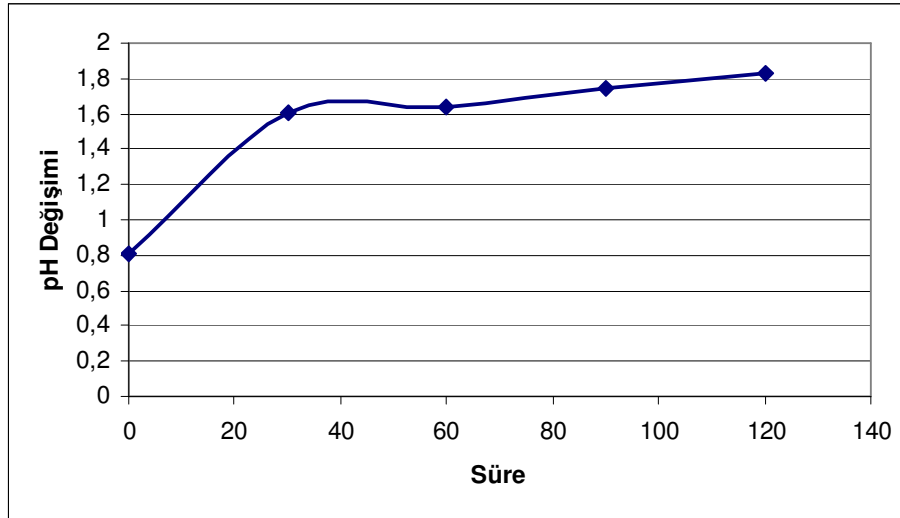
Zeydabadi, vd. (1997) nin yüksek fırın baca tozlarından çinko geri kazanımı amacıyla yaptıkları deneysel çalışmalarda liç işlemleri için uygun sıcaklığı oda sıcaklığı olarak belirlemişlerdir.

Yapılan deneysel çalışmalara göre çinko geri kazanımı için liç işleminde optimum koşullar asit türüne göre değişiklik göstermektedir. HNO_3 için 1M'lık çözeltinin kullanıldığı 50°C 'ta 60 dakikalık liç işlemi; HCl için 1M'lık çözeltinin kullanıldığı 50°C 'ta 60 dakikalık liç işlemi; H_2SO_4 için ise 0,5M'lık çözeltinin kullanıldığı 75°C 'ta 120 dakikalık liç işlemi optimum sonuçları vermektedir.

Tüm deneyleri karşılaştırdığımızda ise ideal koşullar şöyledir: 1M'lık HCl çözeltisi, 1/20 katı/sıvı oranı 50°C sıcaklık ve 60 dakikalık liç süresi olarak belirlenmiştir.

9.5 Sürenin pH'a Etkisi

Çinko geri kazanımı için ideal koşullar belirlendikten sonra, süreyle pH değişimini gözlemlemek amacıyla 0,5M H_2SO_4 kullanılarak 1/20 katı-sıvı oranında 120 dakikalık bir liç deneyi boyunca 30, 60, 90 ve 120'nci dakikalarda pH değerleri ölçülmüştür. pH'ın süreye göre değişimi Şekil 9.5'teki grafikte görülmektedir.



Şekil 9.5 0,5M H_2SO_4 kullanılarak 1/20 katı-sıvı oranında 120 dk. liç deneyinde sürenin pH'a etkisi.

Şekil 9.5'te görüldüğü üzere liç işlem süresi arttıkça çözeltinin pH'ı artmaktadır. 30. dakikadan sonra pH değerinin değişim hızı azalmaktadır. pH'taki değişim çözünme reaksiyonlarının doğal sonucudur.



