

**SFALERİT CEVHERİNİN BASINÇ
ALTINDA
ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ**

Gamze GÜVEN KAYA

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yrd. Doç. Dr.Zafer EKİNCİ
2017**

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SFALERİT CEVHERİNİN BASINÇ ALTINDA
ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ**

Gamze GÜVEN KAYA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2017**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

SFALERİT CEVHERİNİN BASINÇ ALTINDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Yrd. Doç. Dr. Zafer EKİNCİ danışmanlığında, Gamze GÜVEN KAYA tarafından hazırlanan bu çalışma 14/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç.Dr.Ayşe Vildan BEŞE

İmza :

Üye : Yrd.Doç.Dr. Zafer EKİNCİ

İmza :

Üye : Yrd.Doç.Dr. Tuba YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun ~~27/07~~ 2017 tarih ve ~~30/28~~ nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SFALERİT CEVHERİNİN BASINÇ ALTINDA ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Gamze GÜVEN KAYA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zafer EKİNCİ

Bu çalışmada, Sfalerit (ZnS) cevherinin H_2SO_4 çözeltilerinde basınçlı ortamda çözündürülmesinin optimizasyonu Taguchi Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Denemelerde reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, H_2SO_4 konsantrasyonu ve reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Çözülmenin sıcaklık, H_2SO_4 konsantrasyonu ve reaksiyon süresindeki artış ile arttığı, katı/sıvı oranındaki artışla azaldığı belirlenmiştir.

Optimum deney şartları; reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$) : 140, katı/sıvı oranı ($g.mL^{-1}$): 1/10, H_2SO_4 konsantrasyonu (M): 3 ve reaksiyon süresi (saat): 3 olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında sfalerit cevherindeki çinkonun % 95.58 'i çözündürülmüştür.

2017, 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sfalerit, fiziksel özellikler, basınçlı liçing, Taguchi Metodu

ABSTRACT

MS Thesis

The OPTIMIZATION of DISSOLUTION of SPHALERITE ORE in PRESURE MEDIUM

Gamze GÜVEN KAYA

Atatürk University
Graduateschool of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Yrd.Doç.Dr. Zafer EKİNCİ

In this study, the optimization of dissolution of sphalerite (ZnS) ore under the pressure medium was examined using Taguchi method. Reaction temperature, solid / liquid ratio, H₂SO₄ concentration, stirring speed and reaction time were chosen as parameters for all experiments. It was identified that the dissolution increased with increasing temperature, H₂SO₄ concentration and reaction time, decreased with increasing solid /liquid ratio.

The optimum experimental conditions were determined as follows : reaction temperature (°C): 140 , solid-to-liquid ratio (g.mL⁻¹): 0.1 , H₂SO₄ concentration (M): 3, and reaction time (hour): 3. Under these conditions , in the sphalerite ore of zinc was dissolved about 95.58 % .

2017, 79 pages

Keyword: Sphalerit, physical properties, pressure lic, Taguchi Method.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın her aőamasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaőan ,çalıőmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr.Zafer EKİNCİ'ye; aynı Şekilde her tŐrlŐ desteğini sakınmayan Sayın Doç.Dr.A.Vildan BEŞE'ye, Sayın Arő.Gör.Dr.Meltem KIZILCA'ya, değerli arkadaőım Sayın Arő.Gör.Hakan KIZILTAŐ'a teőekkŐrlerimi sunarım.

Oluőturdukları bilimsel çalışma ortamı ve bana vermiő oldukları destekler dolayısı ile bu tezin önemli kısımlarından birini oluşturan deney ve incelemelerde sabırla yardımcı olan ve kıymetli vakitlerini esirgemeyen Sayın Doç.Dr.Alper Erdem YILMAZ' a; her an yardımına koőan ve yol gösteren değerli arkadaőım Arő.Gör.Kader DAĞCI'ya teőekkŐrlerimi sunarım.

Çalıőmalarım sırasında yardımlarını gŐrdŐęŐm Kimya MŐhendislięi bŐlŐmŐnŐn Őęretim Őyeleri ve personeline teőekkŐr ederim.

