



**ÇİNKO LAKTAT ÜRETİMİNDE
UYGUN KİNETİK MEKANİZMANIN
ARAŞTIRILMASI**

Sıla Şadiye İLHAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Doç. Dr. Fatih DEMİR
2021
Her hakkı saklıdır**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ÇİNKO LAKTAT ÜRETİMİNDE UYGUN KİNETİK MEKANİZMANIN
ARAŞTIRILMASI**

(Investigation of Suitable Kinetic Mechanism in Zinc Lactate Production)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sıla Şadiye İLHAN

Danışman: Doç. Dr. Fatih DEMİR

Erzurum
Ocak, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Sıla Şadiye İLHAN tarafından hazırlanan “Çinko Laktat Üretiminde Uygun Kinetik Mekanizmanın Araştırılması” başlıklı çalışması 21/01/2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Ömer LAÇİN

Atatürk Üniversitesi

Danışman: Doç. Dr. Fatih DEMİR

Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Doç.Dr. Ali Sinan DİKE

*Adana Alparslan Türkeř Bilim ve
Teknoloji Üniversitesi*

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim YönetmeliĐi'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Fatih DEMİR danışmanlığında sunulan “Çinko Laktat Üretiminde Uygun Kinetik Mekanizmanın Araştırılması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	11	30
Materyal ve Yöntem	0	35
Bulgular	12	20
Tartışma	6	20
Tezin Geneli	15	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Sıla Şadiye İLHAN	Doç. Dr. Fatih DEMİR
21.1.2021	21.1.2021
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışmada, bilgi, deneyim ve hoşgörüsünü esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Fatih DEMİR'e,

Fikir ve yardımları ile destek olan sayın Prof. Dr. Ömer LAÇIN'e ve Prof. Dr. Fatih SEVİM'e,

Lisans hayatım boyunca öğretmenliğini ve abiliğini esirgmeden sabırla destek olan Arş. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a,

Eğitim hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini hiç esirgemeyen, sonsuz özveri ve sabır gösteren annem Ayşe İLHAN, babam Cemil İLHAN, kardeşlerim Doğukan İLHAN ve Alperen İLHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Sıla Şadiye İLHAN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ ÇİNKO LAKTAT ÜRETİMİNDE UYGUN KİNETİK MEKANİZMANIN ARAŞTIRILMASI

Sıla Şadiye İLHAN

Danışman: Doç. Dr. Fatih DEMİR

Amaç: Gıda, kozmetik, farmakoloji, tıbbi hammadde sektörü gibi birçok sektörde kullanım alanı bulan çinko laktatın alternatif bir yöntemle üretimine ışık tutması amacıyla, Kayseri yöresinden temin edilen smitsonit cevherinin seçici bir liç reaktifi olan laktik asit ile çözünme kinetiğinin incelenmesidir.

Yöntem: Kesikli bir reaktörde smitsonit cevherinin sulu laktik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği modelini elde etmek için; tane boyutu, asit konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin çözünme üzerine etkileri incelenmiştir.

Bulgular: Smitsonit cevherinin laktik asit çözeltilerindeki çözünme hızı üzerine; sıcaklığın artmasıyla ve asit konsantrasyonunun 2 M'a kadar artmasıyla arttığı, tane boyutu ve katı/sıvı oranının artmasıyla azaldığı ve karıştırma hızının etkisinin ihmal edilecek seviyede olduğu belirlenmiştir.

Sonuç: Seçilen parametrelerin etkilerinden elde edilen deneysel veriler ve istatistiksel analiz sonucunda, çözünme prosesinin yüzeyden kimyasal reaksiyon ile kontrol edildiği ve aktivasyon enerjisinin $49,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğu bulunmuş olup prosesi temsil eden kinetik model, $1-(1-X)^{1/3} = 8,2 \cdot 10^5 e^{-49,89/RT} t$ şeklindedir.

Anahtar Kelimeler: Smitsonit cevheri, laktik asit, çözünme kinetiği, çinko laktat

Ocak 2021, 72 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

INVESTIGATION OF SUITABLE KINETIC MECHANISM IN ZINC LACTATE PRODUCTION

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih DEMİR

Purpose: To shed light on the production of zinc lactate with an alternative method, which is used in many sectors such as medicine, food, cosmetics, pharmacology, medical raw material sector, and to investigate the dissolution kinetics of smithsonite ore obtained from the Kayseri region with lactic acid, a selective leaching reagent.

Method: To obtain the dissolution kinetics model of smithsonite ore in aqueous lactic acid solutions in a batch reactor; The effects of particle size, acid concentration, solid/liquid ratio, stirring speed, and temperature parameters on dissolution were studied.

Results: The dissolution rate of smithsonite ore in lactic acid solutions; It has been determined that the rate of smithsonite ore increases with the increases of temperature and increase of the acid concentration up to 2 M, it decreases with the increase of the particle size and solid/liquid ratio. However, the effect of the stirring speed is negligible.

Conclusion: As a result of the experimental data and statistical analysis obtained from the effects of the selected parameters, it was found that the dissolution process were controlled by a chemical reaction from the surface and the activation energy was $49,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$. The kinetic model representing the process, $1-(1-X)^{1/3} = 8,2 * 10^5 e^{-49,89/RT_t}$

Keywords: Smithsonite ore, dissolution kinetics, lactic acid, zinc lactate

January 2021, 72 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	3
Türkiye maden kaynakları.....	3
Çinkonun tarihi	5
Çinkonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Çinko bileşikleri.....	6
Çinko üretimi	11
Çinko kullanım alanları.....	12
Laktik asit genel özellikleri.....	14
Laktik asitin kullanım alanları	14
Laktik asit üretimi	16
Çinko laktat	16
Hidrometalurjik Yöntemler.....	17
Liç Proseslerinin Kinetiği	18
Reaksiyon Kinetiği.....	21
Katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonları.....	22
Literatür özeti.....	27
MATERYAL ve YÖNTEM	31
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	31
Yöntem.....	33
Deneysel Sistem	33
Çözündürme İşleminde Yapılan Kimyasal Tayinler.....	34

Çinko tayini	34
Silisyum tayini	35
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	36
Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	36
Tane Boyutunun Etkisi.....	36
Karıştırma Hızının Etkisi	38
Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	40
Sıcaklığın Etkisi	43
Katı Sıvı Oranı Etkisi	45
TARTIŞMA VE SONUÇ	48
Kinetik Analiz	48
Parametrelerin Değerlendirilmesi	48
Asit Konsantrasyonunun kinetik modele uygunluğu	48
Karıştırma hızının kinetik modele uygunluğu.....	49
Katı/Sıvı oranının kinetik modele uygunluğu	50
Tane boyutunun kinetik modele uygunluğu.....	50
Sıcaklığın kinetik modele uygunluğu.....	52
Sonuç.....	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	59

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Türkiye' nin maden potansiyeli.....	3
Tablo 2. 2018 yılında dünya çapındaki çinko rezervlerinin ülkelere göre dağılımı	4
Tablo 3. Saf çinkonun önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Tablo 4. Çinko mineralleri.....	7
Tablo 5. Laktik asitin özellikleri.....	14
Tablo 6. Çinko laktatın fiziksel özellikleri	17
Tablo 7. Akışkan - katı tepkimeleri için integre edilmiş hız denklemleri	27
Tablo 8. Smitsonit cevherinin kimyasal bileşimi.....	31
Tablo 9. Smitsonit cevherine ait chart istesi	31
Tablo 10. Çözündürülme işleminde parametre değerleri.....	36
Tablo 11. Smitsonit cevherinin tane boyutları	36
Tablo 12. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi.....	37
Tablo 13. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerinde karıştırma hızının etkisi	39
Tablo 14. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerinde asit konsantrasyonunun etkisi.....	41
Tablo 15. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerinde sıcaklığın etkisi	44
Tablo 16. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranı etkisi	46
Tablo 17. Değişik kinetik modeller için istatistiksel analizle bulunan regrasyon katsayıları tablosu.....	48
Tablo 18. Farklı tane boyutları için hesaplanan t^* değerleri	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. MTA verilerine göre Türkiye'deki çinko-kurşun yatakları	4
Şekil 2. Çinko blend	8
Şekil 3. Çeşitli smitsonit şekilleri	9
Şekil 4. Hemimorfit	9
Şekil 5. Vilemit	10
Şekil 6. Franklinit	11
Şekil 7. Hidrozinkit	11
Şekil 8. Çinko fazlalığının veya çinko eksikliğinin insan vücuna etkileri	13
Şekil 9. Laktik asitin kimyasal formülü	14
Şekil 10. Çinko laktat'ın iki boyutlu formülü	16
Şekil 11. Çinko laktat'ın üç boyutlu formülü	17
Şekil 12. İlerleyen dönüşüm modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi	23
Şekil 13. Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi	24
Şekil 14. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli gösterimi	24
Şekil 15. Büzülen çekirdek modeli görsel anlatımı	25
Şekil 16. Smitsonit cevherinin XRD grafiği	32
Şekil 17. Çözündürme işleminde kullanılan deney düzeneği	33
Şekil 18. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi	38
Şekil 19. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi	40
Şekil 20. Karıştırma hızı dönüşüm grafiği	40
Şekil 21. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi	42
Şekil 22. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi	43
Şekil 23. Konsantrasyon dönüşüm grafiği	43
Şekil 24. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi	45
Şekil 25. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerine katı/sıvı oranı etkisi	47
Şekil 26. Konsantrasyonun model uygunluğu grafiği	49
Şekil 27. Karıştırma hızının model uygunluğu grafiği	49
Şekil 28. Katı/sıvı oranının model uygunluğu grafiği	50

Şekil 29. Tane boyutunun model uygunluğu grafiği	51
Şekil 30. Kimyasal reaksiyon kontrollü modelde t^* 'nin R_k ile olan değişimi	52
Şekil 31. Reaksiyon sıcaklığının model uygunluğu grafiği	53
Şekil 32. $1/T'$ ye karşı $\ln k$ grafiği	54
Şekil 33. Deneysel veriler ile model verileri arasındaki değişim.....	55



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

cm	Santimetre
g	Gram
kg	Kilogram
m	Metre
M	Molar (mol.L^{-1})
mL	Mililitre
M	Molarite
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derecesi
K	Kelvin derecesi
dk	Dakika
μm	Mikrometre
E	Aktivasyon enerjisi (kJ.mol^{-1})
R_g	İdeal gaz sabiti ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
rpm	Devir/dakika
R_k	Katı parçacığın yarıçapı (μm)
t^*	Tam dönüşüm için gereken süre (dk)
C_{Ag}	Akışkan konsantrasyonu (mol.m^{-3})
ρ_B	Yoğunluk (kg.m^{-3})
k	Reaksiyon hız sabiti (s^{-1})
k_o	Arrhenius sabiti
t	Süre (dk)
X	Çözünme kesri

GİRİŞ

Dünya nüfusunun her geçen yıl artması ile tüketim miktarı da artmaktadır. Sanayi devrimi, gelişen teknoloji ve artan tüketim oranına hız kazandırıp desteklemiştir. Bu durum göz önüne alındığında hammaddeye duyulan ihtiyaç da aynı oranda artmaktadır.

Türkiye ekonomik kalkınma ve sanayileşmenin en büyük kaynağı olan yeraltı zenginleri bakımından oldukça önemli bir konuma sahiptir. Bunun değerlendirilebilmesi ve sadece zenginlik bazında kalmaması, işlenebilir hale gelip ülkeyi kalkındırabilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Cevherlerden istenilen minerali ayırtmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Uygulanacak yöntemlerin seçiminde, kurulacak prosesin maliyet analizi en önemli faktördür. Bu yöntemlerden birisi olan, uygun çözücü kullanılarak cevherin liç edilmesi işlemi maliyet açısından en uygun olanıdır.

Doğada ham halde bulunan cevherlerin içerisinde safsızlıklar mevcuttur. Gerek bu safsızlıkları gidermek gerekse cevherin içerisinde istenilen maddeyi elde etmek için kullanılan liç yöntemi, organik veya inorganik asitler kullanılarak yapılır. Uzun zamandır inorganik asitler ile uygulanan liç yöntemi günümüzde yerini organik asitlere bırakmıştır. Organik asitlerin korozyon etkisinin az olması, geri dönüştürülme kolaylığı ve seçici çözme gibi birçok avantajlarının olması, organik asit kullanımını cazip hale getirmiştir.

Periyodik cetvelin 2B grubunda yer alan çinko, demir dışı metallere sonra en çok kullanılan üçüncü metaldir. Çinko gerek mineralleri gerekse bileşikleri ile kullanım alanını genişletmiştir. Sülfürlü, silikatlı, oksitli, karbonatlı, sülfatlı vb. mineralleri bulunmaktadır.

Dünya genelinde sülfürlü çinko bileşikleri yaygın olarak bulunmaktadır. Bu nedenle kullanım alanı çok fazladır. Fakat sülfürlü bileşiklerin işlenmesi sırasında oluşan kükürt emisyonu, sülfürlü çinko bileşiklerinin kullanım alanını kısıtlamaya başlamıştır. Bu kısıtlama oksitli, karbonatlı gibi çinko minerallerinin kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Karbonatlı çinko bileşikleri kategorisine giren smitsonit cevheri $ZnCO_3$ kimyasal formülüne sahip olup çinko bulunan maden yataklarının oksidasyon bölgelerinde oluşur. Dünya üzerinde İngiltere, İspanya, ABD, Almanya ve Türkiye'de önemli smitsonit yatakları mevcuttur. Ülkemizde Kayseri, Amasya, Yozgat, Niğde, Balıkesir, Çanakkale, İzmir, Malatya, Rize, Trabzon, Giresun ve Ordu'da çinko madenleri bulunmaktadır.

Laktik asit, dünya çapında endüstriyel ve biyoteknolojik uygulamada yaygın olarak kullanılan, fermantasyon veya kimyasal sentez yoluyla üretilen organik bir asittir. Halk arasında süt asidi olarak adlandırılan laktik asidin saf ve susuz formu beyaz kristal yapıdadır. Kokusuzdur ve uçucu değildir. Laktik asit sanayide, tarımsal faaliyetlerde, hayvancılıkta, ilaç üretiminde, gıda sektöründe ve insan yaşamıyla ilgili birçok alanda aktif olarak kullanılmaktadır. Laktik asidin biyolojik olarak parçalanabilir polimerler, çevreye zarar vermeyen çözücüler ve oksijenli kimyasallar için bir hammadde olarak kullanılması sebebiyle büyük hacimli kullanımların geliştirilmesi ve küresel laktik asit tüketiminin yakın gelecekte hızla artması beklenmektedir.

Çinko laktat, antimikrobiyal özellikleri, diş plağı ve tartar oluşumunu azaltma veya engelleme yeteneği nedeniyle esas olarak diş macunu, gargara gibi diş bakım ürünlerinde kullanılır. Organik bir mineral olarak, diğer çinko tuzlarına göre üstün biyoyararlanımı, fizyolojik uyumluluğu nedeniyle diğer organik kaynaklara göre daha çok tercih edilir.

Bu tez çalışmasında, Kayseri Zamantı bölgesinden temin edilen smitsonit (çinko karbonat) cevherinin seçici bir liç reaktifi olan laktik asitle çözünme kinetiğine, uygun bir modelin belirlenmesi ve çinko laktatın eldesine önemli bir bilgi sağlaması amaçlanmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Türkiye maden kaynakları

Türkiye maden potansiyeli bakımından oldukça zengin bir ülkedir. Ülkemiz sahip olduğu maden çeşitlilikleri ile kendine yetebilmesinin yanı sıra dünya pazarında ticareti yapılan madenleri ihraç edebilmektedir.

Türkiye'nin maden kaynaklarından biri olan çinko, geçmişten günümüze kadar aktif halde kullanılan önemli madenler gurubunda yer almaktadır.

Ülkemiz metalik olarak toplam 5,741,338 ton çinko rezervine sahiptir. Bu toplamın görünür rezervi 1,305,688, muhtemel rezervi 1,238,555 ve mümkün rezervi 2,294,479 tondur. Türkiye yılda 60 bin ton civarında çinko metali tüketmektedir.

Türkiye'nin maden potansiyeli Tablo 1' de verilmiştir (Anonim 2003).

Tablo 1. Türkiye' nin maden potansiyeli

Maden cinsi	Rezerv (görünür+muhtemel) ton
Altın	700
Bakır	1,786,000
Boksit	87,375,000
Bor	3,066,300,000
Civa	3,820
Çinko	2,294,479
Demir	122,000,000
Gümüş	6,062
Krom	26,000,000
Kurşun	860,387
Kükürt	626,000
Linyit	13,300,000,000
Manganez	32,00,000
Ve diğerleri	36,152,104,399

Çinko mineralleri genellikle kurşun mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) verilerine göre ülkemizdeki çinko-kurşun yatakları başlıca Aladağ (Orta Toroslar), Rize (Çayeli), Amasya (Gümüşhacıköy), Siirt (Madenköy), Çanakkale ve Gümüşhane bölgelerinde bulunmaktadır (Anonim 2003). Türkiye'deki başlıca çinko-kurşun yatakları Şekil 1'de verilmiştir.

Çinkonun tarihi

M.Ö 2000 yıllarında metal olarak bilinmeyen fakat alaşım elementi olarak pirinç yapımında kullanılan çinko, Çinliler ve Romalılar tarafından uzun yıllar kullanılmıştır. Transilvanya’da bulunan dini bir heykel dünyada bulunmuş en eski çinko kalıntısıdır. Bu heykelin analizlerde % 87,5 Zn + % 11,5 Pb + % 1 Fe içerdiği saptanmıştır.

Çinkonun tekrar metal olarak keşfi, kullanımı ve Avrupa pazarına girişi 17. ve 18. yy’a tekabül etmektedir. Türkiye’de ise çinko madenciliği M.Ö 400 yıllarında başlamıştır.

Maden Tetkik Arama Enstitüsü’nün 1935 yılında kurulması ile çinko metalinin arama ve tarama çalışmaları daha bilimsel bir hal almıştır.

Etibank ise metalik madenlerin izabesi ve işletilmesinde önemli rol oynamıştır.

İlk yerli konsantre tesisi olarak göreve başlayan Etibank Keban Konsantre Tesisleri 1952 yılında faaliyete geçmiştir.

1960 yılı ve sonrası özel sektör ile küçük kapasiteli kalsinasyon ve konsantrasyon tesisleri açılmıştır. Bu tesislerde üretilen ürünlerin geneli ihracat ürünüdür (Hurşit 2008).

1490-1541 yılları arasında Paracelsus tarafından yapılan çalışmalar, çinko metali hakkında yapılan ilk bilimsel çalışma özelliğini taşırlar.

Çinkonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Periyodik cetvelin 2 B grubunda bulunan çinko bir geçiş elementidir. Atom numarası 30, atom ağırlığı 35,38 g.mol⁻¹ ve kimyasal sembolü Zn’dir. Gri-mavi görünümünde aktif bir metaldir. Oda sıcaklığında kırılğan ve kristal haldedir ancak 100 °C ile 150 °C aralıklarında ısıtıldığında kırılğanlık özelliğini yitirir ve tel levha durumuna getirilebilir. 150 °C üzerindeki sıcaklıklarda tekrar kırılğanlık özelliği kazanırken 250 °C’ de havanda dövülerek toz haline getirilebilir (Addemir 1994).

Çinkonun fiziksel özellikleri incelendiğinde düşük kaynama sıcaklığı göze çarpar. Bu özellik çinkonun pirometalurjik metal üretiminde önemli rol oynamasını sağlar. Çinko elektrokimyasal olarak demirden daha negatif değere sahiptir. Bu sebeple katodik korozyon korumada da anot olarak kullanılır (Addemir 1994). Saf çinkonun önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Saf çinkonun önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri

fiziksel özellikleri	
Yoğunluk	7,14 g.cm ⁻³ (20 °C)
Erime sıcaklığı	414,47 °C
Kaynama sıcaklığı	906 °C
Buharlaşma ısısı	123,6 kJ.mol ⁻¹
Mineral sertliği (mohs)	2,5
Isıl iletkenliği	116 W.m ⁻¹ K ⁻¹ (0 °C)
Isı kapasitesi	25,390 J.mol ⁻¹ K ⁻¹ (25 °C)
Kimyasal özellikleri	
Kristal yapısı	Hegzagonal
Atom yarıçapı	135 pm
Van der waals yarıçapı	139 pm
Yükseltgenme seviyeleri	(2+) amfoter oksit
İyonlaşma enerjisi	906,4 kJ.mol ⁻¹
Elektronegatifliği	1,65 pauling ölçeği

Çinko bileşikleri

Yer kabuğunun % 0,13'ünü oluşturduğu düşünülen çinko, yer kabuğunu oluşturan elementler arasında 23. sırada yer alır. Nadiren silikatlı ve oksitli, yaygın şekilde sülfürlü bileşikler halinde bulunur. Çinko üretiminde en çok kullanılan mineral sfalerittir. Sülfürlü cevherlerin işlenmesi sırasında oluşan kükürt emisyonları sebebiyle çinko içeren diğer cevherlerde aktif olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Sülfürlü cevherlere alternatif olarak kullanılan çinko cevherleri, Smithsonite (ZnCO₃), willemitte (Zn₂SiO₄), hydrozincite (2ZnCO₃·3Zn(OH)₂), zincite (ZnO) ve (Zn₂SiO₃H₂O) hemimorphitedir. Önemli oranlarda oksitli cevherlere sahip illerimiz Niğde, Kayseri, Adana, Malatya ve Konya'dır.