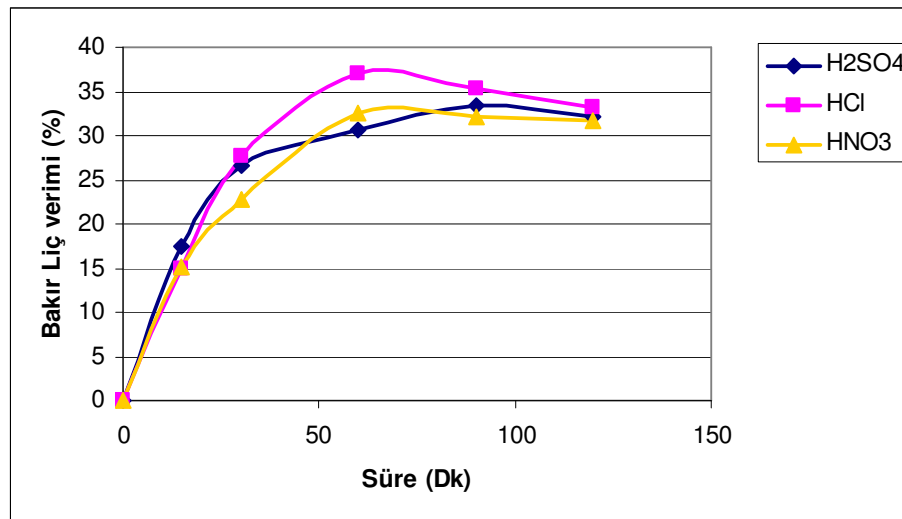
Liç işlemi esnasında H_2O arttıkça H^+ iyonları azalmakta böylece pH artmaktadır.

9.6 Çözeltiye Geçen Bakırın İncelenmesi

Deney çalışmalarda kullanılan numune yüksek miktarda bakır içerdiğinden, yapılan liç çalışmalarında çinkoyla birlikte çözeltiye geçen bakır miktarları da belirlenmiş ve süre ile sıcaklığın bakır liç verimine etkileri tespit edilmiştir.

9.6.1 Sürenin Bakırın Çözünmesine Etkisi

Bakır çözünmesi üzerine sürenin etkisini incelemek amacıyla yapılan deneyler, oda sıcaklığında, 1/20 katı-sıvı oranında ve her üç asidin 1'er M'lık çözeltileri oluşturularak 15, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.6 bakır kazanımına sürenin etkisini göstermektedir. 15 dakikadan 60 dakikaya kadar önemli oranda bir verim artışı söz konusudur. Artış H_2SO_4 içinde 60. dakikadan sonra yavaşlamaktadır. HCl kullanıldığında 60. dk.dan sonra bakır liç veriminde düşüş gözlenirken, HNO_3 içinde ise sabit kalmaktadır.

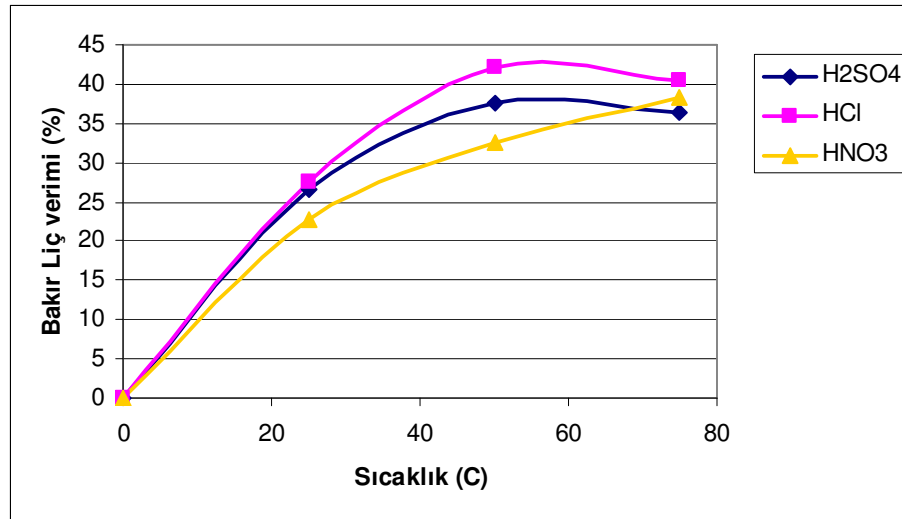


Şekil 9.6 H_2SO_4 , HCl, HNO_3 ile oda sıcaklığında yapılan liç işlemleri sonucu sürenin bakırın çözünmesine etkisi.