Ayrıca Őęrenim hayatım boyunca maddi manevi yanımda olan annem Sebile GŐVEN'e, babam İsrafil GŐVEN'e, eőim Mutlu KAYA'ya, abim Mustafa Eren GŐVEN'e, ablam KŐbra GŐVEN VURAL 'a ve oğlum Mustafa Talha KAYA'ya sonsuz sayęı, sevgi ve ŐŐkranlarımı sunarım.

Gamze GŐVEN KAYA

Temmuz, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1.Çinkonun kullanım alanları	3
1.2.Sfalerit (ZnS) hakkında genel bilgi	7
1.3 Kaynak özetleri.....	30
2. KURAMSAL TEMELLER	35
2.1.Hidrometalurji ve yöntemleri	35
2.2.Hidrometalurjide özütleme	38
2.3.Çinko hidrometalurjisi	40
2.4.Hidrometalurji yöntemleri	42
2.4.1.Liç işlemi	42
2.4.1.a.Yerinde liç yöntemi	43
2.4.1.b.Yığın liç yöntemi	46
2.4.1.c.Süzülme liç yöntemi	49
2.4.1.d.Tank / karıştırma liç yöntemi	50
2.4.2.Safsızlaştırma	50
2.4.3.Metal kazanımı	52
2.5. Basınçlı liç işlemi	52
2.6. Sülfürik asit ve özellikleri	56
2.7. Taguchi metodu	58
3. MATERYAL ve YÖNTEM	63
3.1.Materyal.....	63
3.1.1.Materyallerin temini ve hazırlanması.....	63
3.2.Yöntem.....	65

3.2.1.Çözme işleminin yapıldığı deney düzeneği.....	65
3.2.2.Deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerin analizleri.....	66
3.2.3.Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri	67
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	69
4.1.Deney şartları ve sonuçları	70
4.2.Parametre seviyelerinin belirlenmesi	73
4.2.1.Sıcaklığın çözünürlüğüne etkisi	74
4.2.2.Tane boyutunun çözünürlüğe etkisi	75
4.2.3.Karıştırma hızının çözünürlüğe etkisi	75
4.2.4.Katı/Sıvı oranının çözünürlüğe etkisi.....	75
4.2.5.Reaksiyon süresinin çözünürlüğe etkisi	75
4.2.6.H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi.....	76
5.SONUÇ.....	77
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
mL	Mililitre
L	Litre
G	Gram
Kg	Kilogram
S	Saniye
n	Tekrar edilen deney sayısı
y	Performans değeri
i	Deneyin tahmin edilen performans değeri
μ	Performans değerinin toplam ortalaması
X_j	i. Deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu
X_{ij}	Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri
e_i	Deneysel hata
Ω	Debisel değer
P	Deneysel olarak elde edilen yüzde değeri
M	Her bir parametrenin hataları toplamı
N	Toplam deney sayısı
n_t	Yapılan doğrulama deneyi tekrar sayısı
Mse	Hatanın kareler ortalaması