Genel olarak çinko mineralleri 6 ana başlık altında toplanmaktadır. Çinko mineralleri ve formülleri Tablo 4'de verilmiştir (Anonim 2003).

Tablo 4. Çinko mineralleri

Mineral Grubu	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Sülfürler	Sfalerit (çinko blend, zink blend)	ZnS
	Vurtzit (Strahlblend)	ZnS
	ZnS	4ZnS+ZnO Zn ₅ S ₄ O-4ZnS.ZnO
	Zink-Teallite	(Pb,Zn)SnS ₂
Sülfatlar	Goslarit(Zincvitriol)	ZnSO ₄ .7H ₂ O
	Zinc-Melanterit	(Fe,Zn)SO ₄ .7H ₂ O
	Zinc-Copper Melanterit	(Fe,Zn)SO ₄ .5H ₂ O
Karbonatlar	Hidrozinkit(Zincblute)	ZnCO ₃ .3Zn(OH) ₂
	Zinkokalsit	(Ca, Zn)CO ₃ (Bir kalsit çeşidi)
	Nicholsonite	(Ca, Zn)CO ₃ (Bir aragonit çeşidi)
	Simitsonit(Galmay, Zinkspat)	ZnCO ₃
Silikatlar	Hemimorfit(Kalamin, Kieselzinkers)	H ₂ Zn ₂ SiO ₅ (ZnOH) ₂ SiO ₃
	Vilemit(Troostite)	Zn ₂ SiO ₄ .2ZnO.SiO ₂
	Hardystonite	Ca ₂ Si ₂ O ₇ .2CaO.ZnO.2SiO ₂
	Danalite	3(Fe,Zn,Mn) Be SiO ₄ ZnS
	Zinkit (Rotzinkerz, çinko beyazı)	ZnO
	Zinkspinel(Gahnit, Automolit)	ZnO.Al ₂ O ₃
Oksitler	Zincdibraunite	ZnO.2MnO ₂ .2H ₂ O
	Hetaerolite(Zinc, Hausmanite)	ZnO.Mn ₂ O ₃
	Kreitonite(Zinc, Irongahnit)	(Zn, Fe, Mg)O.(Al, Fe) ₂
	Dysluite(Zinc, Manges- Irongahnit)	(Zn,Fe,Mg)O.(Al, Fe) ₂ O ₃
	Fanklinite(Zincoferrit)	(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn ₂)O ₄
	Colusit	(Cu,Fe,Mo,Sn,Zn).4(S,As,Te,Sb)
	Zincaluminat	2ZnSO ₄ .4Zn(OH) ₂ 6Al(OH) ₃ .5H ₂ O
Diğer mineraller	Hopeite	Zn ₃ P ₂ O ₈ .4H ₂ O
	Tarbuttite	Zn ₃ (PO ₄) ₂ .Zn(OH) ₂
	Descloizite	Pb(Zn,Cu)(OH/VO ₄)

Çinko blend (Sfalerit, zinkblend): Kimyasal formülü ZnS olan siyah renkli bu mineralin içeriğinde % 67 çinko, % 33 kükürt bulunmaktadır. Demir oranında % 20'lere kadar artış olabilmektedir. Bileşiminde MnS ve CdS de bulunmaktadır. Dünya çapındaki en büyük sfalerit yatakları Almanya, Kuzey Amerika, Avustralya, Meksika, Kanada, Türkiye ve Macaristan'da bulunmaktadır. Çinko blend' e ait görsel Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 2. Çinko blend

Smitsonit (Galmay, Zinkspat): 1832 yılında ünlü kimyager ve mineralog James Smithson tarafından bulunmuştur. $ZnCO_3$ kimyasal formülünde olup böbreğimsi, yumrulu veya damlataşlarına benzer hallerde bulunabilirler. Smitsonit; çinko bulunan maden yataklarının oksidasyon bölgelerinde oluşur. Çoğunlukla kuru iklim bölgelerindeki çinko maden yataklarında olduğu görülmüştür. Smitsonit, kalsit, kalamın, dolomit, hidrozinkit gibi diğer çinko mineralleri ile birlikte bulunurlar. Sertlik derecesi 5 mohs, özgül ağırlığı ise $4,3 \text{ g.cm}^{-3}$ tür. Gevrek cam cilalı, yarı saydam ve dilinimli görünür. % 52 çinko içermesinin yanı sıra önemli miktarda Fe ve Mn içerir. Asit ile çözünürlüğünün yüksek verimli, reaksiyon hızının çok yüksek olmasının sebebi yapısal olarak hidrat içermemesidir. Bu sebep ile çinko kazanımı da kolaylaşır. Dünyada Kuzey İspanya, İngiltere, Almanya, Yunanistan, Belçika, Meksika, Polonya, ABD; Türkiye’ de ise Hakkâri, Niğde- Çameli, Kayseri-Yahyalı, Aladağlarda bulunmaktadır.

Renksiz, beyaz, sarımsı, kahverengi, yeşilimsi, mavimsi gibi birçok rengi bulunabilmektedir. Smitsonit cevherinin bu kadar geniş renk skalası olmasının sebebi içerdiği safsızlıklardır. Örneğin smitsonitin yapısında safsızlık olarak bakır bulunuyorsa rengi yeşil, kadmiyum bulunuyorsa rengi sarıdır. Magnezyum smitsonite mavi, demir ise kırmızı-kahverengi bir vermektir. En saf hali beyaz renklidir. Çeşitli smitsonit türleri Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Çeşitli smitsonit şekilleri

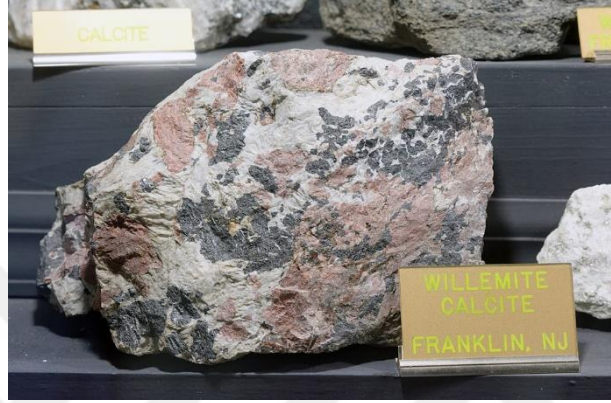
Hemimorfit (Kieselzinkerz, Kalamın): Formülü $H_2Zn_2SiO_5$ veya $(ZnOH)_2.SiO_2$ olup % 54,2 Zn içermektedir. Genellikle yuvarlağımsı, böbreğımsi yapıda cam cilalı, saydam veya yarı saydam görünüştedir. Smitsonit ile birlikte bulunmaktadır. Hemimorfit'e ait görsel Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Hemimorfit

Zinkit (Rotzinker, Çinko Beyazı): Formülü ZnO olup, genellikle yaprağımsı ve toprağımsı görünüştedir. Rengi koyu kırmızıdır. Sebebi ise Mn içermesidir. Çizgi rengi portakal sarısıdır. Franklinit, vilemit ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır.

Vilemit: Formülü Zn_2SiO_4 veya $2ZnO.SiO_2$ olup, yağlımsı cilalı, yarı saydam veya saydamdır. Genellikle renksizdir. Bazı durumlarda rengi yeşilimsi sarı olabilir. Vilemit yatakları Rodezya ve Cezayir’ de bulunmaktadır. Vilemit’ e ait görsel Şekil 5’ de verilmiştir.



Şekil 5. Vilemit

Vurtzit (Strahlbland): Formülü ZnS olup, saçaklar ve kabuklar halinde, ince telsi görünüşte bulunmaktadır. Reçinemsimsi camsı görünümündedir. Koyu veya açık siyah renklere bulunurlar. Silezya, Aachen ve Bolivya’da vurtzit yatakları bulunmaktadır.

Voltzin (Voltzit): Kimyasal formülü $4ZnS.ZnO$ veya Zn_5S_4O şeklindedir. Tuğla kırmızısı veya sarımsı renklidir. Yağlımsı pırıltısı vardır.

Franklinit (Zincoferrit): Kimyasal formülü $(Zn, Mn)O, Fe_2O_3$ veya $(Fe, Zn, Mn)O, (Fe, Mn)_2O_3$ şekillerindedir. Şekli ise genellikle yuvarlağımsı taneler halindedir. Metalik parlaklığı ve demir siyahı renginde bulunur. Bileşiminde % 15-25 ZnO , % 10-16 MnO bulunmaktadır. Franklinit vilemit ve zinkitle beraber bulunmaktadır. Franklinit’ e ait görsel Şekil 6’ da verilmiştir.



Şekil 6. Franklinit

Hidrozinke (**Zincblende**): Kimyasal formülü $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ veya $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$ şekillerindedir. Amorf halde bulunmaktadır. Çeşitli renklerde bulunabilir. Bu renkler beyaz, grimsi veya sarımsıdır. % 60 civarlarında çinko içermektedir. Hidrozinke' e ait görsel Şekil 7' de verilmiştir (Anonim 2003).



Şekil 7. Hidrozinke

Çinko üretimi

Kanada, Avustralya, Çin, ABD ve Peru çinko cevheri üretiminde önemli yere sahiptir. Çinko metali ekstraktif metalürji ve pirometalurjik bir proses olan flaş ergitme yöntemi olmak üzere iki üretim prosesine sahiptir. Ekstraktif metalürji yöntemi ile çinko üretiminde, flotasyon yöntemi kullanılarak zenginleştirilen çinko sülfür minerali daha sonra pirometalurjik yöntemlerle kavrulur ve çinko sülfürün çinko oksite dönüşümü tamamlanır. Elde edilen çinko oksit sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulur ve oluşan çinko tozu ortamdan uzaklaştırılır. Çinko metali ise elektroliz yolu ile çözülden katot levhalar halinde elde edilir.

Bu katotlar isteğe göre ya direk dökümhaneye gönderilerek dökülür ya da alüminyum ile alaşımlandırılır.

İkinci üretim yöntemi olan flaş ergitme yöntemi ile üretilen çinko oksitin, hidrometalurjik yöntemle üretilen çinkoya göre saflığı daha düşüktür ve bu da flaş ergitme yönteminin dezavantajıdır (Addemir vd 1994).

Çinko metalinin birincil ve ikincil çinko olarak iki çeşit üretim türü mevcuttur. Çinko metalinin birincil üretim türünün kaynağı cevherdir. Galvaniz drosu, çinko külü, pres döküm artıkları, kimyasal artıklar ve diğer hurda çinko malzemeleri ikincil çinko metali üretiminin kaynağıdır (Hurşit 2008).

Ülkemizde cevherden çinko üretimi, waelz prosesi ile % 20-24 Zn tenörlü oksitli çinkoyu zenginleştirip (% 55-65 Zn tenörlü) elektroliz ve liç yöntemi ile daha yüksek kaliteli çinko üretilebilmektedir (Hurşit 2008).

Çinko kullanım alanları

Çinko dünya genelinde demir dışı metaller arasında en çok kullanım alanına sahip üçüncü metaldir. Kullanım alanının % 50 'sini galvanizleme oluşturmaktadır. Nemli havalarda oksitlenen çinko, bazik katı bir tabaka olan $ZnCO_3$ ile kaplanır. Bu kaplama çinko ile galvanizlenen metalin korozyona uğramasını engeller.

Çinkonun diğer kullanım alanlarından kısaca bahsedecek olursak (Addemir 1994);

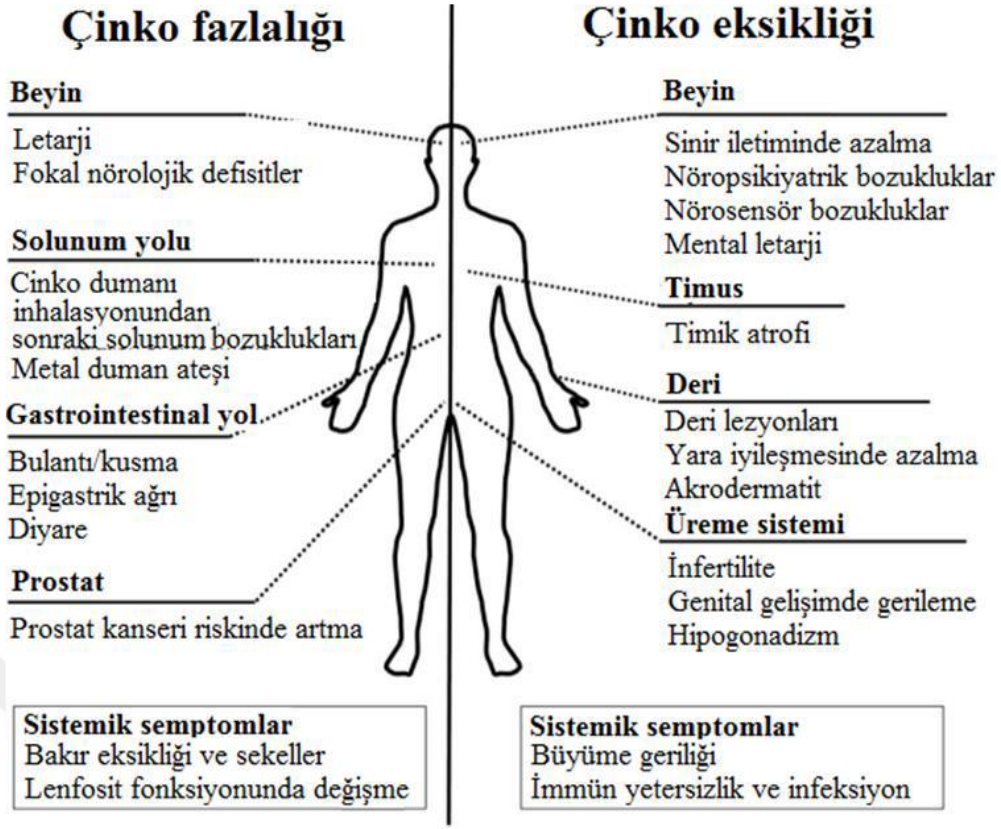
Pillerin gövdesinin üretiminde elektrot olarak,

Otomotiv endüstrisindeki döküm kalıplarında, otomobil karbüratörü, pompa, jant kapağı gibi birçok parçada,

Çok çeşitli alaşım yapımlarında (nikelli gümüş, alman gümüşü, değişik lehimler vb.) kullanılır.

Kullanım alanlarını biyolojik açıdan ele alacak olursak, çinko insan vücudunda hücre büyümesi ve çoğalması için önemli bir mineraldir. Bu nedenle belirli miktarlarda dışarıdan takviye edilmesi gerekir. İnsan sağlığı açısından güçlü bağışıklık sisteminin oluşması, yaraların iyileşmesi, akyuvar ve antikorların üretilmesi ve DNA sentezi için çinkoya ihtiyaç duyulmaktadır.

İnsan vücudunda çinko eksikliği veya fazlalığı vücudun belirli bölgelerinin etkilenmesine neden olur. Bu etkilenmeler Şekil 8' de gösterilmiştir.



Şekil 8. Çinko fazlalığının veya çinko eksikliğinin insan vücuduna etkileri

Çinkonun olduğu kadar çinko bileşiklerinin de kullanım alanları mevcuttur (Hurşit 2008).

Çinko klorür ($ZnCl_2$) koku bastırıcı, giderici ve dezenfektan olarak, ahşap malzemelerin yangına karşı korunmasında kullanılır.

Çinko asetat ($Zn(CO_3COO)_2$) porselen sırlarının üretiminde, mordan olarak kumaş boyacılığında kullanılır.

Çinko borat ($4ZnO.6B_2O_3.7H_2O$) duman bastırıcı, alev geciktirici olarak, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, elektronik parça üretiminde kullanılır.

Çinko oksit (ZnO) kozmetik ürünlerinde, beyaz boya yapımında kullanılan kurşun karbonat yerine, emaye ve porselen yapımında, yaşa bağlı olarak ortaya çıkan göz hastalıklarının tedavisinde ve daha birçok alanda kullanılır.

Çinko stearat ($Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$) ilaç ve kozmetik sektöründe pigment olarak kullanılır.

Çinko metil ($Zn(CH_3)_2$) birçok organik maddenin sentezinde kullanılır.

Çinko sülfür (ZnS) boyalar, deriler, lastikler, televizyon ekranları ve karanlık ortamlarda görünebilen saat kadrانlarında kullanılır.

Çinko karbonat ($ZnCO_3$) porselen yapımı ve lastik endüstrisinde kullanılır.

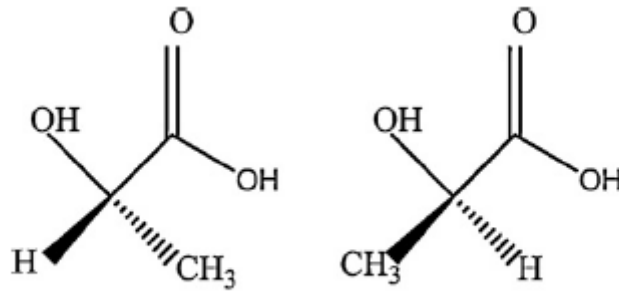
Çinko fosfat ($Zn(PO_4)_2$) dişçilikte, diş amalgamında kullanılır.

Laktik asit genel özellikleri

Laktik asit başarıyla ticarileştirilmiş bir karboksilik asittir. İlk olarak 1780 yılında ekşi süttten saf olmayan kahverengi bir şurup olarak elde eden İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedilmiştir. Laktik asit (2- hidroksipropanoik asit), en yaygın olarak oluşan hidroksikarboksili asittir. Merkezi karbon atomu; dört farklı guruba bağlandığından iki optik izomer, l ve d-laktik asit olarak bulunur. Saf ve susuz formu beyaz kristal yapıdadır. Kokusuzdur ve uçucu değildir. Laktik asit ayrıca anaerobik prokaryotlardan insanlara kadar çoğu canlı organizmada temel bir metabolik ara maddedir. Laktat ile aynı anlamda kullanılır. Laktat; laktik asitin anyonudur. Laktik asitin genel özellikleri Tablo 5’de, kimyasal formülü Şekil 9’ da verilmiştir.

Tablo 5. Laktik asitin özellikleri

IUPAC ismi	2-hidroksipropanoik asit
Kimyasal formülü	$C_3H_6O_3$
Molar ağırlığı	$90,08 \text{ g.mol}^{-1}$
Yoğunluğu (20 °C)	$1,215 \text{ g.cm}^{-3}$ (20 °C)
Erime noktası	53 °C
Kaynama noktası	122 °C (12 mmHg)
Asitlik (pKa)	3,86



Şekil 9. Laktik asitin kimyasal formülü

Laktik asitin kullanım alanları

Laktik asit sanayide, tarımsal faaliyetlerde, hayvancılıkta, ilaç üretiminde, gıda sektöründe ve insan yaşamıyla ilgili birçok alanda aktif olarak kullanılmaktadır.

Gıda sektöründe;

- Maya bakterileri kullanarak turşu, yoğurt, ekşi maya ekmekleri ve diğer birçok fermantasyon ürününde,
- Sentetik laktik asit gazlı içeceklerde aroma verici ve koruyucu olarak,
- Süt ve süt ürünlerinde asitliği düşük olan sütlerin asidik değerlerini dengelemek için,
- Yiyecek ve içecek sektöründe pH ayarlayıcı ve koruyucu olarak,
- Şeker, ekmek, alkolsüz içecekler, hazır çorbalar, süt ürünleri, jöleler, bira, şerbetler, reçel ve mayonez gibi çok çeşitli işlenmiş gıdalarda asitleştirici, tatlandırıcı, pH dengeleyici veya bakteriyel bozulma önleyici olarak kullanılmaktadır.