Çinkonun çözünme hızı ve eğilimi bakırdan daha fazla olduğundan dolayı, çinko liç verimine göre bakırın çözünme verimi daha düşük kalmaktadır. Çinkonun ilk 30 dakikada büyük oranda çözünmüş olması, asidin bakırı daha fazla çözmesine yol açmaktadır. Ancak 60 dakikadan sonra çözünebilecek bakır miktarının azalması ve çözeltinin pH'ının yükselmesi bakır çözünürlüğünün durmasına yol açmıştır.

9.6.2 Sıcaklığın Bakırın Çözünmesine Etkisi

Sıcaklığın etkisini görmek için 1/20 katı-sıvı oranı kullanılarak, 1 M'lık çözeltiler ile 30 dakikalık liç işlemleri 25, 50 ve 75°C'lerde tekrarlanmıştır. Sıcaklıkla verimin artışı Şekil 9.7'de verilmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber her üç asitte de verim artışı gözlemlenmiştir. Bu verim artışı 25 °C den 50 °C'ye geçerken büyük bir artış gösterirken, 50 °C'den sonra artış HNO₃ için devam ederken HCl ve H₂SO₄ içinde sabit kalmaktadır.



Şekil 9.7 H₂SO₄, HCl, HNO₃ ile yapılan 30 dk. liç işlemleri sonucu sıcaklığın bakırın çözünmesine etkisi.

Sıcaklık artışı, bakır çözünme reaksiyonuna olumlu yönde etki etmektedir. Bunun nedeni de daha önce çinko liç deneyleri konusunda da değindiğimiz gibi sıcaklık arttıkça reaksiyon eğiliminin ve hızlarının artması olarak açıklanabilir.

9.7 Liç Sonucunda Elde Edilen Çinko Çözeltilerinin Temizlenmesi

Liç işlemleri sonucunda elde edilen çözeltilerden seçilen üç numuneye bakırın temizlenmesi amacıyla sementasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için kullanılan numunelerin sementasyon işlemi öncesi ve sonrası bakır içerikleri ile bakır giderme verimleri Çizelge

9.1’de verilmiştir. Sementasyon işlemiyle bakırı çöktürmek için çözeltinin pH’ı 5 olarak ayarlanmıştır. pH ayarı için NaOH kullanılmış ve eklenen çinko miktarı



reaksiyonuna göre stokiyometrik oranda seçilmiştir.

Çizelge 9.1 Sementasyon parametrelerine göre elde edilen bakır giderme verimleri.

Sementasyon parametreleri	Sementasyon Öncesi Bakır İçeriği (%)	Sementasyon Sonrası Bakır İçeriği (%)	Bakır Giderimi (%)
1M H ₂ SO ₄ , 30 dk., 25°C	17,9	7,34	% 59
0,5M H ₂ SO ₄ , 15 dk., 75°C	18,6	11,25	% 39,5
0,5M H ₂ SO ₄ , 15 dk., 50°C	14,3	10,98	% 23,2

Sementasyon işlemi sonrası %17,9 Cu içeren numuneden %59 oranında bakır giderilmiş, %18,6 Cu içeren ikinci numuneden %39,5 oranında bakır giderilmiş ve %14,3 Cu içeren son numuneden de %23,2 oranında bakır giderilmiştir.

Sementasyon işleminin verimi çeşitli parametreler değiştirilerek arttırılabilir. Kullanılan NaOH miktarı arttırılarak pH değişimi sağlanabilir. Ayrıca iki kademeli sementasyon işlemi uygulanılarak bu işlemde daha fazla verim alınabilir. Bunun için liç çözeltisi önce ilk sementasyon işlemine tabi tutulur, elde edilen numune hidrometalurjik demir eliminasyonu ile demirden temizlenir ve ikinci sementasyon işlemi ile bakır tamamen uzaklaştırılabilir