Kisaltmalar

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
KOH	Potasyum Hidroksit
PM	Parçacık Madde
ILZSG	International Zinc Study Group
MTA	Maden Tetkik Arama
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.Sfalerit cevheri.....	9
Şekil 1.2.Dünya çinko rezervleri	13
Şekil 1.3. Çinko mineralinin kıtalara göre dağılımı.....	20
Şekil 2.1.Hidrometalurjik uygulama ve akım şeması.	37
Şekil 2.2. Hidrometalurjide özütleme ve çöktürme	38
Şekil 2.3.Yerinde liç işlemi.....	44
Şekil 2.4. Yığın liç yöntemi	47
Şekil 2.5. Basınçlı liçing reaktörü.....	53
Şekil 3.1. ZnS'nin X ışınları difraktogramı.....	63
Şekil 3.2. Deneylede kullanılan yüksek basınç reaktörünün yapısı	65
Şekil 4.1.Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerine etkileri	71
Şekil 4.2. Parametre seviyelerine göre sfaleritteki çinko için SNL değerleri	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.Tabiatta rastlanan çinko mineralleri.	11
Çizelge 1.2.Dünya çinko rezerv ve üretimi.....	13
Çizelge 1.3.Ülkeler ve çinko rezervleri	14
Çizelge 1.4.Ülkelerin çinko üretim miktarı ve artış yüzdeleri.....	17
Çizelge 1.5.Çinkonun sanayide kullanıldığı yerler ve yüzdeleri	17
Çizelge 1.6.Türkiyede çinko yatakları	21
Çizelge 1.7.Özel ve kamu kuruluşlarında rezervler ve miktarları	27
Çizelge 1.8.Türkiyede çinko-kurşun rezervleri	28
Çizelge 2.1. Özütlenen maddeler,özütleme etkenleri ve kullanım alanları	38
Çizelge 2.2.Özütleme özellikleri.....	40
Çizelge 3.1.Sfalerit cevherinin kimyasal bileşimi	63
Çizelge 3.2. Cevherde tane boyutuna karşılık gelen çinko ve demir miktarları	64
Çizelge 3.3. Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri.....	68
Çizelge 4.1.Ortogonal deney tasarım planı.....	69
Çizelge 4.2.Ortogonal deney tasarımı parametre seviyeleri ve deney sonuçları	70
Çizelge 4.3.Sfaleritteki çinko için ortamala marjinal değerleri.....	70
Çizelge 4.4.Varyans analiz tablosu.....	71
Çizelge 4.5.Pool edildikten sonra varyans analiz tablosu.....	72
Çizelge 4.6.Sfaleritteki çinko için snı değerleri	73

1. GİRİŞ

Çinko yer kabuğunda en sık rastlanan elementlerden olup 23. sırada yer almaktadır. Çinkonun en fazla tüketilen cevheri Sfalerittir (ZnS). Sfalerit cevherinin içeriğinde %40-50 çinko ve yaklaşık %10 demir vardır. Smitsonit (çinko karbonat) , hemimorfit (çinkosilikat) ve franklinit ((Fe,Mn,Zn)(Fe,Mn)₂O₄) çinko içeriğinde bulunan diğer mineral çeşitleridir.

Atom ağırlığı 65.38 gve atom numarası ise 30 olan çinko elementi, mavimtrak- beyaz renkte bulunan bir cevherdir.Çinkonun diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri ise şöyledir. Yoğunluğu 7.133 g.cm⁻³ (25 °C da) , değeri +2 ,kristal yapısı hegzagonal sıkı paket ,erime sıcaklığı 419.5 °C , erime ısısı 26 cal.g⁻¹ , sertliği 2.5 (Mohs) – 35 (Vickers)- 412 (Brinell) ,darbe mukavemeti 17.28 kg-cm ve çekme mukavemeti 4.88 kg cm⁻² 'dir. Periyodik tablodaki grubu geçiş elementleridir. Belirgin özelliklerinden biri düşük kaynama sıcaklığıdır. Bu özelliği pirometalurjik metal üretiminde çok etkileyici bir etmendir.Dökülmüş halde sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. Şekillendirilebilme sıcaklığı 120°C dir. Çinko elektrokimyasal potansiyel bakımından demir ile karşılaştırıldığında demire göre negatif değerdedir. Negatif değerde olması çinkonun anot olarak kullanılmasına olanak sağlayarak, katodik korozyon korumadaçok önemli bir yer edinmiştir. Galvanizleme işlemi bu tür uygulamalardan biridir.

Çinko, oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Bileşiklerinde ise (+2) değerlikli olarak bulunur. Kompleks bileşikler meydana getirdiği iyonlar ise amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonlarıdır. H₂ çıkışı vasıtasıyla mineral asitlerinde çözünebilir. Ancak nitrik asit kullanımında NO_x çıkışı meydana gelir. Bu sebeplerden dolayı çinko, özellikle toz halde iken çok etkili bir redükleyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. Çinkoyu HCl gazı ile çok çabuk korozyona uğrar. Toz çinko yanıcı olmamasına rağmen reaksiyona girme olasılığı yeterince fazladır.Oksijen, klor ve

kükürt gibi elementlerle yüksek sıcaklıkta çok hızlı ve çarpıcı bir şekilde reaksiyona girer. Sert bir amalgam meydana getirdiği element ise civadır. Çinkonun klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünürler. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok ağır çözünürler. Çinko oksitin diğer çinko bileşikleri arasında teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında en önemli kullanıma sahip olan bileşiği ise çinko sabunudur.