Sağlık sektöründe;

- Eczacılık faaliyetlerinde damla ve şurup şeklinde, ilaç endüstrisi için genellikle başlangıç materyalinin üretimi için önemli bir yapı taşı olarak,
- Farmasötik ve kozmetik uygulamalarda özellikle merhemlerde, losyonlarda, parenteral solüsyonlarda ve cerrahi dikişlerde, kontrollü ilaçlar ve benzeri tıbbi uygulamalar için biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerde kullanılmaktadır.

Tekstil sektöründe;

- Uzun yıllar deri tabaklama işleminde, derilerin ayrıştırılmasında ve bitkisel tabaklama işlemlerinde asitleştirici olarak, birçok tekstil terbiye işlemlerinde, yünün asitle boyanmasında teknik sınıf laktik asit kullanılmıştır. Bu uygulama için ucuz inorganik asitlerin kullanımı artmıştır fakat laktik asidin düşük maliyeti ve çevre dostu olması sebebiyle, laktik asit için bu pazar yeniden açılabilir.

Genel olarak sanayi sektörü

- Tüm dünyada fosil bazlı ürünlerin yerini alacak biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin geliştirilmesine olan ilginin artmasıyla birlikte, laktik asit (LA) ürünleri yüksek çevre uyumluluğu sayesinde yoğun ilgi görmüştür.
- Biyopolimerlerin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesi ile sanayi kollarında kullanılan laktik asit ihtiyacı önemli ölçüde artmıştır. Paketleme ve tüketim mallarında kullanılan termoplastiklerin çoğunu taklit eden laktik asit kopolimerlerinin biyolojik bozunma oranı kontrol edilebildiği ve çevre dostu olduğu için çevreye zarar vermeyen polimer ailesinin kaynağı olabilir.
- Geleneksel olarak laktik asit, molekülün fonksiyonel özelliğinin arzu edildiği, çok çeşitli küçük ölçekli, özel endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Örnekler arasında

gıda ambalajında kullanılan selofan için sertleştirme banyolarının pH ayarlaması, fenol formaldehit reçineleri için bir sonlandırma ajanı, alkid reçine modifiye edici, lehim akısı, litografik ve tekstil baskı geliştiricileri, yapışkan formülasyonları, elektro-kaplama ve elektro-parlatma banyoları ve deterjan kurucuları (maleik anhidrit ile karboksimetoksi ukinik asit tipi bileşikler oluşturur) bulunmaktadır.

Gelecekte laktik asidin üretim ve tüketim hacminin büyümesinin, özellikle biyolojik olarak parçalanabilir polimerler, 'yeşil' çözücüler ve oksijenli kimyasallar için bir hammadde olarak yeni, büyük hacimli kullanımların geliştirilmesi ve küresel laktik asit tüketiminin yakın gelecekte hızla artması beklenmektedir.

Laktik asit üretimi

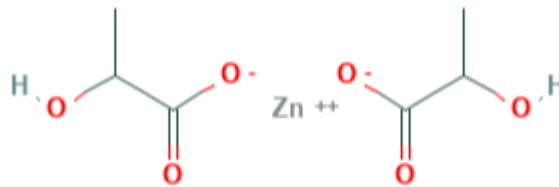
Laktik asit, dünya çapında endüstriyel ve biyoteknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan, fermantasyon veya kimyasal sentez yoluyla üretilen organik bir asittir.

Dünya çapında birçok sektörde ana ve ara ürün olarak kullanımının fazla olması sebebiyle tüm yıl boyunca ucuz, bol ve kolay elde edilebilmesi için üretim yöntemleri araştırılmıştır. Fermantasyon ile üretimi daha çevre dostu olduğu ve kimyasal üretim tekniklerine göre birçok açıdan daha avantajlı olduğu için 1990 yılından itibaren daha yaygın olarak kullanılmaktadır ve dünyadaki laktik asidin yaklaşık % 90' ı bu yöntemle üretilir.

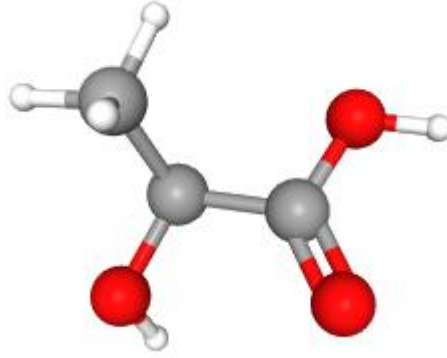
Çinko laktat

Çinko laktat antimikrobiyal özellikleri, diş plağı ve tartar oluşumunu azaltma veya engelleme yeteneği nedeniyle esas olarak diş macunu, gargara gibi diş bakım ürünlerinde kullanılır. Organik bir mineral olarak diğer çinko tuzlarına göre üstün biyoyararlanımı, fizyolojik uyumluluğu nedeniyle diğer organik kaynaklara göre daha çok tercih edilir.

Çinko laktat'ın iki boyutlu formülü Şekil 10, üç boyutlu formülü Şekil 11' de verilmiştir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 6'da gösterilmiştir (Anonymous 2004).



Şekil 10. Çinko laktat'ın iki boyutlu formülü



Şekil 11. Çinko laktat'ın üç boyutlu formülü

Tablo 6. Çinko laktatın fiziksel özellikleri

Bileşim	$C_6 H_{10} O_6 Zn$
Moleküler ağırlık	243,5 g.mol ⁻¹
Koku	Kokusuz
Çözünürlük	Suda çözünür
Asitlik ve pH	Asidik : % 20' lik bir sulu çözeltinin pH'ı 3,5'tir

Hidrometalurjik Yöntemler

Doğada ham halde bulunan cevherlerin içerisinde çeşitli safsızlıklar mevcuttur. Smitsonit cevherinin işlenmemiş halinde demir, silis, alüminyum ve kalsiyum gibi safsızlıklar bulunmaktadır. Bu safsızlıkların giderilip çinko metali ve çinko bileşiklerinin elde edilebilmesi için kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler genellikle hidrometalurjik ya da pirometalurjik yöntemlerdir. Yaygın olarak kullanılan yöntem ise hidrometalurjik yöntemdir.

Hidrometalurji, çözücü reaktifler kullanarak cevherleri safsızlıklardan arındırmak, cevher veya atıklardan metal ve metal bileşiklerini üretmek veya geri kazanmak için kullanılan yöntemlerden biridir. Hidrometalurjik üretim prosesi genel olarak liçing, çözelti temizleme (safsızlaştırma) ve metal kazanımı (çöktürme) aşamalarından meydana gelmektedir.

- 1) Liç işlemi: Uygun çözücü reaktifle, cevher veya metalurjik atıkların tamamının veya bir kısmının seçimli olarak çözülmesidir.
- 2) Çözeltinin temizlenmesi (saflaştırılması): Liçing işlemi sonucunda çözünmeyen kısımlardan ayrıştırılan çözeltinin çeşitli yöntemler kullanılarak saflaştırma işlemine tabi tutulmasıdır.

- 3) Çöktürme işlemi: Liçing ile elde edilen çözeltideki safsızlıklar uzaklaştırılarak temizlenen çözeltiden metal veya bileşiklerin çöktürücü reaktifler kullanılarak çöktürülüp geri kazanılmasıdır (Atabek 2005).

Liç Proseslerinin Kinetiği

Katı halde bulunan çözünen ve sıvı halde bulunan çözücünün arasındaki tepkime sonucu katının çözünmesi olayına liç denir. Reaksiyon hızı reaktanların ya da ürünlerin miktarının zamanla değişimini gösterir. Tepkime ilerledikçe tepkimenin meydana geldiği yüzeyin küçülmesinden, çözücü derişiminin azalmasından ya da katı yüzeyinde yeni bir tabakanın oluşmasından dolayı tepkime hızı zamanla azalmalıdır. Liç işlemlerinde çözünme hızı aktivasyon enerjisine bağlı olmakla birlikte, aktivasyon enerjisinin büyük olması çözünmenin zor, küçüklüğü ise çözünmenin kolay olduğunu göstermektedir.

Kimyasal reaksiyonlar homojen ya da heterojen reaksiyonlar şeklinde gerçekleşebilirler. Homojen reaksiyonlar aynı fazdan oluşurken, heterojen reaksiyonlar birden çok faz içerebilir. Liç işlemi katı-sıvı heterojen reaksiyon gurubuna dâhildir.

Liç işlemine etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Çözeltiye etki eden basınç
- Pülp sıcaklığı
- Çözücü konsantrasyonu
- Liç işlemi süresi
- Pülpdeki katı oranı
- Liç çözeltisi ile numunenin temas şekli
- Karıştırma hızı
- Tanecik boyutu

Hidrometalurjik işlemlerin avantajlarının bazılarını sıralayacak olursak (Abdel-Aal 2000) ;

- 1) Ortam şartları göz önünde bulundurularak cevher içerisindeki metalin hepsi çözeltiye alınabilir.
- 2) Seçici çözüldürme işlemi ile cevher içinde bulunan safsızlıklar çözünmeden gang içinde kalabilir.
- 3) Düşük tenörlü cevherlere uygulanabilir.
- 4) Pirometalurjik yöntemlere göre ucuzdur.
- 5) Kolay çözünebilen cevherler için herhangi bir ısı işlemi gerek kalmadan soğuk ortamlarda da çözme işlemi yapılabilir.

Her cevher belirli oranlarda safsızlıklar içerir. Cevheri bu safsızlıklardan arındırmak için kullanılan hidrometalurjik yöntemlerin yanı sıra ergitme, konvertisaj, redüksiyon, kavurma, rafinasyon işlemlerinden oluşan pirometalurjik yöntemlerde kullanılmaktadır.

Bu iki yöntem kıyaslandığında hidrometalurjik işlemlerin pirometalurjik işlemlere göre birtakım avantajları olduğu söylenebilir. Bu avantajlar birkaç madde ile sıralanabilir (Hurşit 2008).

- 1) Pirometalurjik yöntemler yüksek tenörlü cevherlere uygulanırken, hidrometalurjik yöntemler düşük tenörlü cevherlere de uygulanabilir.
- 2) Pirometalurjik yöntemlerde ısının önemi oldukça fazla iken hidrometalurjik yöntemlerde cevherin çözünme kolaylığına bağlı olarak ısı işleme gerek duyulmadan soğuk ortamlarda da çözme işlemi yapılabilir.
- 3) Pirometalurjik yöntemlerde cevher içerisindeki gang için enerji harcanırken, hidrometalurjik yöntemlerde seçimli çözündürme sayesinde gang için herhangi bir enerji harcanmaz.
- 4) Pirometalurjik işlemlerde ürünün içerisindeki safsızlıkların ve gang kısımlarının ayrıştırılması için cüruf üretici maddelerin kullanılması gerekmektedir. Hidrometalurjik yöntemlerde ise sadece cevherden alınması istenen maddeyi çezecek şekilde çözücü seçimi yapıldığından diğer safsızlıklar çözünmeden gang içinde bırakılabilir.
- 5) Pirometalurjide yüksek ısı tüketimi olmaktadır. Bu ısıyı temin ederken oluşan baca gazları çevre kirliliğine neden olmaktadır. Hidrometalurjide ise sulu çözeltiler kullanılmaktadır. Bu çözeltilerin ısıya ihtiyacı olmamasından dolayı çevreye zararı yoktur.
- 6) Pirometalurjik yöntemlerde kurulan tesislerin kapasiteleri fazla olup, yatırım ve işletme maliyetleri fazladır. Hidrometalurjik yöntemlerde ise temel kimyasal maddeler kullanılması, işletme ve yatırım maliyetlerinin ucuz olması pirometalurjik yöntemlere göre daha avantajlı olmasını sağlamaktadır.

Hidrometalurjide kullanılan başlıca yöntemler şunlardır (Eti 2009):

- 1) Yerinde liçing
- 2) Yığın liçingi
- 3) Basınç liçingi
- 4) Bakterilerle liçing
- 5) Süzme liçingi
- 6) Karıştırma liçingi

- 1) Yerinde liçing: Düşük tenörlü cevherlerin taşıma ve madencilik maliyetlerini en aza indirmek için uygun çözücünün maden yatağına boru sistemi ile gönderilip çözeltilinin cevherin gözenek çatlaklarında dolaşarak elde edilmek istenen mineralleri çözündürüp bünyesine katma işlemidir.
- 2) Yığın liçingi: Geçirimsiz bir zemin üzerinde hazırlanan, genellikle 15 cm altı boyuta ufaltılmış cevher yığınının üstüne uygun bir çözücü gönderilerek elde edilmek istenen metali çözeltiliye alma işlemidir.
- 3) Basınç liçingi: Yüksek sıcaklık ve basınç altında uygulanan bir yöntemdir. Yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen sülfürlü cevherler belirlenen basınç altında oksijen yardımı ile kolayla çözünebilirler. Bu nedenle basınç liçingi genellikle sülfürlü cevherlerin çözündürülmesi işleminde kullanılır.
- 4) Bakterilerle liçing: düşük tenörlü cevherin, mikroorganizmaların katalizör etkisinin kullanarak metal bileşiklerinin çözündürülmesi işlemidir.
- 5) Süzme liçingi: Tabanı geçirgen malzeme ile kaplanmış tankların alt ve üst kısımlarından uygun kimyasal çözücünün verilmesi ile cevherin çözündürülmesi şeklinde uygulanan liç yöntemi.
- 6) Karıştırma liçingi: Liç süresinin kısa, veriminin yüksek olması sebebiyle en çok kullanılan liç yöntemidir. Genellikle yüksek tenörlü cevherlerin öğütülmesinden sonra karıştırmalı tanklar içerisinde uygun liç solüsyonu ile karıştırılarak yapılır. Öğütülmüş cevher ve liç solüsyonunun karıştırılma sebebi katı taneciklerin çökmesini engellemek, çözeltilinin cevher ile temasını arttırmak, ortama gaz transferini ve ortamdaki iyon transferini arttırmak için uygulanır.

Karıştırma liçingini etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir.

- 1) Karıştırma hızı
- 2) Tane boyutu
- 3) Sıcaklık
- 4) Katı- sıvı oranı
- 5) Konsantrasyon
- 6) Çözücü cinsi

Organik ve inorganik asitlerin çözündürme prosesleri üzerindeki avantaj ve dezavantajlarından bahsedecek olursak;

- 1) İnorganik asitler ve tuzları çevre dostu değildirler. İnsan sağlığı açısından da risk faktörü grubuna girmektedirler. Organik çözücüler ise yeşil çözücü olarak adlandırılan çevre dostu ve geri dönüşümü daha kolay yapılan çözücülerdir.

- 2) İnorganik asitler endüstriyel proseslerde, metallerin korozyona uğramasına sebep olur. Organik asitler ise endüstriyel proseslerde daha az korozyon oluşturmasının yanı sıra benzoik asit, salisilik asit gibi reaktiflerin korozyona karşı inhibitör olarak kullanıldıkları bilinmektedir.
- 3) Organik asitler ağır metaller gibi zararlı maddelerin çevreden uzaklaştırılması için de kullanılmaktadır. Tartarik asit ve sitrik asit kullanılan bir çalışmada bu asitlerin uygun konsantrasyon değerlerinde ağır metallere bakır ve kadmiyum çözüldürülmüş ve atık suların temizlenmesi için önerilmiştir.
- 4) Organik asitler hafif asidik koşul gerektiren ortamlarda kullanıldığında çok tercih edilen liç reaktifi olarak kullanılmaktadır.
- 5) Organik asitlerin çözme kabiliyetleri düşüktür bu nedenle yüksek seçiciliğe sahiptirler. Yüksek seçicilik fazla safsızlık içeren metal oksit ve karbonatlı bileşiklerin liçinginde üstünlük sağlamaktadır.
- 6) Organik asitlerin çok düşük kaynama noktasına sahip olmaları yüksek sıcaklık gerektiren liçing işlemlerinde tercih edilmemelerine neden olmaktadır ayrıca zor çözünen katıların çözüldürülme işlemlerinde de tercih edilmezler.

Reaksiyon Kinetiği

Kimyasal kinetik, reaksiyona giren reaktan veya reaksiyon kompleksinin yeni bir türü oluşturması sırasında reaksiyon hızının etkilerini, reaksiyonun mekanizmasını ve reaksiyona etki eden faktörleri araştırıp belirleyen bir bilim dalıdır.

Kimyasal prosesler için gerekli reaktörlerin, matematiksel modellerinin oluşmasına ilişkin araştırmalar içerir. Kimyasal kinetikte reaksiyonlar, reaktör içindeki fazın tipine ve sayısına göre homojen ve heterojen reaksiyon olarak iki sınıfa ayrılmaktadır (Levenspiel 1999).

- 1) Homojen reaksiyonlar: Reaksiyona giren maddeler ve reaksiyondan çıkan ürünler tek faz içerisinde bulunur. Katı, sıvı, gaz fazlarının herhangi birisi olabilir ancak katı reaktan bol gözenekli olup ve akışkanın katı tanecik içine rahatça temas ettiği hallerde de homojen reaksiyon kategorisine girer. Katalitik ve katalitik olmayan reaksiyonlar olmak üzere iki başlıkta incelenir.
- 2) Heterojen reaksiyonlar: Reaksiyon en az iki fazda gerçekleşir. Katalitik ve katalitik olmayan reaksiyonlar olarak ikiye ayrılır.

Heterojen reaksiyonların hızını etkileyen yedi faktör bulunmaktadır.

- 1) Fazların temas şekilleri

- 2) Fazlar arasında meydana gelen kütle transferinin katsayıları ve akışkan faz difüzyon karakteristik özellikleri
- 3) Akışkan dinamiği faktörleri (türbülans derecesi, kütle hız vb.)
- 4) Fazlar arası yüzey alanı
- 5) Sıcaklık ve basınç
- 6) Reaksiyonun meydana geldiği kabın geometrisi
- 7) Aktivasyon enerjisi, başlangıç maddesi (reaktan) konsantrasyonları gibi kimyasal kinetik faktörleri

Katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonları

Katı, akışkan ile etkileşimde bulunarak reaksiyon meydana getirir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki beş farklı reaksiyon çeşidinden biri ile temsil edilebilir.

Akışkan + katı reaktanlar → Akışkan ürünler

Akışkan + katı reaktanlar → Katı ürünler

Akışkan + katı reaktanlar → Akışkan ve katı ürünler

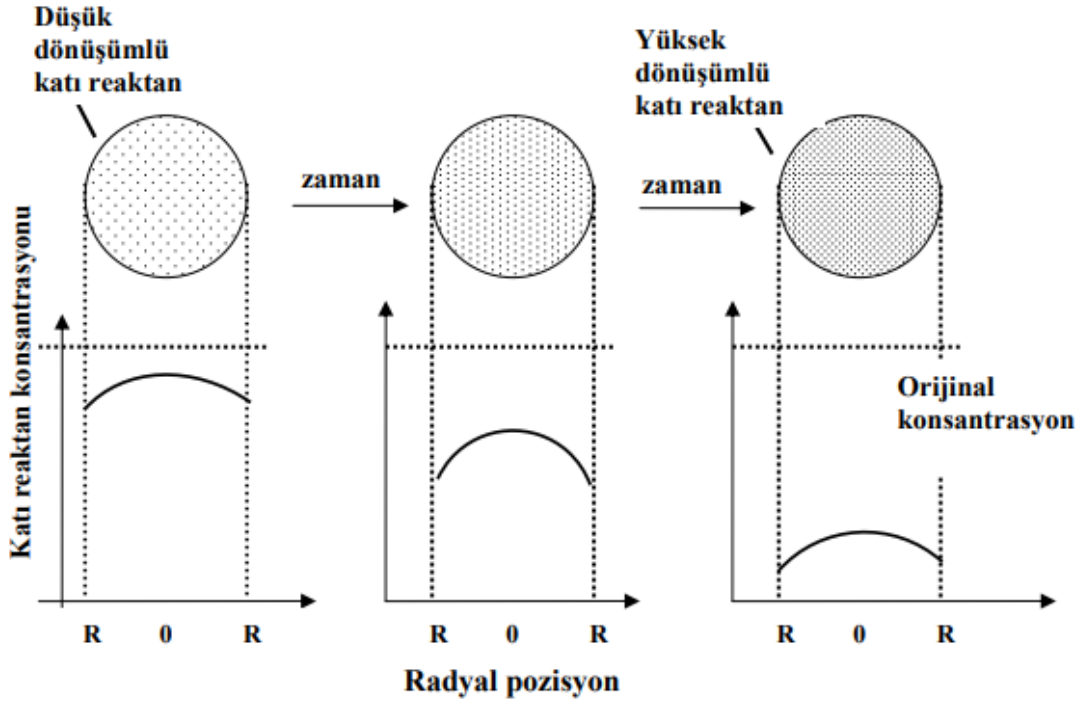
Katı reaktanlar → Akışkan ürünler

Katı reaktanlar → Akışkan ve katı ürünler

Katalitik olmayan akışkan-katı reaksiyonlarının oluşum mekanizmalarının aydınlatılması ve hız ifadelerinin türetilmesinde kullanılan modeller; reaksiyona girmemiş çekirdek ve ilerleyen dönüşüm modeli olarak iki başlık altında incelenir.