10. GENEL SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Hidrometalurjik yöntemle pirinç baca tozlarından çinkonun geri kazanılması mümkün ve verimliliği yüksek bir uygulamadır.
- Deneysel çalışmalar, sıcaklığın artması ile kazanılan çinko veriminin arttığını göstermiştir. Süre artışının da verim üzerinde olumlu bir etkisi vardır.
- Pirinç baca tozundan çinkonun geri kazanımı amaçlı liç işlemlerinde kullanılan asit çözeltileri içinde HNO_3 , en iyi çözücü olarak gözlenmiştir. Sıralama $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ şeklinde olmuştur.
- En düşük çinko liç verimi, 0,5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 1/5 katı sıvı oranı, oda sıcaklığı ve 30 dakikalık liç işlemi süresi sonucunda %48,2 olarak belirlenmiştir.
- HCl, bakırı en fazla çözen asit olarak gözlenmiştir. Bakır geri kazanımında kullanılan asitlerin etkinliği $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$ şeklinde olmuştur.
- Optimum liç koşulları: 1M'lık HCl çözeltilisinde, 50°C sıcaklıkta ve 60 dakika süreyle yapılan liç işlemi olarak belirlenmiştir.
- Pirinç baca tozundan çinko geri kazanım işleminde HNO_3 daha yüksek liç verimi sağlamasına karşın, bu asitle çalışmanın zorluğu ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle HCl tercih edilmelidir.
- H_2SO_4 ; diğer asitlere göre çalışması ve geri dönüşümü daha kolay ve ucuz olan bir asit olmasına karşın liç veriminin yükseltilmesine ihtiyaç vardır. Bu amaçla liç şartları geliştirilmeli ve farklı parametreler denenmelidir.
- Sementasyon işleminde verimliliği arttırmak için daha fazla deneysel çalışmaya ve daha çok parametre incelemesine ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

Abdel Basir S. M., Rabah M. A., (1999) “Hydrometallurgical Recovery of Metal Values From Brass Melting Slag.” Hydrometallurgy v.53, p.31-44, 06.04.1999

Açma, E. (1980), “Çinkur Nötr Çözümleme Artıklarının Metalurjik Olarak Değerlendirilmesi”; İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi Bitirme Ödevi.

Addemir, O., Açma, E., Arslan C., (1995) “Çinko”, Sistem Yayıncılık, Mart 1995.

Aldı T., (2004) “Uçucu Küllerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi” Y.T.Ü. Metalurji Fakültesi Bitirme Tezi.

Arslanbaş N., (1978). “Curuftan Çinko Üretimi”; İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi Bitirme Ödevi.

Barnitt E.C., Nenniger E.H., Ziewinski D. (1992) “A Hydrometallurgical Process to Treat Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust” Hydrometallurgy v.30, p.59-68, 1992

Baytekin Ö., (2000). “Çinko İçeren Atıkların Değerlendirilmesi”; İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi Bitirme Ödevi.

Canterford J.H., Sobel K.E., Choice G., Owen P., (1994) “Application of REDOX Technology to the Recovery of Zinc.” In: Proc. Conf. XV CMMI Congress. Metals Technology and Extractive Metallurgy, Vol 2, 4-9 Eylül. Johannesburg, Güney Afrika, South African Institute of Mining and Metallurgy. 1994. p. 289-293

Demirkıran N., Ekmekyapar A., Künkül A., Baysar A., (2006) “A Kinetic Study of Copper Cementation with Zinc in Aqueous Solutions” International Journal of Mineral Processing v.82, p. 80-85, 13.10.2006

Dostoğlu L., (1981). “Çinkur Liç Atıklarının Hidrometalurjik Değerlendirilmesinde Demirin Jarosit Halinde Çöktürülmesi”, İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi Bitirme Ödevi

Dutra A. J. B., Paiva P. R. P., Tavares L. M., (2006) “Alkaline Leaching of Zinc From Electric Arc Furnace Steel Dust.” Minerals Engineering v.19, No.5, p. 478-485, 24.08.2005

Dvorak P., Jandova J., (2005) “Hydrometallurgical Recovery of Zinc From Hot Dip Galvanizing Ash.” Hydrometallurgy v.77, p.29-33, 08.10.2004

Guy S., Broadbent C.P., Lawson G.J., (1983) “Cupric Chloride Leaching of a Complex Copper / Zinc / Lead Ore” Hydrometallurgy v.10, p. 243-255, 1983

Güresin N., Topkaya Y., (1994) “Çinko Üretim Yöntemleri”, Metalurji Dergisi, Sayı 93, Sayfa 25 – 40, Aralık 1994.