Çinkonun buhar basıncı, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\text{Log } P \text{ mm Hg} = 6670 / T + 12.00 - 1.126 \log T$$

Çinko iyonunun standart elektrot potansiyeli ,



Bu değer, $\text{Cr}^{+2} / \text{Cr}$ ile $\text{Cr}^{+3} / \text{Cr}$ arasında yer almaktadır.

Çinkonun en fazla kullanıldığı temel alan, çinko koruyucu kaplamadır. Bunu takip eden basınçlı döküm alaşımları ve pirinç alaşımlarıdır. Yarı mamüller, çinko oksit ve diğer bileşikleri %5 ila 10 değerleri arasındadır.

Çinko en fazla galvanizlemede işleminde kullanılmaktadır. Galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlar;

- İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar
- Konstrüksiyon malzemeleri
- Elektrik ve diğer havai hat direkleridir.

Pirinç alaşımı ile özellikle otomotiv sanayide döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli alanlardır. Çinkonun yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmakta olan bileşiği ise çinko oksittir.

1.1. Çinkonun kullanım alanları

Dünyada yıllık kullanım miktarı sıralamasında. çinko; demir, alüminyum ve bakırdan sonra gelir. Çinkonun kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

Genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında,
Pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında,
Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında,
Çinko metil, $(Zn(CH_3)_2)$ pek çok organik maddenin sentezinde,
Korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde,
Pillerin gövdelerinin yapımında,

Çinko oksit, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayiinde aktivatör olarak,

Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır.

Ayrıca reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunur ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler. Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarınakarşı koruyucudur. Bebeklerin bez bağlanan bölgelerinde çok az miktarda kullanılarak ciltte meydana gelebilecek kızarıklıklar önlenebilir. Yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılır.

Çinko, pek çok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşenidir. Cildin ve kasların erken yaşlanmasını önleyen anti-oksidan özellikler taşıdığına inanılmaktadır.

Çinko tuzlarının çoğu suda çözünürler; karbonatı , sülfürü , fosfatı ,oksalatı ve silikatı az çözünür veya hiç çözünmezler. Florürden ayrı halogenürleri de suda çok çözünürler ve higroskopiktirler. Çinko bileşikleri genellikle metalik çinko veya oksidinin asitlerde çözünmesiyle elde edilirler. Çinkonun bütün bileşikleri sulu çözeltilerinde dahi renksizdirler. Çinko oldukça istemli olarak kompleks teşkil eder. Bu istemlilik kadmiumdan daha büyüktür. En önemli çinko bileşikleri şunlardır:

-Çinko Klorür ($ZnCl_2 \cdot 3 H_2O$)

-Çinko Sülfat ($Zn SO_4 \cdot 7 H_2O$)

-Çinko Oksit (ZnO)

-Çinko Karbonat ($ZnCO_3$)

-Çinko Hidroksit ($Zn(OH)_2$)

-Çinko Sülfür (ZnS)

-Çinko Asetat ($Zn(CH_3COO)_2$)

Çinko oksit : ZnO

Kalsinelerin karbonla indirgemek suretiyle önce metalik çinko ve bunun da hava ile oksidasyonundan çinko oksit elde edilir. Çinko oksit tabiatta kırmızı çinko filizi halinde bulunur. Filizde % 9 oranında mangan vardır. Çinko oksit renksiz bir toz olup çinko bileşiklerinin elde edilmesinde ve yine çinko oksit boya yapımında, kauçuk endüstrisinde, pigmentlerin elde edilmesinde, seramik yapımında, sert lâstik, sellüloid, yapıştırıcı maddelerde kullanılır. Saf çinko oksit tıpta da merhem olarak kullanılır.

Çinko hidroksit : $Zn(OH)_2$

Isıtılınca su vererek ZnO verir. Hidroksitlerde ve amonyakta çözünerek kompleks teşkil eder.