İlerleyen dönüşüm modeli

Bu modelde reaktanın taneciğe girip taneciğin her noktasında reaksiyon verdiği kabulü yapılır. Taneciğin içerisinde farklı noktalarda ve farklı hızlarda meydana gelen bu reaksiyonlarda, katı sürekli ve ilerleyerek ürünlere dönüşür. İlerleyen dönüşüm modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi Şekil 12' de verilmiştir.



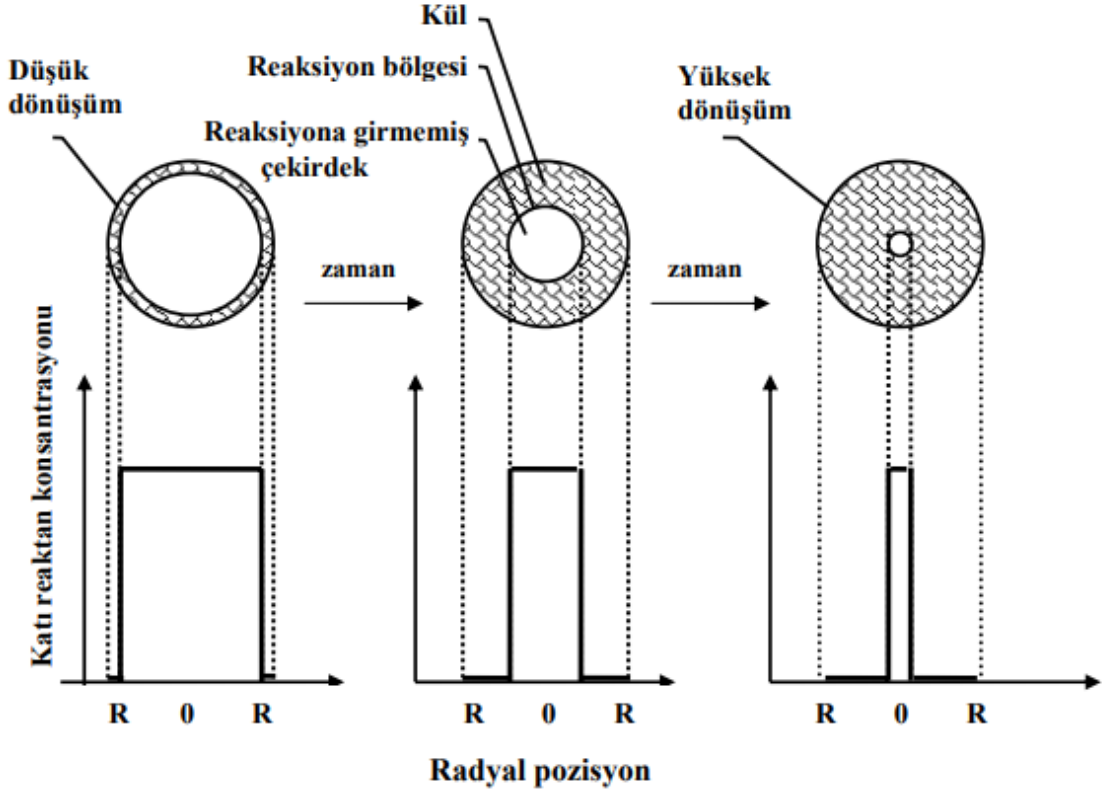
Şekil 12. İlerleyen dönüşüm modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Bu modelde ise reaksiyonun başlangıçta katı taneciğin dış yüzeyinde meydana geldiği ve katının merkezine doğru hareket ettiği görülmektedir. Bu hareket sonucunda kül adı verdiğimiz tamamen dönüşen madde, inert katı ve reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin kaldığı kabul edilir.

Bu model kendi içerisinde, sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli ve büzülen çekirdek modeli olmak üzere ikiye ayrılır.

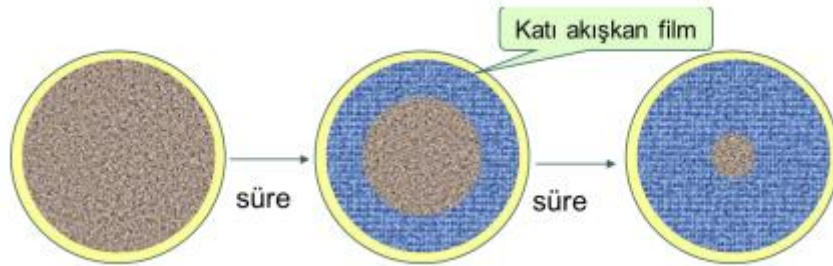
Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi Şekil 13' de verilmiştir.



Şekil 13. Reaksiyona girmemiş çekirdek modelinde katı tanecik etrafındaki reaksiyonun ilerleyişi

Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Taneciğin boyutunun değişmeden kalmasının sebebi, katının etrafının, reaksiyon ilerledikçe oluşan ürün ve inert katı tarafından kaplanmasıdır. Bu oluşum kül tabakasıdır. Böylece taneciğin boyutunda bir değişim olmaz. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli Şekil 14' de verilmiştir.



Şekil 14. Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyona girmemiş çekirdek modeli gösterimi

Katı ile akışkan arasında birtakım reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların beş basamakta gerçekleştiği kabul edilmektedir.

- 1) Akışkan reaktanın, akışkanın ana kütesinden kül filmi yüzeyine gelinceye kadar akışkan filminden difüzyonu

- 2) Kül filmi yüzeyine gelen akışkanın reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine etki edebilmesi için kül filminden difüzyonu
- 3) Çekirdek yüzeyine gelen akışkanın, yüzeyde katı ile reaksiyona girmesi
- 4) Çekirdek yüzeyinde meydana gelen gaz veya sıvı ürünlerin, kül filmi tabakasından geçerek akışkan filmine difüzyonu
- 5) Akışkan filmine gelen ürünlerin akışkan kütesine geri dönebilmesi için akışkan filminden geçerek tekrar akışkan ortamına difüzyonu

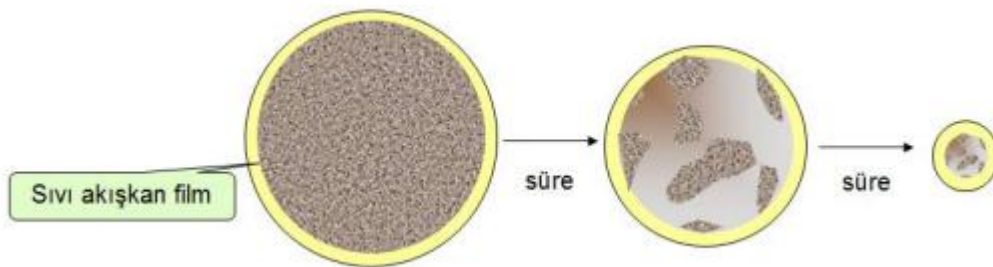
Bahsi geçen kademelerin tamamı her zaman incelenen sistemlerde bulunmaz. Örneğin, reaksiyon tersinmez veya gaz faz ürünleri oluşmaz ise dördüncü ve beşinci adımlar gerçekleşmez. Reaksiyon süresince gerçekleşen bu kademelerin her biri reaksiyon üzerinde bir direnç etkisi göstermektedir. Bu dirençler genellikle farklılıklar gösterir. Bu durumda en yüksek direnci gösteren adım, reaksiyon hızını kontrol eden basamak olarak kabul edilir. Bu bağlamda, hem boyutu sabit kalan tanecikler modeli hem de küçülen tanecikler modeli için reaksiyon hızının sadece bir direnç ile kontrol edilebileceği kabulü yapılır.

Bu model için üç tane kontrol çeşidi vardır.

- 1) Akışkan filminden difüzyon kontrolü
- 2) Kül filminden difüzyon kontrolü
- 3) Kimyasal reaksiyon kontrolü

Büzülen çekirdek modeli

Reaksiyona giren taneciğin boyutu, çevresinde bir kül filmi oluşmadığından ötürü zamanla küçülür. Taneciğin etrafında kül filmi oluşmadığından kül filmi direnci de olmaz. Fakat taneciğin çevresinde daima akışkan filmi olacaktır. Büzülen çekirdek modeli ilerleyişi Şekil 15’de verilmiştir.



Şekil 15. Büzülen çekirdek modeli görsel anlatımı

Böyle bir modelde reaksiyonun ilerleyişi üç kademededen meydana gelir

- 1) Akışkan reaktanın, akışkan filminden geçerek, katı yüzeyine difüzyonu
- 2) Akışkan reaktan ile katı arasındaki yüzey reaksiyonu

- 3) Katı ürünün, katının yüzeyinden tekrar akışkan filmine geçerek, akışkan kütesine difüzyonu

Bu modelde her üç kademenin direnci reaksiyon hızını kontrol edebilir. Bu durumda ya akışkan filminden difüzyon ile ya da kimyasal reaksiyon ile kontrol edilen bir sistem olacaktır.

Reaksiyon kinetiğini tespit etmek için kullanılan modellerin çıkarılmasında genellikle bazı kabuller yapılır. Bu kabulleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) Katının büyük kısmının farklı boyutlarda olduğu ve poroz olmadığı,
- 2) Tane boyutunun süre gelen reaksiyon boyunca aynı olduğu,
- 3) Katı taneciğın küresel boyutta olduğu,
- 4) Tanecik boyutunun yeterince küçük seçilmesinden dolayı tanecikler arasındaki sıcaklık gradientinin ihmal edildiğı,
- 5) Tanelerin ürün tabakasına doğru ilerlerken gaz fazı difüzyon direncinin olmadığı (genellikle küçük boyutlu katılar için),
- 6) Reaksiyonun etkin difüzyon katsayısı, aktivasyon enerjisi, termal iletkenlik, ısı ve kütle transferi katsayıları, reaksiyon ısısı gibi parametreler reaksiyon süresi boyunca sıcaklık ve konsantrasyon değışimleri ile sabit kaldığı,
- 7) Reaksiyon süresi boyunca, katıdaki etkin ısı iletkenliğı ve etkin difüzyon değışimleri reaktan ve ürün arasındaki reaksiyonun bir dereceye kadar lineer olduğu,
- 8) Reaktan ve ürünleri ayıran bir ara yüzeyde, her bir taneciğın reaksiyonunun devam ettiğı kabul edilmektedir.

Akışkan-katı reaksiyonların kinetiğı ve hız kontrol basamağı saptanırken, sıcaklık, zaman ve tane boyutu parametreleri göz önünde bulundurulmalıdır. Sıcaklık faktörünün kimyasal kontrollü işlemlerde, fiziksel kontrollü işlemlere nazaran çok daha fazla etkili olduğu bilinmektedir. Zaman faktörü, kimyasal reaksiyon kontrollü direnci tespit etmekte yetersizdir. Bu durumda tane boyutu faktörü önem kazanır. Bu faktör, farklı tane boyutlarına (R_k) karşı zaman (t) grafiğı oluşturulduğunda ortaya çıkar. Eğer zaman (t); tane boyutu (R_k) ile orantılı ise kimyasal reaksiyon kontrollüdür (Levenspiel 1999). Akışkan - katı tepkimeleri için integre edilmiş hız denklemleri Tablo 7' de verilmiştir.

Tablo 7. Akışkan - katı tepkimeleri için integre edilmiş hız denklemleri

	Akışkan Filminden Difüzyon	Kül Filminden Difüzyon	Kimyasal Reaksiyon
Düz plaka $X_B = 1 - \frac{1}{L}$ $L =$ yarı kalınlık	$\frac{t}{T} = X_B$	$\frac{t}{T} = X_B^2$	$\frac{t}{T} = X_B$
	$T = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{Ag}}$	$T = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{Ag}}$	$T = \frac{\rho_B L}{bk'' C_{Ag}}$
	$\frac{t}{T} = X_B$	$\frac{t}{T} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$	$\frac{t}{T} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$
Silindir $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$T = \frac{\rho_B L}{2bk_g C_{Ag}}$	$T = \frac{\rho_B Rk^2}{4bD_e C_{Ag}}$	$T = \frac{\rho_B Rk}{bk'' C_{Ag}}$
	$\frac{t}{T} = X_B$	$\frac{t}{T} = [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$\frac{t}{T} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
	$T = \frac{\rho_B Rk}{3bk_g C_{Ag}}$	$T = \frac{\rho_B Rk^2}{6bD_e C_{Ag}}$	$T = \frac{\rho_B Rk}{bk'' C_{Ag}}$
Küre $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\frac{t}{T} = [1 - (1 - X_B)^{2/3}]$	uygulanamaz	$\frac{t}{T} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
	$T = \frac{\rho_B R_0^2}{2bDC_{Ag}}$	uygulanamaz	$T = \frac{\rho_B Rk}{bk'' C_{Ag}}$
	$\frac{t}{T} = [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$	uygulanamaz	$\frac{t}{T} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
Küçük parçacıklar için	$T = (sabit) \frac{R_0^{2/3}}{C_{Ag}}$	uygulanamaz	$T = \frac{\rho_B R_0}{bk'' C_{Ag}}$
	$T = (sabit) \frac{R_0^{2/3}}{C_{Ag}}$	uygulanamaz	$T = \frac{\rho_B R_0}{bk'' C_{Ag}}$
	$T = (sabit) \frac{R_0^{2/3}}{C_{Ag}}$	uygulanamaz	$T = \frac{\rho_B R_0}{bk'' C_{Ag}}$

Sabit Boyutlu Tanecikler**Büzülen Çekirdek****Literatür özeti**

Literatür taraması sonucunda, smitsonit cevherinin ve farklı birkaç cevherin çözüldürülmesi ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

Smitsonit cevherinin amonyum klorür çözeltisi içerisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Sabit parametreler kullanarak bir dizi deney yapılmıştır. Yapılan deneyler

sonucunda amonyum klorür konsantrasyonu 5 mol.L^{-1} , karıştırma hızı 600 rpm, liç süresi 240 dakika, reaksiyon sıcaklığı $90 \text{ }^\circ\text{C}$, tane boyutu $84\text{-}110 \text{ }\mu\text{m}$, katı / sıvı oranı $1\text{:}10 \text{ g.mL}^{-1}$ olarak seçilip liç yüzdesi % 91,2 ve aktivasyon enerjisi $21,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak tayin edilmiştir (Ju vd 2005).

Maneyzit partiküllerinin sulu laktik asit çözeltilerinde çözünmesi, karıştırma hızı, tane boyutu, sıcaklık ve asit konsantrasyonu parametreleri kullanılarak bir kesikli reaktörde araştırılmıştır. Tane boyutu, sıcaklık ve asit konsantrasyonu etkisini belirlemek için değerlendirilmiştir. Ayrıca karıştırma hızının çözünmeyi etkilemediği de bulunmuştur. Sonuç olarak, çözünme hızının yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. İşlemin aktivasyon enerjisi $50,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Bakan vd 2006).

Düşük dereceli fosfat kayasındaki kalkerli materyalin laktik asit ile seçici liçlenmesini ve kinetik çalışmasını inceleyen bu çalışmada aktivasyon enerjisinin değeri $42954,62 \text{ J.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü modeline uyduğu tespit edilmiştir. Asit konsantrasyonu 8 mol.L^{-1} , sıvı-katı oranı $7\text{:}1 \text{ g.mL}^{-1}$, tane boyutu $0,1255 \text{ }\mu\text{m}$, karıştırma hızı 350 rpm ve reaksiyon sıcaklığı 318 K olarak tayin edilmiştir (Zafar vd 2007).

Glukonik asit çözeltilerinde smitsonit cevherinin içerisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Sabit parametreler kullanılarak bir dizi deney yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda tane boyutu $-180\text{+}150 \text{ }\mu\text{m}$, sıcaklık $70 \text{ }^\circ\text{C}$, asit konsantrasyonu $1,25 \text{ M}$, karıştırma hızı $62,80 \text{ rpm}$, katı sıvı oranını da $1\text{:}250 \text{ g.mL}^{-1}$ olarak tayin edilmiştir. Reaksiyon kinetik modelinin, kimyasal kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Liçing prosesinde en etkili parametrenin sıcaklık olduğu gözlenmiş olup, prosesin aktivasyon enerjisi $47,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Hurşit 2008).

Asetik asit ile smitsonit cevherinin liç ve çözünme kinetiği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda asetik asit konsantrasyonu 3 mol.L^{-1} , reaksiyon sıcaklığı $70 \text{ }^\circ\text{C}$, katı sıvı oranı $1,25 \text{ g.mL}^{-1}$, karıştırma hızı 500 rpm , tane boyutu ise $-60\text{+}80 \text{ }\mu\text{m}$ seçerek asetik asit çözeltilerinde smitsonit cevherinin çözünmesinin mümkün olduğunu kanıtlamıştır. Reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü modeline uyduğu tayin edilmiştir. Aktivasyon enerjisi $74,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak tespit etmiştir (Eti 2009).

Smitsonit cevherinin hidroklorik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği incelenmiştir. Asit konsantrasyonu $1,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, reaksiyon sıcaklığı $45 \text{ }^\circ\text{C}$, tane boyutu $-180 + 150 \text{ }\mu\text{m}$, karıştırma hızı 500 rpm olarak tespit edilmiştir. Deneysel veriler, büzülen çekirdek modeline uygun olduğu ve çözünme kinetiğinin yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Prosesin aktivasyon enerjisi $59,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Dhawan vd 2011).

Düşük dereceli çinko oksit sitrik asit çözeltilerinde çözünmesi incelenmiştir. Katı-sıvı oranının, asit konsantrasyonunun, reaksiyon süresinin, sıcaklığın ve cevher tane boyutunun liç verimine etkileri incelenmiştir. Sıcaklık 80 °C, reaksiyon süresi 60 dakika, sitrik asit konsantrasyonu 0,5 mol.L⁻¹ ve katı / sıvı oranı 1:10 g.mL⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın verimi % 82 olarak belirlenmiştir (Irannajad vd 2013).

Smitsonit cevherinin sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki çözünme kinetiği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda sodyum hidroksit konsantrasyonu 6,25 mol.L⁻¹, katı sıvı oranını: 80:1 g.mL⁻¹, kalsinasyon sıcaklığını 400 °C, reaksiyon sıcaklığını 100 °C, reaksiyon süresini 4 saat olarak tayin etmiş ve % 92' lik liç verimi elde etmişlerdir. Sonuç olarak smitsonit cevherini sodyum hidroksit çözeltisinde çözmenin mümkün olduğunu kanıtlamışlardır (Zhang vd 2013).

Sülfamik asit kullanılarak smitsonit cevherinin çözünme kinetiği incelenmiştir. Yapılan deneylerde çözünme hızının, artan çözelti sıcaklığı, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızının yanı sıra azalan partikül boyutu ile arttığı bulunmuştur. Kinetik açıdan incelendiğinde kimyasal reaksiyon kontrollü modele uyduğu tespit edilmiştir. Çözünme işleminin aktivasyon enerjisi 42.86 kJ.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir (Wu vd 2013).

Bakır oksit (malakit) cevherinden bakır eldesi için liç reaktifi olarak organik bir reaktif olan laktik asit kullanılmıştır. Zaman, sıcaklık, tane boyutu, laktik asit konsantrasyonu ve diğer önemli faktörlerin liç oranı üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Bakır liç oranı, artan reaktif konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve azalan tane boyutu ile arttığı gözlenmiştir. Kinetik açıdan incelendiğinde, liç işlemi, ara yüzey kütle transferi ve katı film difüzyonuna dayanan kinetik bir modelle tarif edilip, bu da reaksiyonun parçacık yüzeylerinde, gözenekler ve çatlaklar dahil olmak üzere tüm difüzyon bölgesi boyunca meydana geldiğini göstermiştir. Aktivasyon enerjisi 29,16 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur (Deng vd 2015).