Habashi F, (1986) “Hydrometallurgy” v.25, sayı 1, Mart 1986.

Habashi F., (1997) “Handbook of Extractive Metallurgy”, Volume 1: The Metal Industry Ferrous Metals

Habashi F, (2005) “A Short History of Hydrometallurgy” v.79, p.15-22

Jha M. K., Kumar V, Singh R. J., (2000) "Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc From Industrial Wastes." Resources Conservation and Recycling v.33, p.1-22, 29.11.2000

Kanber D. A., (1982). "Çinko Çözömlendirme Artıklarına Genel Bir Bakış ve Bu Artıklardan Kurşun Üretimi" ; İ.T.Ü. Metalurji Faköltesi Bitirme Ödevi

Kılınç O., (1996). "Çinko Hidrometalurjisinde Demir Problemi"; İ.T.Ü. Metalurji Faköltesi Bitirme Ödevi.

Kurama H., Göktepe F., (2003) "Recovery of Zinc From Waste Material Using Hydrometallurgical Processes." Environmental Progress v.22, no.3, p. 161-166, Ekim 2003

Leclerc N., Meux E., Lecuire J. M., (2002) "Hydrometallurgical Recovery of Zinc and Lead From Electric Arc Furnace Dust Using Mononitritotriacetate Anion and Hexahydrated Ferric Chloride." Journal of Hazardous Materials B.91, p.257-270, 12.12.2001

Nesbitt C.C., Xue S, (1995) "Recycling of Base Metals From Metal Wastes of Brass Foundries. Treatment and Minimization of Heavy Metal-Containing Wastes", Proc. Int. Symp., p.43-56, Şubat 1995

Nilsson L., Petersson S., (1996) "New Process for Zinc Recovery From Bacterial Leach Solution." Scandinavian Journal of Metallurgy, v.25, p.161-171, Ağustos 1996

Özdemir N., Çalışkan M., 2003. "Çinko Kaplama Tesisindeki Atıklar ve Çevre Mevzuatı".

Rabah M.A., (1998) "Combined Hydro-Pyrometallurgical Method for the Recovery of High Lead / Tin / Bronze Alloy From Industrial Scrap" Hydrometallurgy v.47 p.281-295, 1998

Radu Barna, Haw-Ryong Bae, Jacques Mehu, Hans van der Sloot, Pierre Moszkowicz, Christian Desnoyers, 1999. "Assessment of Chemical Sensitivity of Waelz Slag." Waste Management, v.20 n.2, p. 115-124, Nisan 2000

Rosenqvist T., (1983) "Principles of Extractive Metallurgy" McGraw-Hill, 2nd Ed., 1983.

Tailoka F., Fray D.J., (1998) "Recovery of Zinc From Jarosite Residues by Chlorination With Both Chlorine and Scrap Polyvinyl Chloride." Trans Instn Min Metal v.4 section c, p.60-107, 1998

Zeydabadi A. B., Mowla D., Shariat M. H., Kalajahi J. F., (1997) "Zinc Recovery From Blast Furnace Flue Dust." Hydrometallurgy v.47, p.113-125, 17.06.1997

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://ekutup.dpt.gov.tr>, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu; Ankara 2001.