Çinko klorür : $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$

Genellikle metalik çinkonun HCl içerisinde çözünmesi yoluyla üretilen, suda çok çabuk çözünen bir bileşiktir. Kuvvetli higroskopik bir maddedir. Sulu çözeltilerinde kuvvetli asidik reaksiyon verdiği için diğer metal tuzları üzerine çözücü tesir gösterir. Bundan dolayı çözeltisi lehim suyu olarak ve ayrıca çinko klorür tıpta, basma boyacılığı gibi yerlerde kullanılır. Koku giderici olarak ve dezenfeksiyon için kullanıldığı gibi tekstil boyacılığında, mercerize pamuk elde edilmesinde ve kauçuk vulkanizasyonunda kullanılır.

Çinko sülfat : Zn SO₄ . 7 H₂O

ZnO ile sülfat asidi reaksiyonlarından elde edilebilir. Renksiz kristal bir maddedir. Litofon üretiminin ham maddesidir. ZnSO₄ ile BaS reaksiyonu yoluyla litofonların oluşumu gerçekleştirilir. Çinko vitriole adını alan bu madde suda kolay çözünür. Birkaç kullanma yeri bulunan madde bilhassa tıpta dezenfektan ve kusturan madde olarak istifade edilir.

Çinko karbonat : Zn CO₃

ZnSO₄ içeren çözeltilerden Na₂CO₃ yardımıyla çöktürülen renksiz kristal bir maddedir. Suda çözünmeyen madde bazik karbonat vererek bozunur. Bu madde tabiatta da kalamın adı altında bulunur. Çinkonun önemli bileşiklerinden bir grubunu teşkil eden çinkonatlarıdır. Boyacılıkta ve seramik endüstrisinde kullanılır.

Çinko sülfür : ZnS

Tabiatta çinko blendi halinde bulunan madde lâboratuvarlarda hafif asitli çinko çözeltilerinden H₂S geçirmekle elde edilir. Amorf olarak yeni çöken ZnS asitlerde çözünürse de yavaş yavaş çözünmeyen bir modifikasyona dönüşür. Boyacılıkta beyaz pigment olarak kullanılır. %90-100 safiyetler arasında işlem görür. En önemli kullanma alanı (ZnS + BaSO₄) karışım şeklindeki %30-60 ZnS içeren 'Litofonlardır'. Beyaz renkli boya maddesinin temelini teşkil eder.

Çinko sülfürün çöktürüldüğü çözeltide bakır ve mangan tuzları varsa çöken çinko sülfür fosforesans gösterir. Bu fosforesans sülfür birçok yerde kullanılır.

Çinko asetat: Zn(CH₃COO)₂

Çinko asit çamurunun asetik asitle ısıtılması ve süzülmesi, süzütünün aşırı asetik asitle reaksiyona sokulması ve kristalizasyonu ile elde edilir. Boyacılıkta ve seramikte sır yapmak için kullanılır. %0.1-4'lük çözeltileri deri ve mukoza hastalıklarında ilaç ve antiseptik olarak kullanılır.

Çinko cevherleri tabiatta çok dağılmış olarak bulunur. Volkanik kayaların hemen hepsinde daima az miktarlarda çinkoya rastlanır ve demir ile yer değiştirmiştir. Hg, Cd, Th, In, Ge, Ga gibi metaller çinko cevherleri ile birlikte tonda birkaç gramdan % 0.5 e

kadar değişik miktarlarda bulunurlar. Soy metallerden altın,nadiren tonda bir gramı aşmakta ; gümüş ise tonda 200 grama kadar yükselmektedir.

1.2. Sfalerit (ZnS) hakkında genel bilgi

Kimyasal Bileşimi: ZnS
Kristal Sistemi: Kübik
Sertlik: 3.5 - 4.0 MPa
Özgül Ağırlık: 3.9 - 4.1 gr.cm ⁻³
Çizgi Rengi: Kahverengimsi sarı, beyaz
Parlaklık: Yarı metalik, elmas parıltılı, reçinemsi
Kristal Biçimi: Tetrahedral ve kübik kristaller halinde; masif, taneli, lifsi, bölünmeli, kompakt ve kriptokristalin
Renk ve Şeffaflık: Çoğunlukla sarı, kahverengi, siyah ayrıca yeşil, kırmızı,

gri ve bazen renksiz; Şeffaf- yarı şeffaftır.