Trikloroasetik asit (TCA) çözeltisinde alternatif bir çinko kaynağı olarak smitsonitin çözünme kinetiği araştırılmıştır. Sonuçlar, çözünme kinetiklerinin, yüzey kimyasal reaksiyonu ile kontrol edilen büzülen çekirdek modeline uygun olduğunu göstermiştir. Reaksiyonun görünen aktivasyon enerjisi 47,61 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Deng vd 2015).

Metan sülfonik asit (MSA) ile smitsonit cevherinin liç ve çözünme kinetiği incelenmiştir. Asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, tane boyutu ve karıştırma hızı gibi deneysel parametreler incelenmiştir. Sonuçlar, artan MSA konsantrasyonu, artan reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve azalan tane boyutunun liç verimini arttırdığını göstermiştir.

Smitsonitin MSA çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiş ve büzülen çekirdek modeli seçilmiş ve aktivasyon enerjisi $32,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Feng vd 2015).

5-sülfossonik asit çözeltisinde alternatif bir çinko kaynağı olarak smitsonitin çözünme kinetiği araştırılmıştır. Belirlenen sabit parametreler kullanılarak bir dizi deney yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda karıştırma hızı 800 rpm, reaksiyon sıcaklığı olarak $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, asit konsantrasyonu $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, tane boyutu $60 \text{ }\mu\text{m}$ olarak seçilmiş ve çözünme kinetiği araştırması sonucunda reaksiyonun kimyasal kontrollü modeline uyduğu saptanmıştır. Aktivasyon enerjisi $44,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Wu vd 2015).

Smitsonitin borik asit çözeltilerinde çözünmesi incelenmiştir. Deneylerde reaksiyon sıcaklığının, asit konsantrasyonunun, katı-sıvı oranının, tane boyutunun ve karıştırma hızının çinko ekstraksiyonu üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Sonuçlar, artan asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile azalan tane boyutu ve katı-sıvı oranı ile çözünme hızının arttığını göstermektedir. Çözünme sonuçları, reaksiyon kontrol modelleri ile analiz edilmiştir. Borik asit çözeltisindeki smitsonit aktivasyon enerjisi $62,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Abali vd 2017).

Cerussite flotasyon atıkları üzerinde amonyak liçi ile smitsonitten çinko ekstraksiyonu incelenmiştir. Cevherin ilk kurşun ve çinko tenörü sırasıyla % 13,31 ve % 27,86 olarak bulunmuştur. Bir dizi serüzit flotasyon testi sonucunda, % 82,76 geri kazanımla % 63,25 Pb içeren bir kurşun konsantresi üretilmiştir. Daha sonra, artıkları çinko ekstraksiyonu için amonyak (NH_3) ile muamele edilmiştir. Bu amaçla 5 mol.L^{-1} ve 7 mol.L^{-1} NH_3 solüsyonları 30 dakika, 1 saat, 3 saat, 6 saat ve 12 saat kullanılmıştır. Liç deneyleri sonucunda 7 mol.L^{-1} NH_3 solüsyonu 12 saat uygulandığında en yüksek ekstraksiyon oranı % 76,66 olarak elde edilmiştir (Talan vd 2017).

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Yapılan çalışmada, Kayseri yöresinden elde edilen smitsonit cevheri kullanılmıştır. Öncelikle cevher çeneli kırıcıda kırılmış ve daha sonra öğütücüde öğütülerek ASTM standart eleklerinde, istenilen tane boyutlarına elenmiştir. Smitsonit cevherinin kimyasal bileşimi volümetrik ve gravimetrik analiz yöntemleriyle elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 8’ de verilmiştir. Smitsonit cevherinin X ışını kırınımı (XRD), Philips PW 3710 BASED model cihazdan ve Tablo 9’da verilen smitsonitin karakteristik piklerinden faydalanılarak elde edilmiş ve Şekil 16’da verilmiştir (Hurşit 2008).

Laktik asit, Sigma-Aldrich tarafından sağlandı. Saf su, Laboratuvar su saflaştırıcı Nüve ND12'den sağlandı.

Çözündürme işleminde kullanılan bütün kimyasallar Merck marka olup Kimya Mühendisliği Bölümü’nden temin edilmiştir.

Tablo 8. Smitsonit cevherinin kimyasal bileşimi

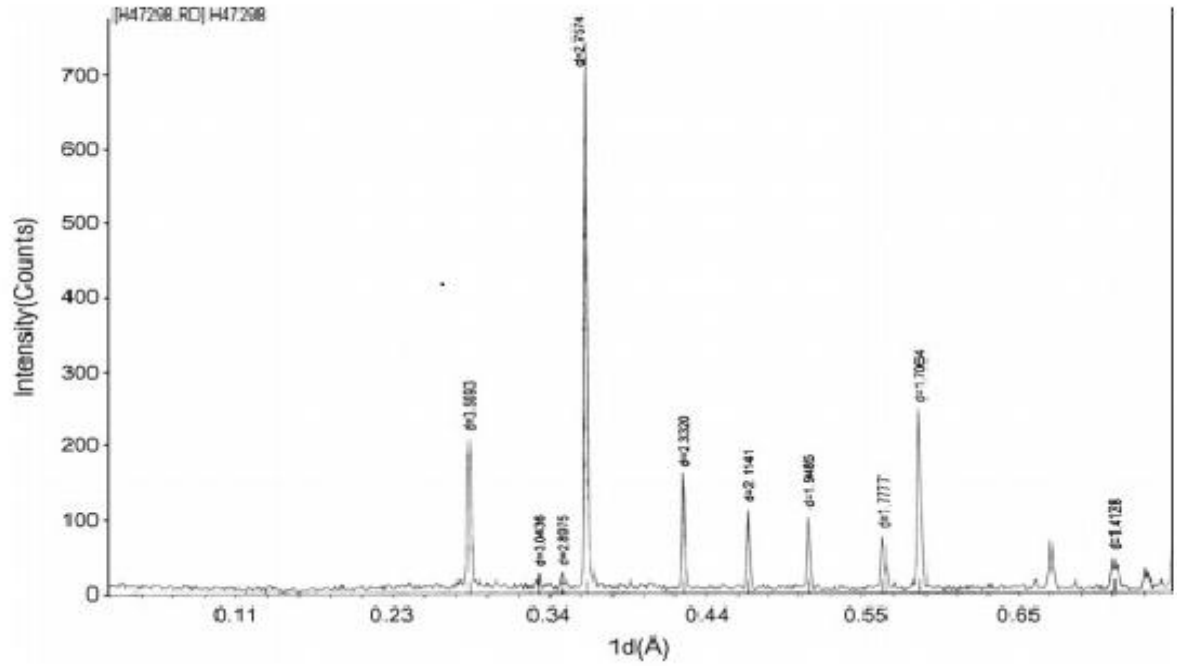
Bileşen	Bileşim % (w/w)
ZnO	59,12
Al ₂ O ₃	1,5
SiO ₂	1,8
CaO	0,9
Fe ₂ O ₃	1,6
Safsızlıklar	1,42
Kızdırma kaybı	33,66

Tablo 9. Smitsonit cevherine ait chart istesi

d (Å)	Intensity
3.55	50
2.75	100
2.327	25
2.110	18
1.946	25
1.776	12
1.703	45

Tablo 9. (devamı)

1.515	14
1.493	14
1.411	10
1.408	2
1.374	4
1.357	2
1.343	10
1.2524	6
1.2423	2
1.2048	4
1.1833	8
1.1632	2
1.1057	2
1.1028	2
1.0710	6
1.0699	4
1.0552	2
1.0371	<1



Şekil 16. Smitsonit cevherinin XRD grafiği

Yöntem

Smitsonit cevheri, organik bir asit olan laktik asit reaktifi ile seçici çözündürülme işlemi yapılmıştır. Çözündürme işlemini etkileyen parametreler olarak; sıcaklık, tane boyutu, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı seçilmiştir.

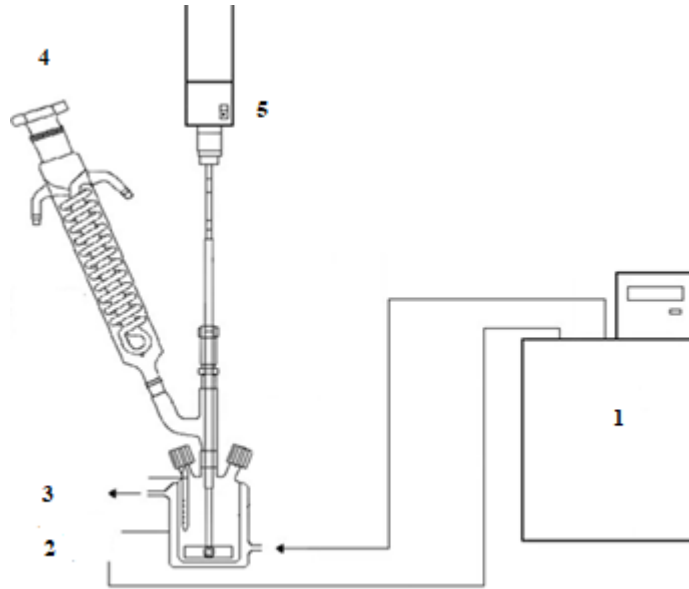
Deneysel Sistem

Çözündürme işlemi, 500 mL hacminde üç boyunlu ceketli cam reaktörde yapılmıştır. Reaktör kapağından sisteme; karıştırıcı, termometre ve geri soğutucu yerleştirilmiştir. Reaktöre belli konsantrasyonlarda 250 mL laktik asit ilavesinden sonra reaksiyon istenilen sıcaklığa geldiğinde parametreler belli değerlere ayarlanarak çözeltiye istenen miktarlarda smitsonit cevheri ilave edilmiştir.

Karıştırma hızları, taneciklerin çözelti içerisinde üniform bir süspansiyon sağlayacak şekilde seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, reaktör ceketine “Polyscience” marka sabit sıcaklık su sirkülatörü kullanılarak sabit tutulmuştur. Geri soğutucu, çözeltinin buharlaşıp deney ortamından uzaklaşmasını engellemek için kullanılmıştır.

Çözündürme işlemi esnasında belirli zaman aralıklarında karışımdan numune çekilerek hızlı bir şekilde süzgeç kâğıdından süzülmüş, süzüntü belli hacme tamamlanarak volumetrik yöntemle Zn^{+2} tayini yapılmıştır (Demir 2003).

Çözündürme işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 17’de verilmiştir.



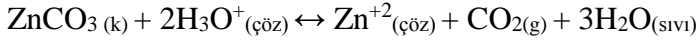
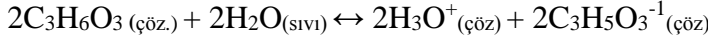
Şekil 17. Çözündürme işleminde kullanılan deney düzeni

- 1) Sabit sıcaklık su sirkülatörü
- 2) Ceketli reaktör

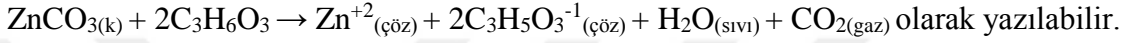
- 3) Termometre
- 4) Geri soğutucu
- 5) Mekanik karıştırıcı

Çözündürme işleminde meydana gelen reaksiyonlar

Ham smitsonitin sulu ortamda laktik asit ile çözünmesi işleminde aşağıdaki reaksiyonlar oluşur.



toplam reaksiyon;



Çözündürme işleminde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Tampon çözelti: Hassas terazi ile 135 gr amonyum klorür tartıldı. Uygun balon jøjeye aktarıldı. Üzerine 1140 mL amonyak ilave edildi. Bir miktar çözdürüldükten sonra saf su ile 2 litreye tamamlandı.

EDTA (0,1 M) : Hassas terazi ile 100 gr Titriplex-3 tartıldı. Etüvde bir saat kurutuldu. Soğuduktan sonra 74,48 gr alınarak bir miktar saf su ile çözdürüp 2 litreye tamamlandı.

İndikatör: Hassas terazi ile 0,5 gr Eriokrom black-T tartıldı ve etil alkolde çözülerek 100 mL'ye tamamlandı.

Çözündürme İşleminde Yapılan Kimyasal Tayinler

Çinko tayini

Çözündürme işlemi esnasında belli zaman aralıklarında çekilip süzülen ve belli hacimlere tamamlanan numunelere, yaklaşık 50 mL saf su, 10 mL tampon çözelti ve birkaç damla Eriochromblack T indikatörü ilave edildiğinde şarap kırmızısı rengini alan çözelti, 0,1 molarlık EDTA ile titre edilmiştir. Dönüm noktasında çözeltinin rengi şarap kırmızısından mavi renge dönmüştür. EDTA sarfiyatından çinko miktarı hesaplanmıştır.

$$Zn = M_{EDTA} * V_{EDTA} \text{ (mL)} * 65,40$$

$$M_{EDTA} = \text{EDTA çözeltisinin molaritesi (mol.L}^{-1}\text{)}$$

$$V_{EDTA} = \text{Harcanan EDTA çözeltisi (mL)}$$

dönüşüm kesri,

$$X_{Zn} = \text{Numunedeki } Zn^{+2} \text{ miktarı} / \text{Katıdaki } Zn^{+2} \text{ miktarı}$$

Silisyum tayini

Toz haline getirilip kurutulmuş cevherden yaklaşık 1,00 g hassas şekilde tartılmıştır. Bir beher içerisine alınıp üzerine derişik HCl asit ilave edilmiş ve kaynatılmıştır. Çözelti kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra üzerine tekrar bir miktar derişik HCl asit ilave edilmiş ve iyice kaynatılmıştır. Çözelti süzgeç kağıdından süzöldükten sonra süzgeç kağıdı üzerinde kalan kalıntılar süzgeç kağıdı ile birlikte alınıp sabit tartıma getirilmiş ve platin kroze içerisine konularak 900 °C de yakılmıştır. Sabit tartım işleminden sonra üzerine HF asit ilave edilmiş ve kum banyosunda buharlaştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra kroze tekrar 900 °C de kızdırılmış ve tartılmıştır. SiO₂ miktarı ise bu iki tartım arasındaki farktan bulunmuştur (Furman 1963; Gündüz 1993).

Kızdırmazlık kaybı

Krozeler 900 °C de sabit tartıma getirildikten sonra hassas bir şekilde tartılmıştır. 1,00 g civarında numune hassas tartılıp kroze konulmuştur. 700°C'ye ayarlı fırında 2 saat bekletildikten sonra fırın 850-900°C'ye ayarlanmıştır. 1 saat beklenmiş ve tartılmıştır. İki tartım arasındaki farktan kızdırma kaybı hesaplanmıştır (Gündüz 1993).

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Ön denemeler ve literatür taraması sonucu çözündürme işlemlerinde kullanılan parametreler ve değerleri Tablo 10' da verilmiştir.

Tablo 10. Çözündürülme işleminde parametre değerleri

Parametreler	Değerleri
Tane boyutu (mesh)	-18+30, -30+60, -60+100*, -100+120
Asit Konsantrasyonu (M)	0,5, 1, 2*, 3, 4, 5
Katı/sıvı oranı (g.mL ⁻¹)	0,5/250, 1/250*, 2/250, 3/250
Karıştırma Hızı (rpm)	500, 600*, 700, 800
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	40 °C, 50 °C*, 60 °C, 70 °C
Zaman (dakika)	5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120

*Diğer parametreler kullanıldığı zaman sabit tutulan değerlerdir.

Tane Boyutunun Etkisi

Smitsonit cevherinin laktik asitle çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi için, 4 farklı tane boyutu kullanılmış olup Tablo 11' de verilmiştir.

Tablo 11. Smitsonit cevherinin tane boyutları

Tane boyutu (mesh)	Tane boyutu (µm)	Ortalama tane boyutu (µm)
-18+30	-850+600	725
-30+60	-600+250	425
-60+100	-250+150	200
-100+120	-150+125	137,5

Tane boyutuna ait çalışmaların sonuçları Tablo 12'de verilmiş, sonuçlar Şekil 18'de grafik edilmiştir. Tablo 12 ve Şekil 18'den görüleceği üzere, 90. dakikada 725 µm tane boyutunda dönüşüm % 77,37 iken 137,5 µm tane boyutunda dönüşüm % 99,53'e çıkmıştır. Cevherin tanecik boyutunun küçülmesinin spesifik yüzey alanını artırmasından dolayı çözücü reaktifin numuneye daha hızlı nüfuz etmesine neden olmuştur. Bu sebeple tane boyutu küçüldükçe dönüşüm oranı artmıştır (Wu vd 2015).

Sabit tutulan parametreler

Sıcaklık : 50 °C

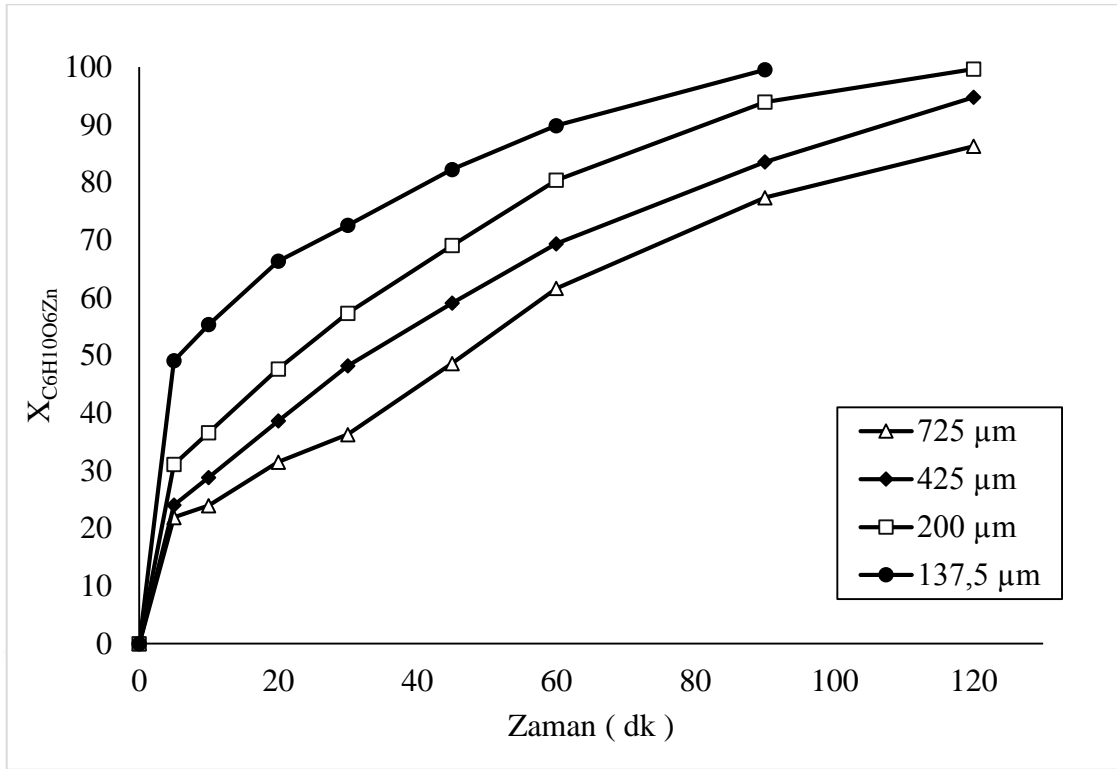
Katı/Sıvı Oranı : 1/250 g.mL⁻¹

Karıştırma hızı : 600 rpm

Asit konsantrasyonu : 2 M

Tablo 12. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi

Tane Boyutu (μm)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
725	5	21,91
	10	23,96
	20	31,05
	30	36,29
	45	48,61
	60	61,62
	90	77,37
	120	86,27
425	5	24,04
	10	28,84
	20	38,65
	30	48,20
	45	59,06
	60	69,36
	90	83,55
	120	94,77
200	5	31,08
	10	36,61
	20	47,66
	30	57,33
	45	69,07
	60	80,39
	90	93,94
	120	99,65
137,5	5	49,07
	10	55,35
	20	66,35
	30	72,57
	45	82,25
	60	89,85
	90	99,53



Şekil 18. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi

Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının smitsonit cevherinin çözünme üzerine etkisini incelemek için 500-800 rpm arasında olmak üzere 4 farklı karıştırma hızı seçilmiştir. Karıştırma hızına ait deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Tablo 13’de sunulmuş ve Şekil 19 ve Şekil 20’deki değişme grafik edilmiştir.