[2] <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87inko>

[3] www.gemad.org.tr

EKLER:**Ek 1**

Molarite	Asit	Süre	Sıcaklık	K/S	Zn Liç Verimi (%)
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/100	73,62
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/50	83,12
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	90
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/10	78,7
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/5	48,2
0,5	H ₂ SO ₄	15dk	25	1/20	58,06
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	71,42
0,5	H ₂ SO ₄	60dk	25	1/20	75,37
0,5	H ₂ SO ₄	90dk	25	1/20	78
0,5	H ₂ SO ₄	120dk	25	1/20	78,22
1	H ₂ SO ₄	15dk	50	1/20	61,74
1	H ₂ SO ₄	30dk	50	1/20	77,3
1	H ₂ SO ₄	60dk	50	1/20	78,3
1	H ₂ SO ₄	90dk	50	1/20	80,01
1	H ₂ SO ₄	120dk	50	1/20	84,14
1	H ₂ SO ₄	15dk	75	1/20	74,49
1	H ₂ SO ₄	30dk	75	1/20	81,64
1	H ₂ SO ₄	60dk	75	1/20	86,94
1	H ₂ SO ₄	90dk	75	1/20	87,6
1	H ₂ SO ₄	120dk	75	1/20	89,22
1	H ₂ SO ₄	30dk	90	1/20	83,21
0,1	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	59,73
1	H ₂ SO ₄	15dk	25	1/20	58,72
1	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	69,76
1	H ₂ SO ₄	60dk	25	1/20	73,22
1	H ₂ SO ₄	90dk	25	1/20	75,46
1	H ₂ SO ₄	120dk	25	1/20	78,75
1,5	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	68,31
2	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	61,87
0,1	HCl	30dk	25	1/20	56,66
0,5	HCl	30dk	25	1/20	75,72

1	HCl	15dk	25	1/20	60,47
1	HCl	30dk	25	1/20	78,48
1	HCl	60dk	25	1/20	82,9
1	HCl	90dk	25	1/20	82,34
1	HCl	120dk	25	1/20	87,6
1	HCl	30dk	50	1/20	82,82
1	HCl	30dk	75	1/20	75,99
2	HCl	30dk	25	1/20	87,99

0,1	HNO ₃	30dk	25	1/20	61,87
0,5	HNO ₃	30dk	25	1/20	81,37
1	HNO ₃	15dk	25	1/20	61,61
1	HNO ₃	30dk	25	1/20	83,3
1	HNO ₃	60dk	25	1/20	86,76
1	HNO ₃	90dk	25	1/20	87,34
1	HNO ₃	120dk	25	1/20	88,43
1	HNO ₃	30dk	50	1/20	87,07
1	HNO ₃	30dk	75	1/20	88,43
2	HNO ₃	30dk	25	1/20	87,51

Ek 2

Molarite	Asit	Süre	Sıcaklık	K/S	Cu Liç Yüzdesi (%)
0,5	H ₂ SO ₄	15dk	50	1/20	28,8
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	50	1/20	37,63
0,5	H ₂ SO ₄	60dk	50	1/20	45,68
0,5	H ₂ SO ₄	90dk	50	1/20	48,77
0,5	H ₂ SO ₄	120dk	50	1/20	52,95
0,5	H ₂ SO ₄	15dk	75	1/20	38,42
0,5	H ₂ SO ₄	30dk	75	1/20	44,29
0,5	H ₂ SO ₄	60dk	75	1/20	49,97
0,5	H ₂ SO ₄	90dk	75	1/20	55,17
0,5	H ₂ SO ₄	120dk	75	1/20	50,86
1	H ₂ SO ₄	15dk	25	1/20	17,39
1	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	26,67
1	H ₂ SO ₄	60dk	25	1/20	30,55
1	H ₂ SO ₄	90dk	25	1/20	33,51
1	H ₂ SO ₄	120dk	25	1/20	31,13
2	H ₂ SO ₄	30dk	25	1/20	14,8
1	H ₂ SO ₄	30dk	50	1/20	37,55
1	H ₂ SO ₄	30dk	75	1/20	36,27
1	HCl	15dk	25	1/20	14,8
1	HCl	30dk	25	1/20	27,62
1	HCl	60dk	25	1/20	37,07
1	HCl	90dk	25	1/20	35,27
1	HCl	120dk	25	1/20	33,1
1	HCl	30dk	50	1/20	42,06
1	HCl	30dk	75	1/20	40,36
1	HNO ₃	15dk	25	1/20	15,06
1	HNO ₃	30dk	25	1/20	22,74
1	HNO ₃	60dk	25	1/20	32,62
1	HNO ₃	90dk	25	1/20	32,07
1	HNO ₃	120dk	25	1/20	31,67
1	HNO ₃	30dk	50	1/20	32,66
1	HNO ₃	30dk	75	1/20	38,29

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 27.01.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1993-1999 Özel Saint Michel Fransız Lisesi

Lisans 1999-2003 İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fak.
Maden Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2004-Devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü Üretim Programı