Bulunduğu yer: Sfalerit çinkonun en önemli mineralidir. Diğer sülfürlerle birlikte Cu, Pb damarları halinde bulunur. Özellikle galenle çoğu yatakta beraberdir. Sfalerit granitik kayalarda primer olarak, pegmatitlerde ise az miktarlarda bulunur

Kullanım yeri: Çinko elde edilmesinde kullanılır. Metalik çinko, galvaniz işlerinde, elektrik bataryasında, boya yapımında kimya sanayinde kullanılır.

Ayrııcı Özellikleri: Parlaklığı, mükemmel dilinimi, koyu renkli olanların kırmızımsı kahve çizgi rengi

Bulunuşu: Sığ konumlu kontakt-metamorfik yataklarda, magmatik kayalarda damarlar şeklinde, hidrotermal cevher damarlarında oluşur.

Tanım özellikleri: Reçine ve yarı metalik parıltılıdır, elmas parlaklığı da gösterebilir. Üfleçte güçlükle çatırdayarak erir, kömür üzerinde sarı leke bırakır bu da soğuyunca beyazlaşır. Kobalt nitrat ile tekrar ısıtıldığında yeşil renk verir. HNO₃ de kükürt (S) açığa çıkararak, HCl de ise H₂S vererek çözünür. Oluşum şartlarına göre her zaman bir miktar demir bulundurur. İçinde % 20 kadar demir, Cd, Sn, Ga gibi elementler bulunabilir. Demirli çeşidine “marmatit” denir.



Şekil 1.1. Sfalerit cevheri

Sfalerit cevheridoğadaki en önemli çinko mineralidir. ZnS formülüyle gösterilir. Teorik olarak % 67 çinko, % 33 kükürt içermektedir. Dünyada en büyük sfalerit yatakları Kuzey Amerika, Almanya, Meksika, Avustralya, Kanada, Macaristan ve Türkiye'de bulunmaktadır.

Dünya çinko üretiminin hemen hemen hepsi sfalerit içeren sülfürlü konsantrelerden elde edilir. Çinko Blendi de denilen sfalerit kübik sistemde kristelleşmiştir. Hekzagonal sistemde kristalleşen sülfüre 'Wurtzit' denir, tabiatta çok daha az bulunur. Sfalerit reçinemsi bir görünüşte olup rengi içerdiği elementlere bağlı olarak toprak renginden siyaha kadar değişebilir. Sfalerit ile birlikte bulunan Galen (Pbs) cevher yatağının üst zonlarında bulunur. Buna karşılık sfalerit daha çok alt zonlarda zenginleşmektedir. Bu yüzden cevher yataklarının alt tabakalarına inildikçe kurşun miktarı azalmakta ve çinko miktarı artmaktadır.

Sfaleritin içerdiği ikinci önemli element kadmiyumdur ve çinko konsantrelerinde % 0.3'e kadar bulunabilir. Nispeten düşük sıcaklıklarda oluşmuş sfalerit yataklarında germanyum ve galyum da bulunur. Yüksek sıcaklıklarda oluşmuş yataklarda ise indiyum ve kalay eser halde bulunur.

Çinko mineralleri genel olarak kurşun ile birleşik haldedir ve Zn/Pb oranı geniş ölçüde değişir. Ayrıca Cu- Pb -Zn kompleks cevherleri tabiatta bol miktarda bulunur.

Sfalerit, doğada çinko metalinin üretildiği en önemli minerallerden biridir. Çinko mineralleri genel olarak altı grup altında sınıflandırılmaktadır. Çizelge1.1.'de verilmiştir.