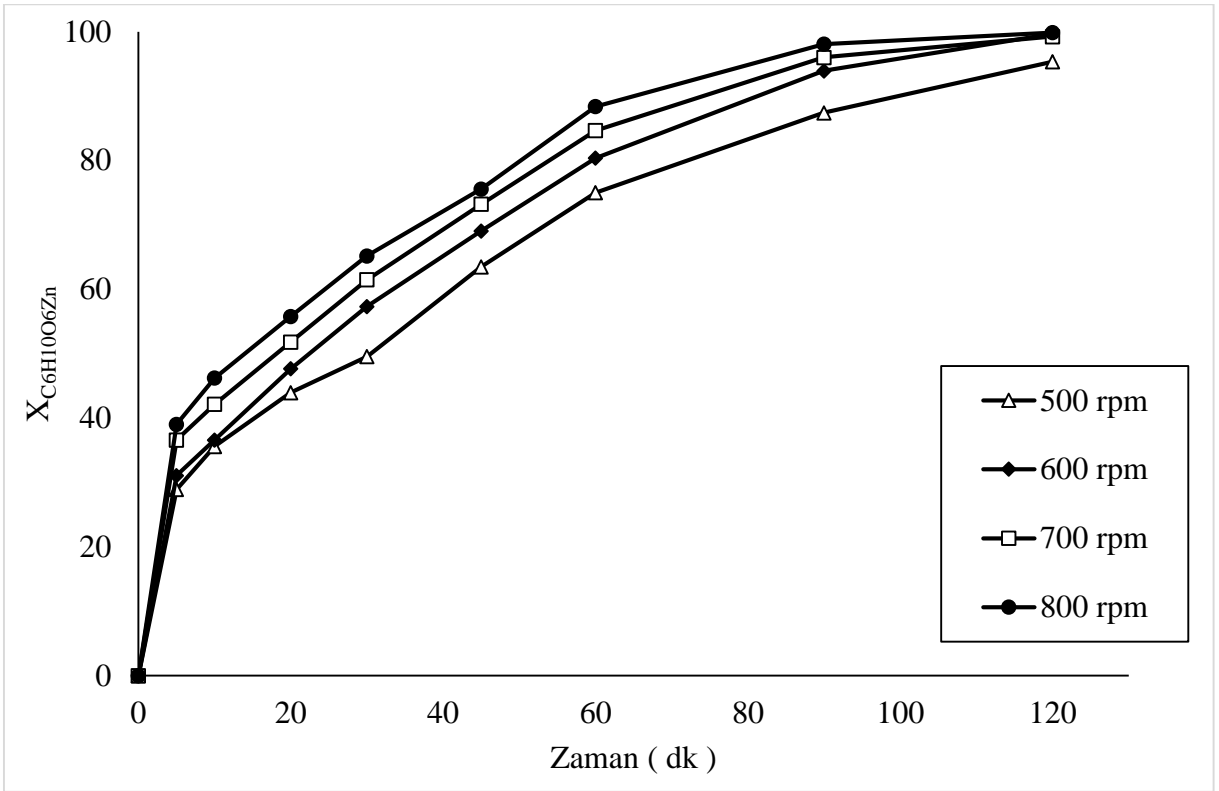
Tablo ve Şekillerden görüleceği üzere 120. Dakikada 500 rpm’de % 95,35’lik dönüşüm elde edilirken 800 rpm’de % 99,87’lik dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca Şekil 20’de ki değişime bakacak olursak karıştırma hızının dönüşüm üzerine etkisi ihmal edilecek düzeydedir. Bu sonuç, çözünme prosesinin ürün filminden difüzyonla kontrol edilmediğini gösterebilir (Deng vd 2015).

Sabit tutulan parametreler

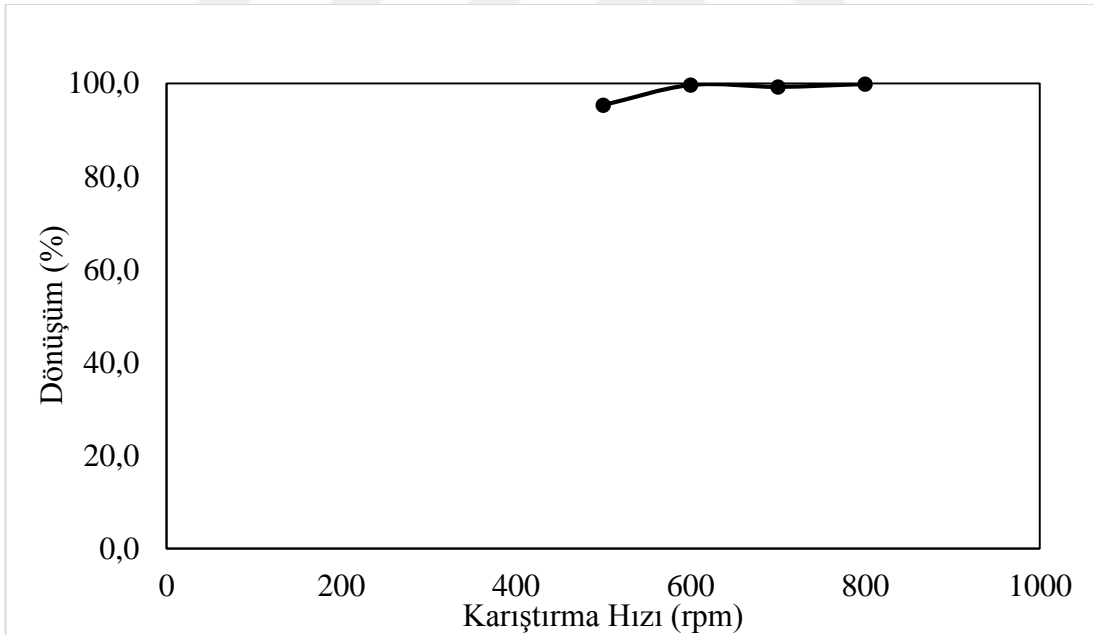
Sıcaklık : 50 °C
 Katı/Sıvı Oranı : 1/250 g.mL⁻¹
 Tane boyutu : 200 μm
 Asit konsantrasyonu : 2 M

Tablo 13. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı (rpm)	Süre (dakika)	% Dönüşüm
500	5	28,91
	10	35,60
	20	43,95
	30	49,59
	45	63,50
	60	75,02
	90	87,41
	120	95,35
600	5	31,08
	10	36,61
	20	47,66
	30	57,33
	45	69,07
	60	80,39
	90	93,94
	120	99,65
700	5	36,61
	10	42,14
	20	51,81
	30	61,48
	45	73,22
	60	84,65
	90	96,02
	120	99,26
800	5	39,03
	10	46,22
	20	55,80
	30	65,18
	45	75,58
	60	88,39
	90	98,07
	120	99,87



Şekil 19. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi



Şekil 20. Karıştırma hızı dönüşüm grafiği

Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Laktik asit konsantrasyonunun smitsonitin çözünme hızı üzerine etkisini araştırmak için, 0,5 M -5,0 M arasında olmak üzere 6 farklı laktik asit konsantrasyonu ile deneyler yapılmıştır. Asit konsantrasyonuna ait dönüşüm değerleri Tablo 14' de verilmiş ve Şekil 21-23'de grafik edilmiştir. Tablo ve Şekillerden görüleceği üzere, 2 M asit konsantrasyonuna kadar

dönüşüm artarken (120. dk'da % 99,65) bu değerden sonra artan asit konsantrasyonlarında azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum, asit konsantrasyonu arttıkça çözme işleminde etkin rol oynayan hidrojen iyonu konsantrasyonu artırmaktadır. Fakat asit konsantrasyonunun belli bir değerinden sonra, konsantrasyonun artması ile çözeltideki H⁺ iyonları, tanecik çevresinde çok hızlı reaksiyon vererek bir doygunluk değerine ulaşmaktadır. Bu da katı çevresinde zor çözünen bir film tabakası meydana getirmektedir ve dolayısıyla çözünme hızı azalmaktadır. Ayrıca, asit konsantrasyonunun artması, ortamda çözücü olarak bulunan su miktarının azalması anlamına gelmekte, bu da çözünürlüğe olumsuz etki yapabilmektedir (Imamutdinova 1967).

Sabit tutulan parametreler

Sıcaklık : 50 °C

Katı/Sıvı Oranı : 1/250 g.mL⁻¹

Tane boyutu : 200 µm

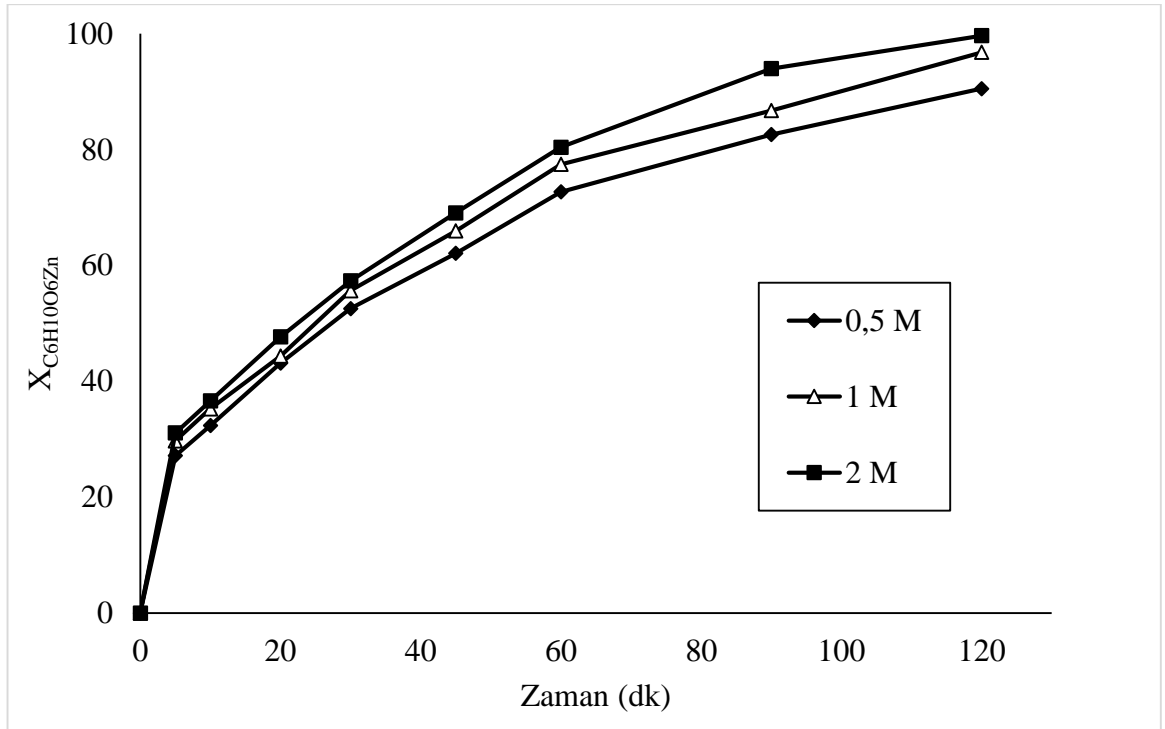
Karıştırma hızı : 600 rpm

Tablo 14. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerinde asit konsantrasyonunun etkisi

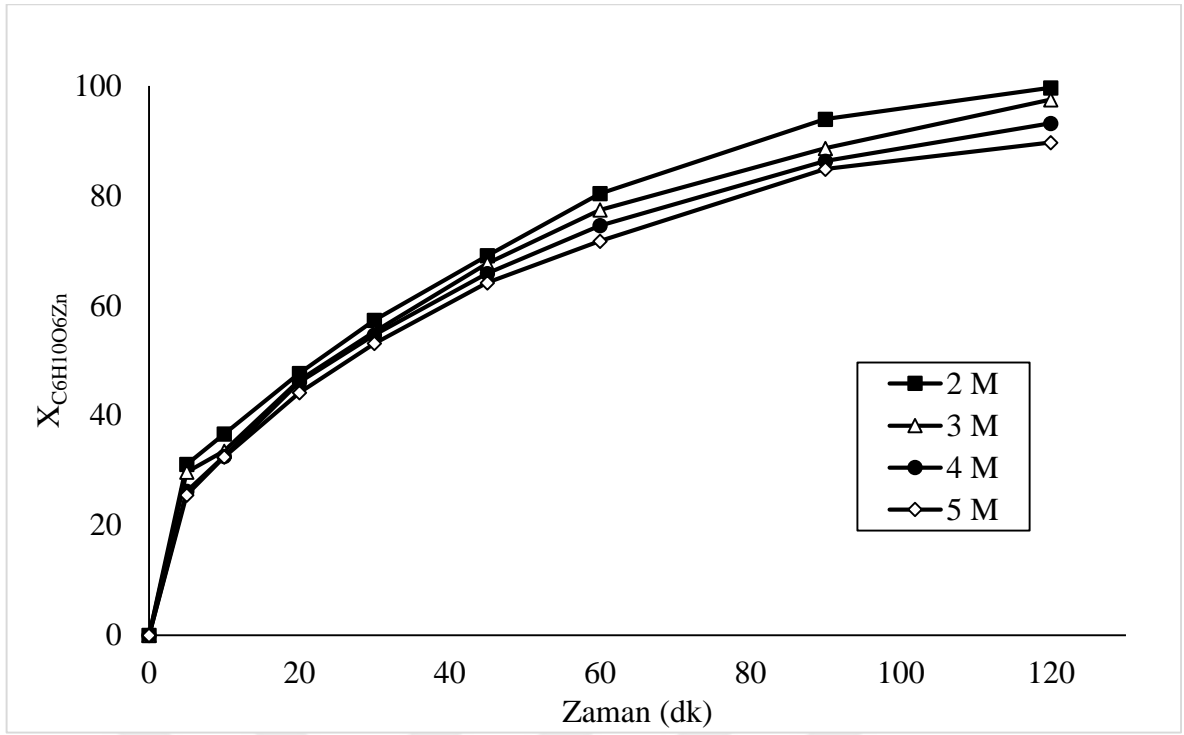
Asit Konsantrasyonu (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
0,5	5	27,16
	10	32,36
	20	43,12
	30	52,55
	45	62,08
	60	72,67
	90	82,58
	120	90,50
1	5	29,72
	10	35,25
	20	44,35
	30	55,65
	45	65,95
	60	77,42
	90	86,72
	120	96,78
2	5	31,08
	10	36,61
	20	47,66
	30	57,33
	45	69,07
	60	80,39
	90	93,94
	120	99,65

Tablo 14. (devam)

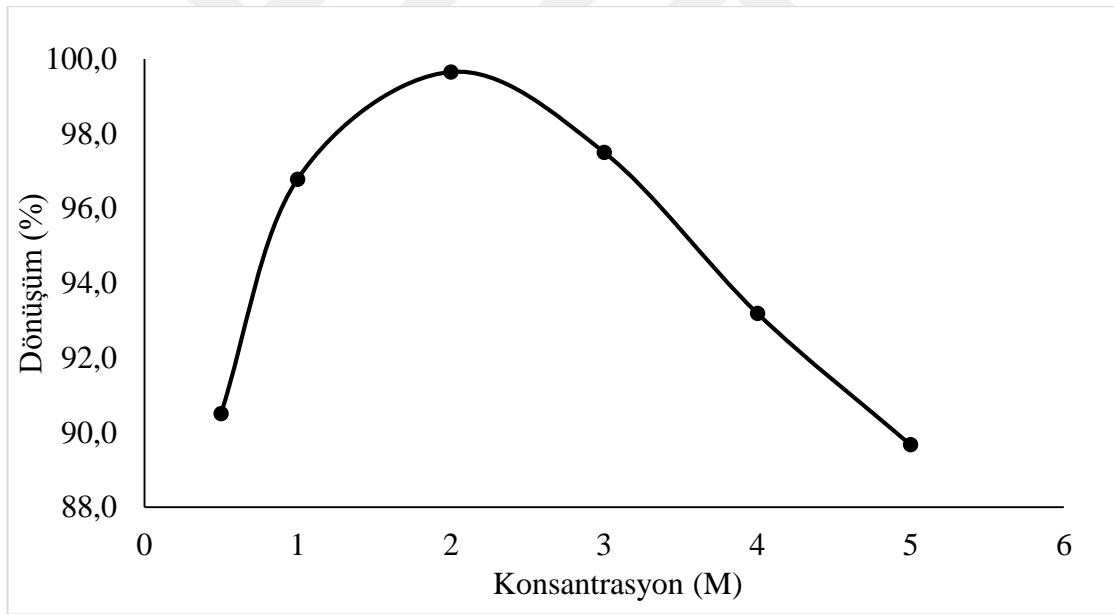
3	5	29,69
	10	33,50
	20	46,42
	30	55,25
	45	67,65
	60	77,42
	90	88,64
	120	97,50
4	5	26,18
	10	32,54
	20	46,05
	30	54,65
	45	65,85
	60	74,55
	90	86,29
	120	93,19
5	5	25,52
	10	32,42
	20	44,14
	30	53,13
	45	64,15
	60	71,73
	90	84,84
	120	89,67



Şekil 21. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerinde asit konsantrasyonunun etkisi



Şekil 22. Smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerinde asit konsantrasyonunun etkisi



Şekil 23. Konsantrasyon dönüşüm grafiği

Sıcaklığın Etkisi

Smitsonit cevherinin çözünme hızının, sıcaklık ile etkisini araştırmak için 40 -70 °C aralığında deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan dönüşüm kesirleri Tablo 15'de verilmiş ve Şekil 24'de grafik edilmiştir. Tablo 15 ve Şekil 24'den görüleceği üzere, sıcaklığın smitsonit cevherinin çözünme hızı üzerine önemli bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon ortamında sıcaklığın artması, taneciklerin kinetik enerjisini dolayısıyla birim zamanda çarpışma hızlarını artıracaktır. Bu da çözücü ile olan etkileşimini

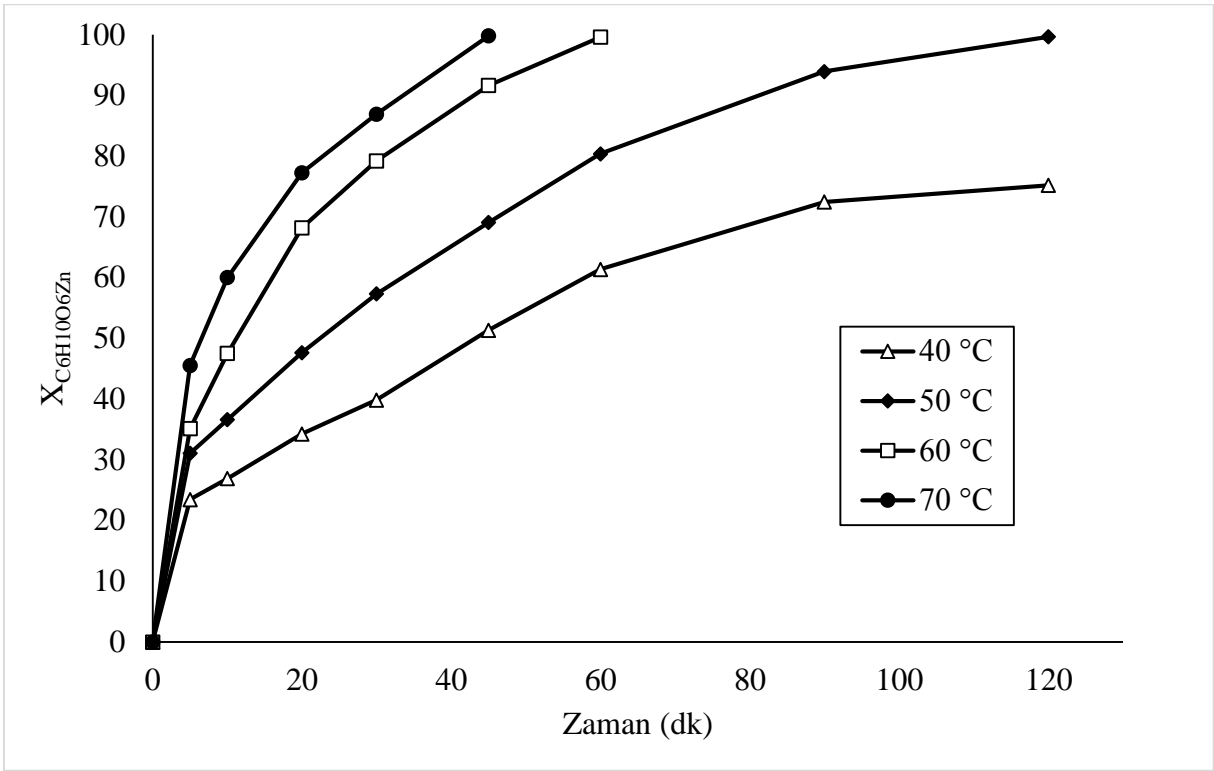
artıracağından çözünme hızının da önemli miktarda artmasına neden olmuştur. Çözünme hızının çok yüksek olması genellikle kimyasal kontrollü sistemlerde rastlandığından çözünme prosesinin kimyasal kontrol ile yürüdüğünün bir göstergesi olabilir (Hurşit 2008).

Sabit tutulan parametreler

Karıştırma hızı	: 600 rpm
Katı/Sıvı Oranı	: 1/250 g.mL ⁻¹
Tane boyutu	: 200 µm
Asit konsantrasyonu	: 2 M

Tablo 15. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
40	5	23,46
	10	26,91
	20	34,25
	30	39,85
	45	51,35
	60	61,35
	90	72,44
	120	75,20
50	5	31,08
	10	36,61
	20	47,66
	30	57,33
	45	69,07
	60	80,39
	90	93,94
	120	99,65
60	5	35,13
	10	47,53
	20	68,20
	30	79,22
	45	91,63
	60	99,60
70	5	45,53
	10	60,02
	20	77,27
	30	86,92
	45	99,80



Şekil 24. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi

Katı Sıvı Oranı Etkisi

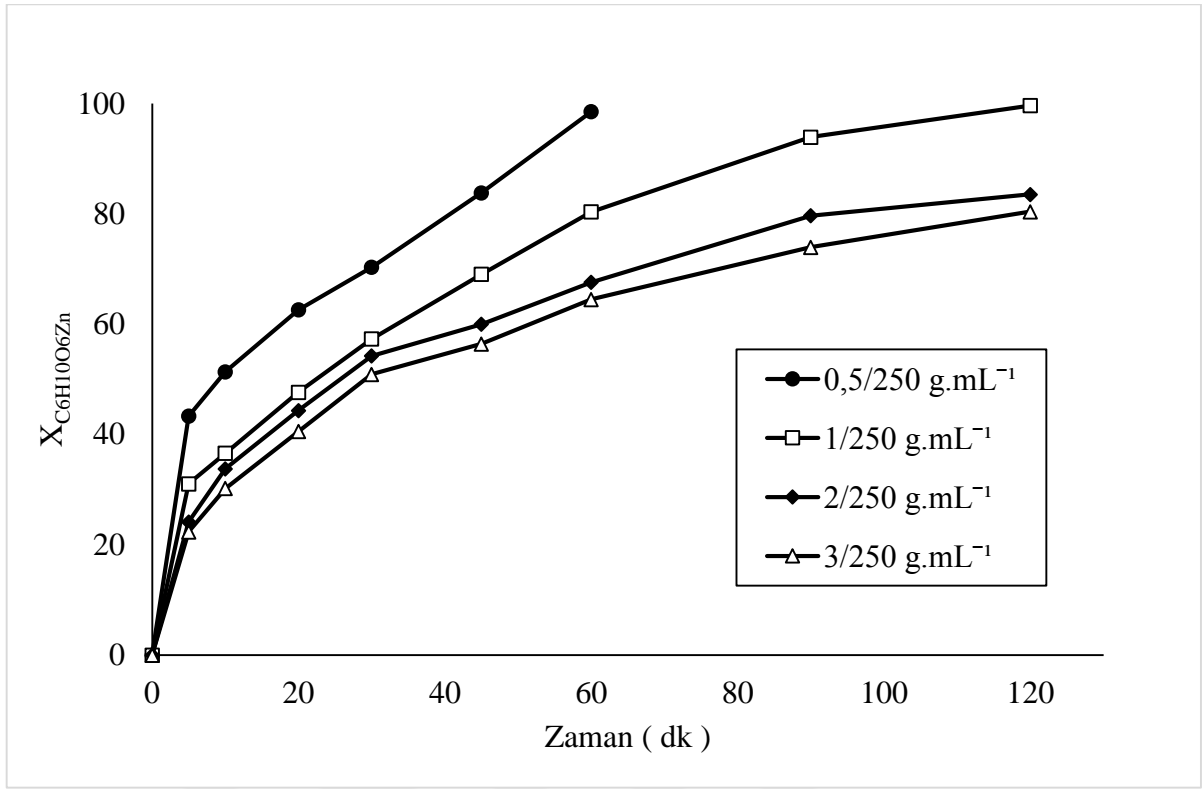
Katı sıvı oranının smitsonit cevherinin çözünmesi üzerindeki etkisini araştırmak için; 0,5/250- 3/250 g.mL⁻¹ aralığında 4 farklı deney yapılmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 16' da verilmiş ve Şekil 25' de grafik edilmiştir. Şekil 25 ve Tablo 16' dan görüleceği gibi, 60. dakikada 0,5/250 g.mL⁻¹ değerinde dönüşüm % 98,55 iken 3/250 g.mL⁻¹ değerinde % 64,51'e düşmüştür. Bu sonuç, katı/sıvı oranının artması ile çözünme hızının azaldığını göstermektedir. Katı-sıvı oranının artması, birim çözücü başına düşen katı miktarının artmasına ve dolayısıyla çözünme hızının azalmasına neden olmaktadır. Benzer sonuçlar literatürde bulunmaktadır (Eti 2009).

Sabit tutulan parametreler

Sıcaklık	: 50 °C
Asit konsantrasyonu	: 2 M
Tane boyutu	: 200 µm
Karıştırma hızı	: 600 rpm

Tablo 16. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranı etkisi

Katı/ Sıvı oranı (g. mL ⁻¹)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
0,5/250	5	43,34
	10	51,39
	20	62,61
	30	70,33
	45	83,85
	60	98,55
1/250	5	31,08
	10	36,61
	20	47,66
	30	57,33
	45	69,07
	60	80,39
	90	93,94
	120	99,65
2/250	5	24,15
	10	33,81
	20	44,35
	30	54,25
	45	60,02
	60	67,61
	90	79,68
	120	83,56
3/250	5	22,35
	10	30,23
	20	40,55
	30	50,92
	45	56,45
	60	64,51
	90	73,96
	120	80,41



Şekil 25. Smitsonit cevherinin çözünmesi üzerinde katı/sıvı oranı etkisi

TARTIŞMA VE SONUÇ

Kinetik Analiz

Yapılan bir dizi çalışma sonucunda elde edilen deneysel verilere göre smitsonit cevherinin laktik asit ile çözünme kinetiği incelenmiştir. Smitsonit cevheri için büzülen çekirdek modeli seçilmiş ve temsili reaksiyon Eşitlik 1’de verilmiştir. Bu seçimin sebebi smitsonit cevherinin kompakt yapıya sahip oluşudur.



Reaksiyon hızını kontrol eden mekanizmanın ne olduğuna karar verebilmek için Tablo 17’ de verilen kinetik modellerin deneysel verilere uygunluğu regresyon katsayıları hesaplanarak belirlenmiştir.

Tablo 17. Değişik kinetik modeller için istatistiksel analizle bulunan regresyon katsayıları tablosu

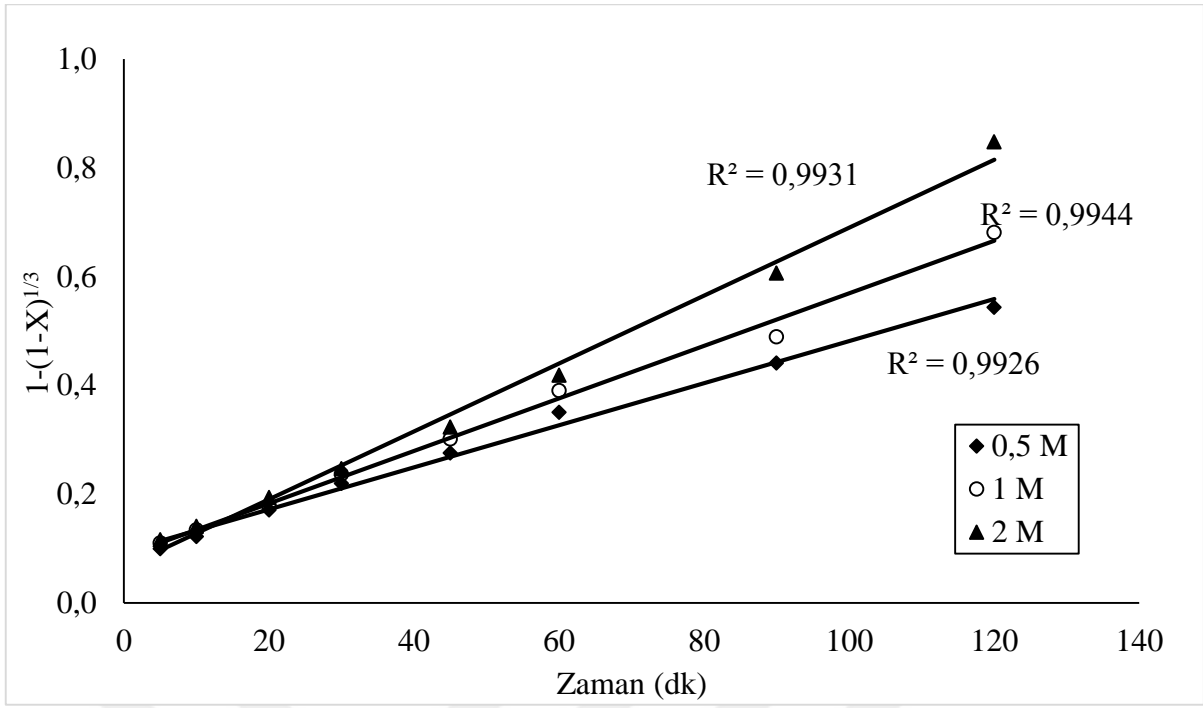
Hız denklemleri	Hız Kontrol şekilleri	R ²
$kt = X$	Akışkan filminden difüzyon kontrollü	0,9365
$kt = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X)$	Sabit boyutlu taneler için kül (veya ürün) filminden difüzyon kontrollü.	0,9790
$kt = 1 - (1-X)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrollü.	0,9962
$kt = 1 - (1-X)^{1/2}$	Büzülen küre için akışkan filminden difüzyon kontrollü(büyük taneler).	0,9864
$kt = 1 - (1-X)^{2/3}$	Büzülen küre için akışkan filminden difüzyon kontrollü (küçük taneler).	0,9791
$kt = -\ln(1-X)$	Homojen 1. mertebe reaksiyon modeli.	0,9020
$kt = X/1-X$	Homojen 2. mertebe reaksiyon modeli.	0,6933

Hesaplamalar sonucunda R² değerleri karşılaştırılmış ve en yüksek direncin kimyasal kontrollü sistemde olduğu gözlenmiştir.

Parametrelerin Değerlendirilmesi

Asit Konsantrasyonunun kinetik modele uygunluğu

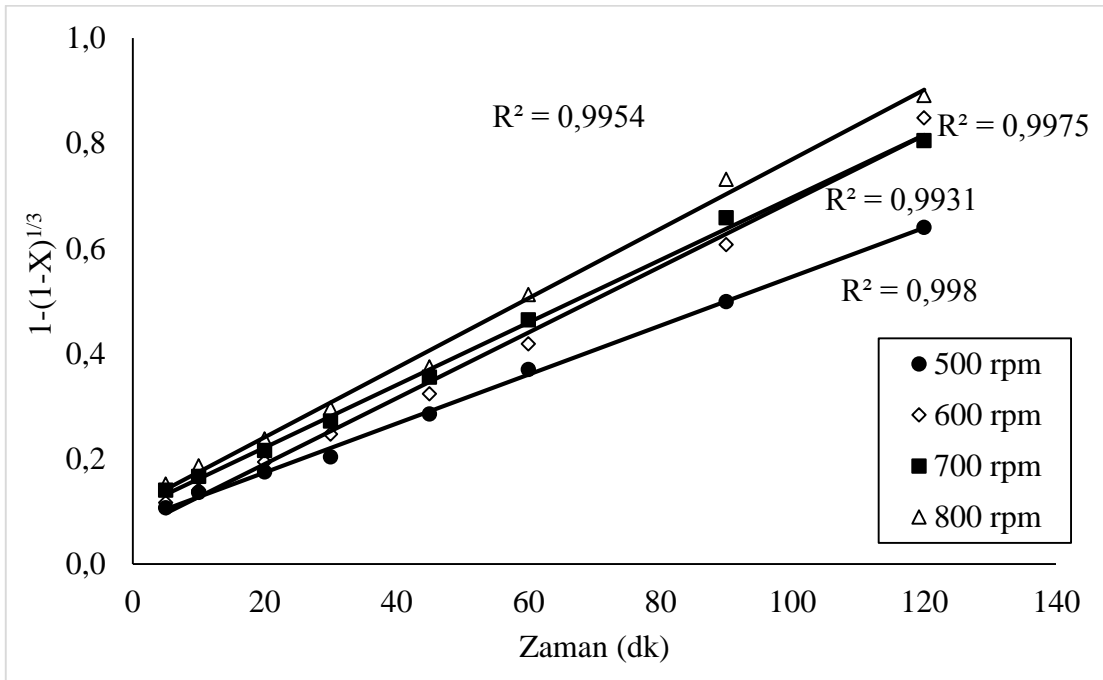
Smitsonit cevherinin laktik asitteki çözünme hızının kinetik modeline asit konsantrasyonlarının uygunluğu, 0.5 – 2 M aralığında incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin, kimyasal reaksiyon kontrollü hız ifadesi ile zaman arasındaki grafikleri çizilmiş ve Şekil 26’da verilmiştir. Şekil 26’dan, asit konsantrasyonunun etkisinin kimyasal reaksiyon kontrollü kinetik modele uyduğu görülmektedir.



Şekil 26. Konsantrasyonun model uygunluğu grafiği

Karıştırma hızının kinetik modele uygunluğu

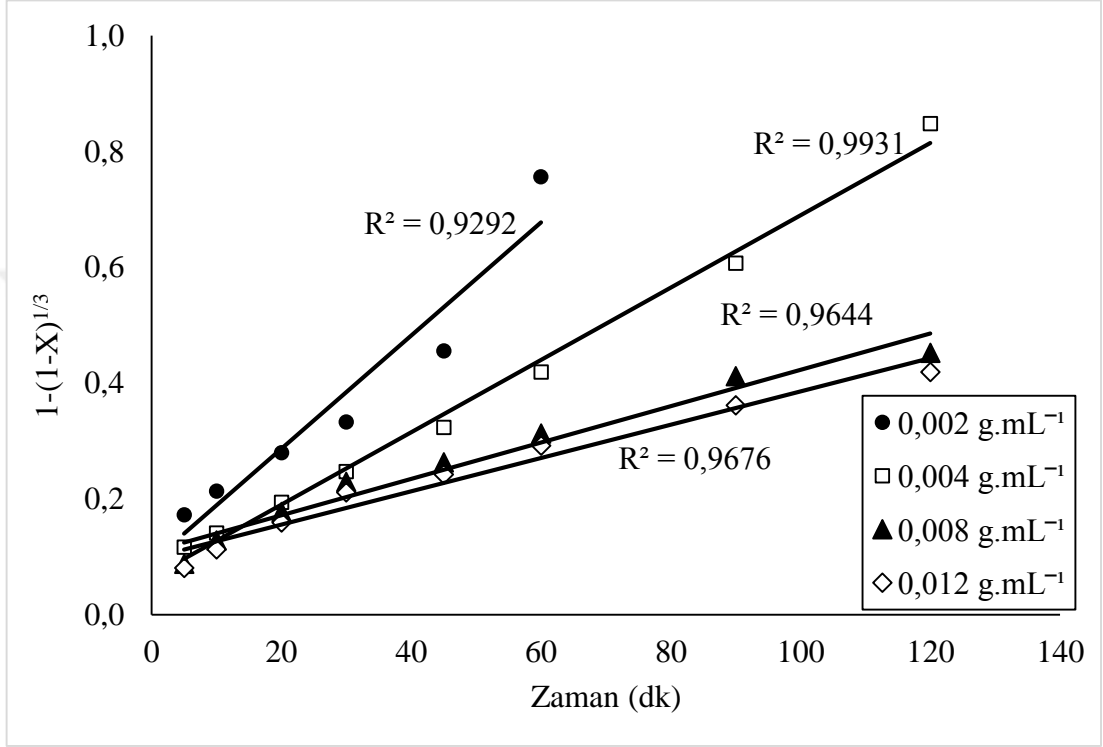
Smitsonit cevherinin laktik asitteki çözünme hızının kinetik modeline karıştırma hızının uygunluğu, 500-800 rpm değerlerinde incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin, kimyasal reaksiyon kontrollü hız ifadesi ile zaman arasındaki grafikleri çizilmiş ve Şekil 27'de verilmiştir. Şekil 27'den, karıştırma hızının model denkleminde uyduğu görülmektedir.



Şekil 27. Karıştırma hızının model uygunluğu grafiği

Katı/Sıvı oranının kinetik modele uygunluğu

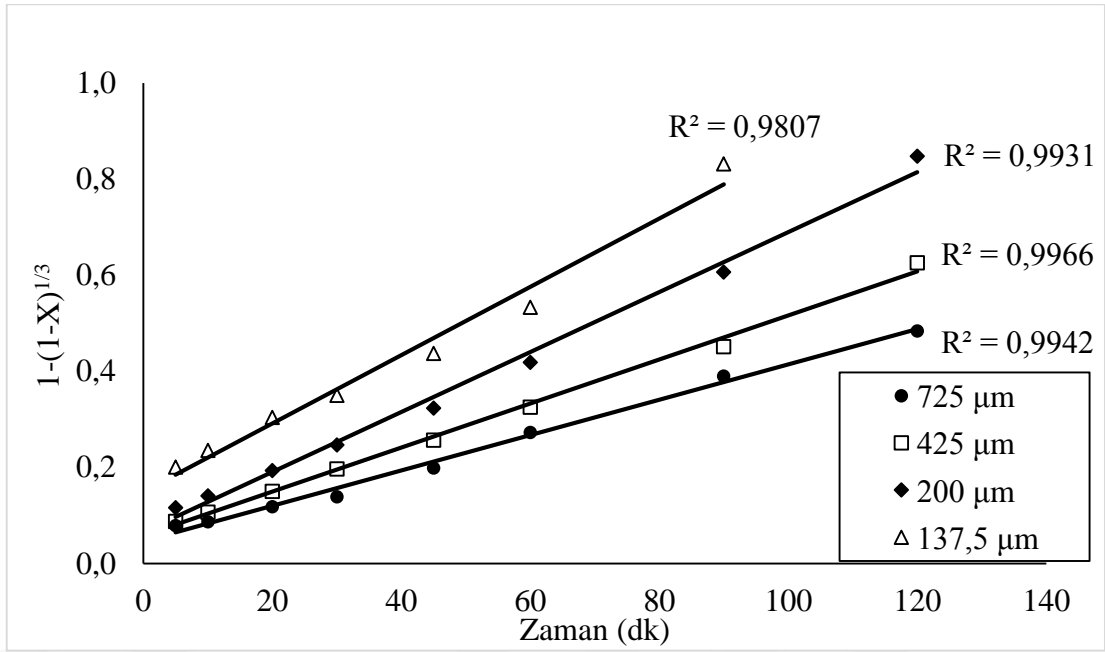
Smitsonit cevherinin laktik asitteki çözünme hızının kinetik modeline katı/sıvı oranının uygunluğu, 0,5/250-3/250 g.mL⁻¹ değerlerinde incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin, kimyasal reaksiyon kontrollü hız ifadesi ile zaman arasındaki grafikleri çizilmiş ve Şekil 28’ de verilmiştir. Şekil 28’den, katı/sıvı oranının model denklemine uyduğu görülmektedir.



Şekil 28. Katı/sıvı oranının model uygunluğu grafiği

Tane boyutunun kinetik modele uygunluğu

Smitsonit cevherinin laktik asitteki çözünme hızının kinetik modeline tane boyutunun uygunluğu, 137,5 -725 µm değerlerinde incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin, kimyasal reaksiyon kontrollü hız ifadesi ile zaman arasındaki grafikleri çizilmiş ve Şekil 29’ da verilmiştir. Şekil 29’ dan, tane boyutunun model denklemine uyduğu görülmektedir.