Çizelge1.1.Tabiatta rastlanan çinko mineralleri

Mineral Grubu	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
Sülfürler	Sfalerit (Çinko blend, zinkblend)	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	Simitsonit(Galmay, Zinkspat)	ZnCO ₃
	Hidrozkinkit(Zincblute)	ZnCO ₃ .3Zn(OH) ₂
	Zinkokalsit	(Ca, Zn)CO ₃ (Bir kalsit çeşitidir)
	Nicholsonite	(Ca, Zn)CO ₃ (Bir aragonit çeşiti)
	Aurichalcite	2(Zn, Cu)CO ₃ .3(Zn, Cu) OH ₂
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 ZnSi ₂ O ₇ .2CaO.ZnO.2SiO ₂
	Danalite	3(Fe,Zn,Mn) Be SiO ₄ ZnS
Oksitler	Zinkit (Rotzinkerz, Çinko Beyazı)	ZnO
	Zinkspinel(Gahnit, Automolit)	ZnO.Al ₂ O ₃
	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, Manganes-Irongahnit)	(Zn,Fe,Mg)O.(Al, Fe) ₂ O ₃
Diğer Mineraller	Fanklinit(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
	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)

Mineralin AdıMineralin Formülü

Sfalerit	ZnS
Marmatit,Kristofit	(Demirce zengin sfalerit)
Siminsonit (Saf Gslmei)	ZnCO ₃
Hemimorfit	Zn ₂ SiO ₄ . H ₂ O

Willemit	Zn_2SiO_4
Franklinit	$(Zn,Fe,Mn)(FeMn)_2O_4$
Troostit	$(Zn,Mn)_2 \cdot SiO_4$
Hidrozinikit	$Zn_5[(OH)_3/CO_3]_2$
Zinkit	ZnO

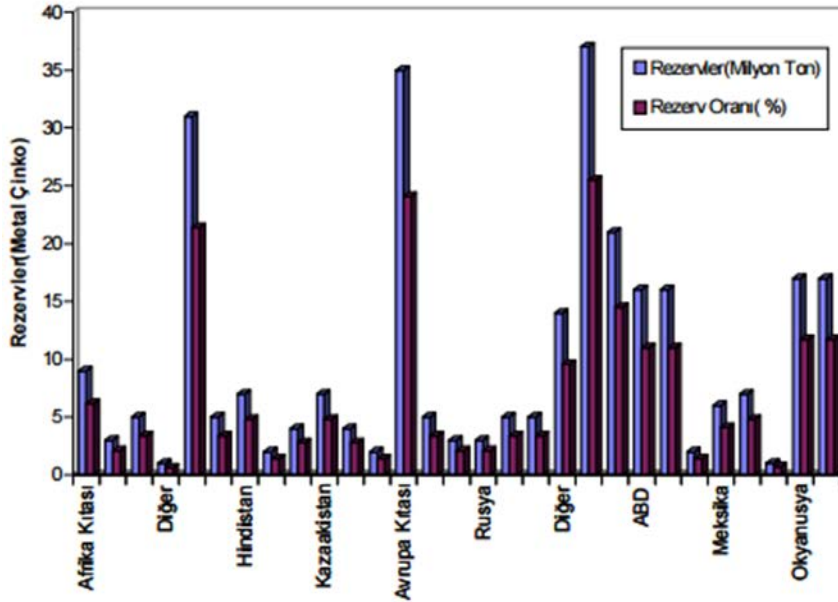
Çinko rezervlerini tahmin oldukça güçtür. Tesbiti güçleştiren başlıca sebepler çinko ve kurşun cevherlerinin aynı yatakta bulunması ve ayrıca birleşiminde bakır gümüş altın gibi metallerinde bulunmasıdır.

Dünya çinko rezervleri 'net metal kapsamı' olarak 130 milyon ton civarında kabul edilmektedir. Rezervlerin %57 si Amerika kıtasında , %23 ü Avrupa ve %20 si diğer kıtalardadır.

Çinko üretiminde 2004 yılı sonrasında ilk üç sıradatüm dünyada Çin Halk Cumhuriyeti, Avusturalya ve Peru bulunmaktadır. Dünya bakır üretimi 2004 yılı itibariyle 9.6 milyon ton olarak belirlenmiştir. 2004 yılı itibariyle söz konusu ülkelerin dünya üretimindeki payları sırasıyla % 24, % 14 ve % 13'dür. Çin, Avusturya ve Peru dünya çinko üretiminin % 50'sini oluşturmaktadır. Ünelere göre çinko rezervleri Çizelge 1.2. 'de verilmiştir.