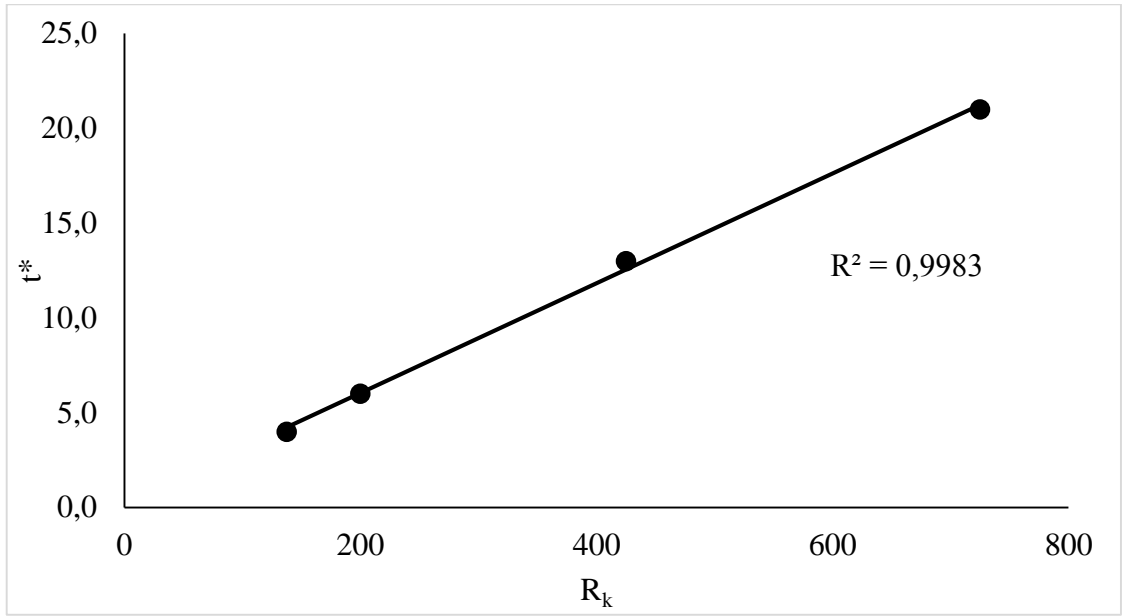
Şekil 29. Tane boyutunun model uygunluğu grafiği

Şekil 29 grafiğinde her bir tane boyutu için t^* değerleri hesaplanmış ve Tablo 18'de verilmiştir.

Tablo 18. Farklı tane boyutları için hesaplanan t^* değerleri

Tane boyutu (mesh) µm	R_k , Ortalaması (µm)	t^* (dk)
-18+30	725	21
-30+60	425	13
-60+100	200	6
-100+120	137,5	4

Laktik asit ile smitsonit reaksiyonu için t^* 'nin R_k ile olan değişimi Şekil 30'da verilmiştir.

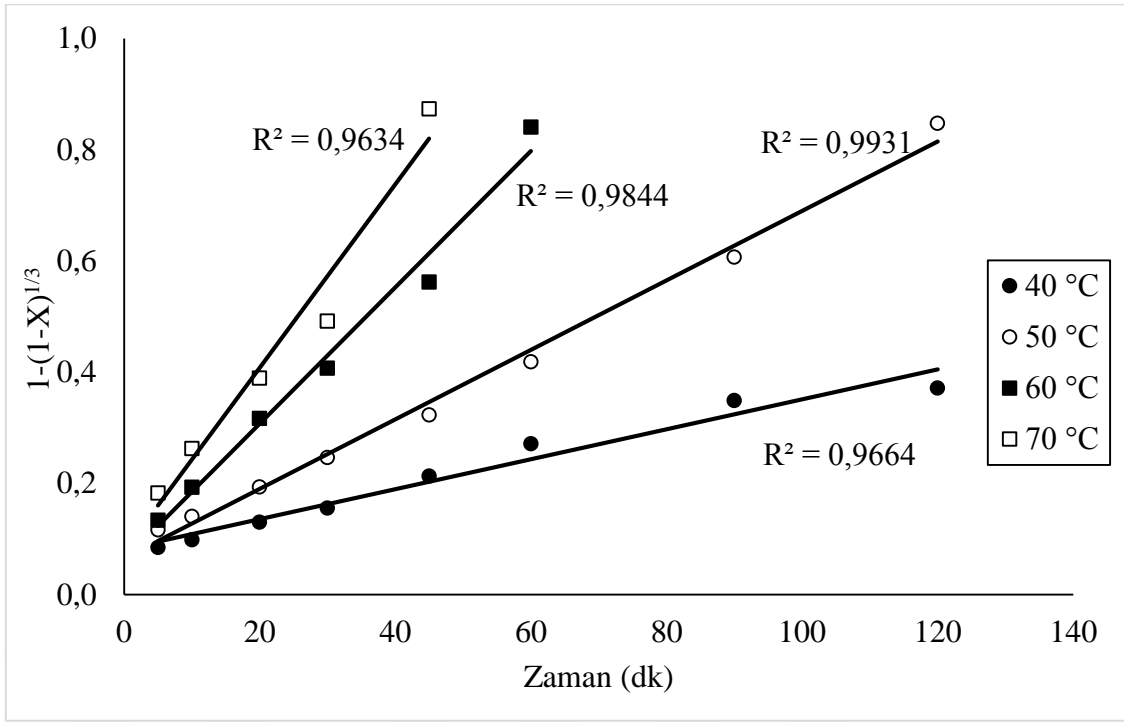


Şekil 30. Kimyasal reaksiyon kontrollü modelde t^* 'nin R_k ile olan değişimi

Kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu durumlarda, tanecik çapı (R_k) ile t^* katsayısının lineer değişmesi gerekmektedir. Bu nedenle R_k değerlerine karşı farklı tane boyutları için hesaplanan t^* değerleri grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafiğin doğrusal olması da tepkimenin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir.

Sıcaklığın kinetik modele uygunluğu

Smitsonit cevherinin laktik asitteki çözünme hızının kinetik modeline sıcaklığın uygunluğu, 40-70 °C değerlerinde incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin, kimyasal reaksiyon kontrollü hız ifadesi ile zaman arasındaki grafikleri çizilmiş ve Şekil 31'de verilmiştir. Şekil 31'den, sıcaklığın model denklemiyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

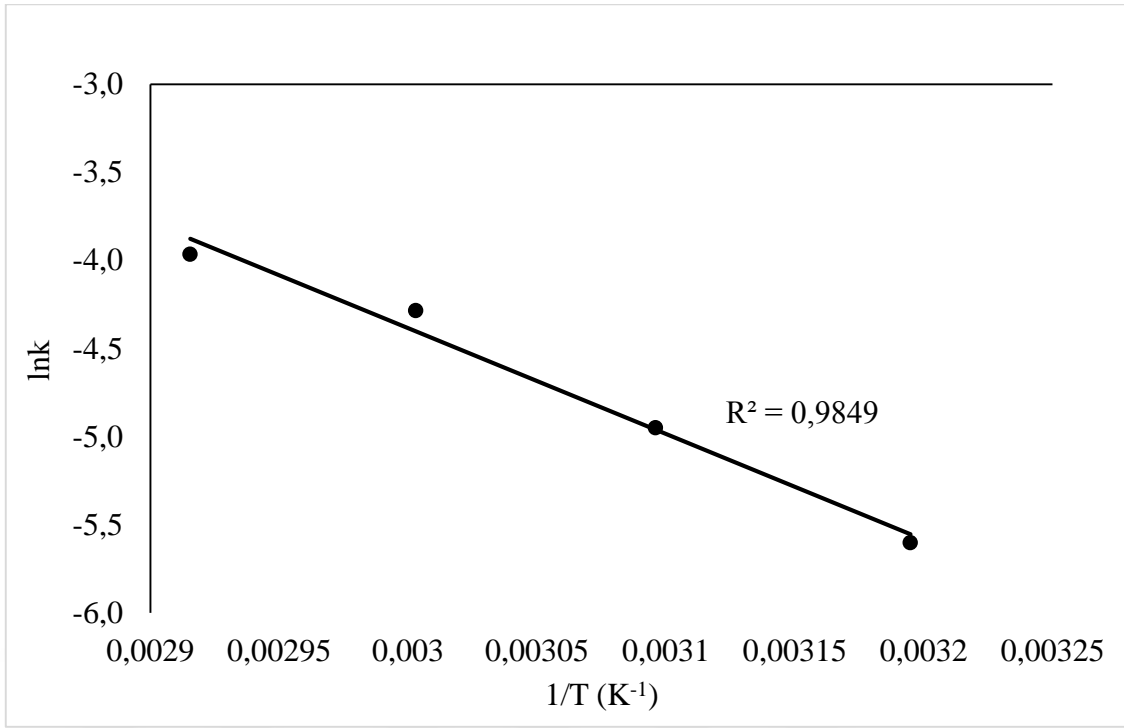


Şekil 31. Reaksiyon sıcaklığının model uygunluğu grafiği

Şekil 31'de bulunan doğruların eğimlerinden k hız sabitleri elde edilmiştir. Arrhenius eşitliğinin (Eşitlik 2) modifiye edilmesiyle (Eşitlik 3), $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde (Şekil 32) eğiminden aktivasyon enerjisi ve kesme noktasından Arrhenius sabiti bulunur (Eti 2009).

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$\ln k = \ln k_0 - (E/RT) \quad (3)$$



Şekil 32. 1/T' ye karşı lnk grafiği

Şekil 32'den aktivasyon enerjisi $49,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve Arrhenius sabiti $8,2 \cdot 10^5$ olarak bulunmuştur. Literatürde kimyasal reaksiyon kontrollü olması durumunda aktivasyon enerjisinin 40 kJ.mol^{-1} 'den daha fazla olması gerektiği belirtilmektedir (Abdel-Aal 2000).

Buna göre reaksiyon hızını kontrol eden basamağın kimyasal kontrollü olduğu söylenebilir.

Eşitlik 2, kimyasal kontrollü hız denkleminde yerine konulursa Eşitlik 4 elde edilir.

$$1-(1-X)^{1/3} = k_0 e^{-E/RT} t \quad (4)$$

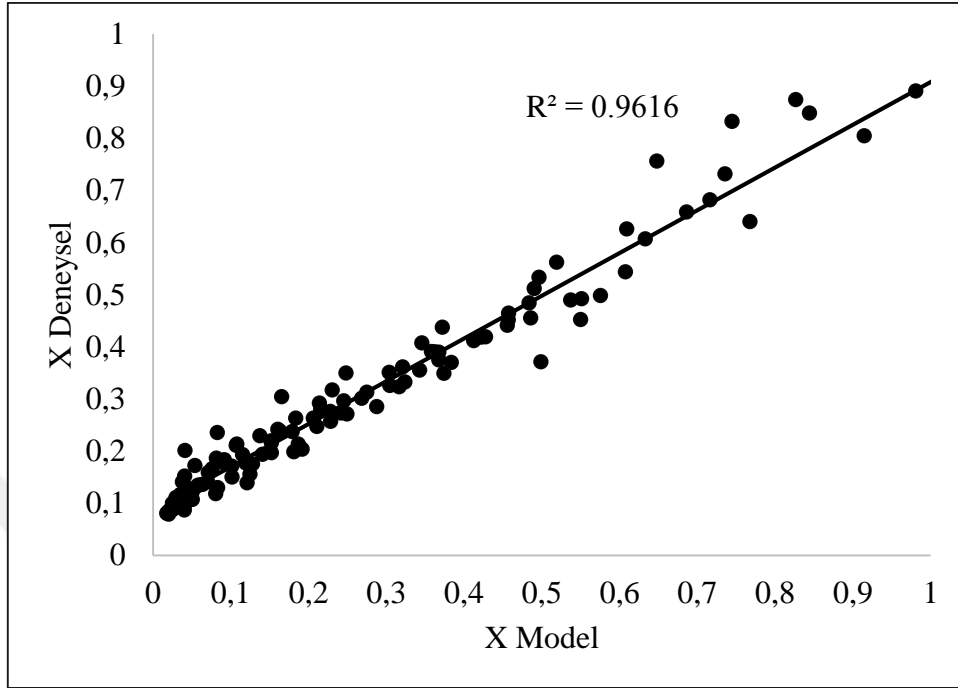
Hesaplanan k_0 ve E değerleri Eşitlik 4'de yerine konulduğunda Eşitlik 5 elde edilir.

$$1-(1-X)^{1/3} = 8,2 \cdot 10^5 e^{-49,89/RT} t \quad (5)$$

Sonuç olarak; karıştırma hızının çözünme prosesi üzerine etkisinin ihmal edilecek düzeyde olması, sıcaklığın çözünme prosesi üzerine etkisinin çok yüksek olması, kinetik modeller içerisinde kimyasal reaksiyon kontrollü modelin deneysel verilere en uygun olması ($R^2=0,9962$), t^* 'nin R_k ile olan değişiminde regresyon katsayısının 0,9983 olması, lnk ya karşı 1/T grafiğinin düzgün doğru vermesi ve aktivasyon enerjisinin 40 kJ.mol^{-1} 'den daha fazla olması ($49,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$)'ndan dolayı çözündürme prosesinin yüzeyden kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğini göstermektedir.

Bütün bu sonuçlar ışığında bir istatistik programı (Statistica) kullanılarak deneysel verilere en iyi uygunluk gösteren kimyasal reaksiyon kontrollü kinetik modelden türetilen

veriler ile deneysel veriler Şekil 33’de grafik edilmiştir. Şekil 33’den görüleceği üzere, deneysel verilerle model verileri arasında iyi bir uyum bulunmaktadır.



Şekil 33. Deneysel veriler ile model verileri arasındaki değişim

Sonuç

Dünya üzerinde tüketimin hızla artmasıyla, hayatın birçok alanında kullanılan metal ve metal bileşiklerine talebin artması, asit liçi ile cevherlerden metallerin ayrıştırılması üzerine yoğun çalışmaların yapılmasına neden olmaktadır. Bu amaçla, geniş bir uygulama alanı olan çinko laktatın üretiminde önemli bilgi sağlayacak olan çözünme kinetiği modelinin belirlenebilmesi için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Smitsonit cevherinin laktik asit çözeltisi içerisindeki çözünme hızı tane boyutu küçülmesiyle artmıştır.
- Smitsonit cevherinin laktik asit çözeltisi içerisindeki çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi ihmal edilecek düzeyde olması, çözünme prosesinin ürün filminden difüzyonla kontrol edilmediğini göstermektedir.
- 2 M asit konsantrasyona kadar dönüşüm artarken (120. dk’da % 99,65) bu değerden sonra artan asit konsantrasyonlarında azalma eğilimi göstermiştir.

- Reaksiyon ortamında sıcaklığın artması, çözünme hızının da önemli miktarda artmasına neden olması, çözünme prosesinin kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğinin göstergesidir.
- Katı/sıvı oranının artması ile birim çözücü başına düşen katı miktarı artmış ve dolayısıyla çözünme hızı azalmıştır.
- Kinetik modeller içerisinde kimyasal reaksiyon kontrollü model, deneysel verilere en uygun model olduğu istatistiksel analiz ile belirlenmiştir ($R^2 = 0,9962$). Bu sonuç, t^* 'nin R_k ile olan değişiminde regrasyon katsayısının 0,9983 çıkması ve aktivasyon enerjisinin 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den (49,89 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) daha fazla olmasıyla desteklenmiştir.
- İstatistiksel analiz ile, kimyasal reaksiyon kontrollü kinetik modelden türetilen veriler ile deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir.
- Elde edilen bütün bu sonuçların, çinko laktat üretimine önemli bir bilgi sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abali, Y., Bayca, S. U., And Gumus, R., 2017. Dissolution kinetics of smithsonite in boric acid solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53.
- Abdel-Aal, E.A., 2000. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy*, 55, 247-254.
- Anonim, 2001. Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Metal Madenler Alt Komisyonu-Kursun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Anonim, 2003. MTA Genel Müdürlüğü, 2013. Erişim Adresi: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/maden-rezervleri> (12.05.2020).
- Anonymous, 2020. Global zinc consumption 2004-2019. Statista, <https://www.statista.com/statistics/264884/world-zinc-usage/> (07.10.2020).
- Anonymous, 2004. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zinc-lactate> (06.07.2020).
- Atabek, B., 2005. Ham ve kalsine manyezit cevherinin glukonik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği ve optimizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. BGS, 2002. British geological survey.
- Bakan, F., Laçın, O., Bayrak, B., And Saraç, H., 2006. Dissolution kinetics of natural magnesite in lactic acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 80(1), 27-34.
- Deng, J., Sun, Q., Lin, P., Song, G., Wen, S., Deng, J., And Wu, D., 2015. Dissolution kinetics of zinc oxide ore with an organic acid. *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*, 2015.
- Deng, J., Wen, S., Deng, J., Wu, D., And Yang, J., 2015. Extracting copper by lactic acid from copper oxide ore and dissolution kinetics. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 48(7), 538-544.
- Demir, F., 2003. Manyezitin kalsinasyon kinetiği ve sitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dhawan, N., Safarzadeh, M. S., And Birinci, M., 2011. Kinetics of hydrochloric acid leaching of smithsonite. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 52(3), 209-216.
- Eti, F. E., 2009. Seçici bir liç reaktifi ile smitsonit (çinko karbonat) cevherinin çözünme kinetiği. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Feng, Q., Wen, S., Zhao, W., Bai, X., And Chen, Y., 2015. Dissolution regularities of smithsonite in methane sulfonic acid. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 56(4), 365-371.
- Furmann, N.H., 1963. Standart Methods of Chemical Analysis. D. Van. Nastrand Company 6th ad., New Jersey.
- Garside, M., 2019. Distribution Of Global Zinc Reserves By Country 2018. Statista, <https://www.statista.com/statistics/604668/distribution-of-zinc-reserves-worldwide-by-country/> (07.10.2020).
- Gao, Y., Heb, J., Linga, W., Hub, And Liub, F., 2003. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. *Environment International* 29, 613-618.
- Gündüz, T., 1993. Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı. Bilge Yayıncılık ve Dağıtım, s237.
- Hurşit, M., 2008. Smitsonit(Çinko Karbonat) Cevherinin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği ve Ultrases Enerjisinin Etkisi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Imamutdinova, V.M., 1967. Kinetics of dissolution of borates in mineral acid solutions. Zh. Prikl. Khim., 11, 2593-2596.
- Irannajad, M., Meshkini, M., Azadmehr, A.R., 2013. Organik asit kullanılarak düşük dereceli oksit cevherinden çinkonun süzülmesi. *Cevher Hazırlamanın Fizikokimyasal Problemleri*, 49 (2), 547-555.
- Ju, S., Motang, T., Shenghai, Y., And Yingnian, L., 2005. Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution. *Hydrometallurgy*, 80(1-2), 67-74.
- Leaching theory and kinetics, http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Leaching_theory_and_kinetics, 01.09.2020.
- Levenspiel, O., 1999. Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition, Wiley, chap., 18-19.
- Lin, Q., Chen, Y., Chen, H. And Zheng, C., 2001. Effect of organic acids on soil chemical behavior of lead and cadmium and their toxicity to plants. *The Journal of Applied Ecology*, 12, 4, 619-622,5.
- Talan, D., Atalay, M. Ü., And Altun, N.E., 2017. Extraction of Zinc from Smithsonite by Ammonia Leaching. In *3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering* (pp. 1-6).
- Zafar, Z. I., And Ashraf, M. 2007. Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid. *Chemical Engineering Journal*, 131(1-3), 41-48.
- Zhang, Y., Deng, J., Chen, J., Yu, R., And Xing, X. 2013. Leaching of zinc from calcined smithsonite using sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*, 131, 89-92.
- Wu, D. D., Wen, S. M., Yang, J., Deng, J. S., Jiang, L. 2013. Dissolution Kinetics of Smithsonite in Sulfamic Acid Solution. *Asian Journal of Chemistry*, 25(18).
- Wu, D. D., Wen, S. M., Yang, J., And Deng, J. S., 2015. Investigation of dissolution kinetics of zinc from smithsonite in 5-sulphosalicylic acid solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 54(1), 51-57.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Sıla Şadiye İLHAN
Doğum tarihi:	21.06.1993
Doğum Yeri:	Gaziantep
Eğitim	
Lise:	Prof. Dr. Orhan Oğuz Anadolu Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Fransızca:	orta