Çizelge1.2.Dünya çinko rezerv ve üretimi* 10³ ton

ÜLKELER VE ÇİNKO REZERVLERİ						
ÜLKELER	REZERV	BAZ REZERV	2002 ÜRETİM	2003 ÜRETİM	2004 ÜRETİM	2005 ÜRETİM
AVUSTRALYA	33.000	80.000	1.150	1.480	1.300	1.400
ABD	30.000	90.000	780	738	739	760
KAZAKİSTAN	30.000	35.000	390	395	360	370
ÇİN	33.000	92.000	1.550	1.650	2.300	2.300
KANADA	11.000	31.000	894	1.000	790	790
PERU	16.000	20.000	1.100	1.250	1.200	1.300
MEKSİKA	8.000	25.000	475	460	460	380
DİĞER ÜLKELER	59.000	87.000	2.020	2.040	2.400	2.800
DÜNYA TOPLAMI	220.000	460.000	8.360	9.010	9.600	10.100



Şekil 1.2. Dünya çinko rezervleri

Çizelge 1.3. Ülkeler ve çinko rezervleri

Ülkeler	Rezervler (Milyon Ton)	Rezerv Oranı (%)
Afrika Kıtası	9	6.2
G. Afrika	3	2.1
Zaire	5	3.4
Diğer	1	0.6
Asya Kıtası	31	21.4
Çin	5	3.4
Hindistan	7	4.8
İran	2	1.4
Japonya	4	2.8
Kazakistan	7	4.8
Kuzey Kore	4	2.8
Diğer	2	1.4
Avrupa Kıtası	35	24.1
İrlanda	5	3.4
Polonya	3	2.1
Rusya	3	2.1
İspanya	5	3.4
Türkiye	5	3.4
Diğer	14	9.6
Kuzey Amerika	37	25.5
Kanada	21	14.5
ABD	16	11.0
Orta ve Güney Amerika	16	11.0
Brezilya	2	1.4
Meksika	6	4.1
Peru	7	4.8
Diğer	1	0.7

Kullanım yönünden bakıldığında çinko ,demir harici metaller içerisinde alüminyum ve bakırdan sonra gelen en önemli üç metalden birisidir. Bu üç metal başlıca, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında; demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında da kullanılmaktadır. Ayrıca, çinko plakaların yapımında, çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayiinde de (ZnO olarak) kullanılmaktadır. Çinko bileşikleri ve alaşımlarının kullanım açısından özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Çinkonun ticari açıdan öneminde herhangi bir gerileme olmamıştır. Bazı uygulama alanlarında, diğer metallerle arasında rekabet olmasına

rağmen, çinkonun önemi hiç azalmamaktadır. Dünya çinko baz rezervleri 1984 yılı verilerine göre 290 milyon ton metal çinko civarındadır.

İlk olarak yaklaşık MÖ 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım materyali olarak kullanılan çinko pirinç yapımında kullanılmıştır. Yapılan arkeolojik araştırmalarda en eski çinko kalıntısının Romanya Transilvanya'da Doroseh şehrindeki prehistorik Dacian yerleşim merkezinde olduğu tespit edilmiştir. Bulunan kalıntı üzerinde yapılan birtakım araştırmalar nihayetinde, % 87.5 Zn, % 11.5 Pb ve % 1 oranında Fe içerdiği blirlenmiştir. MS 1000-1300 yıllarında Hindistanda ise çinkodan metal olarak yararlanıldığı ve 14. yy.'da ticari amaçla çalışmaların devam ettiği bilinmektedir. Çinko metali hakkında ilk bilimsel çalışmaların Paracelsus (1490-1541) tarafından yapıldığı tahmin edilmektedir. Çinkonun Avrupa pazarına yer alması ise 17. ve 18. yy.'a rastlamaktadır. İlk izabe teknolojisi 1730 yılında Çin'den İngiltere'ye getirilmiştir. İlk çinko izabe tesisi de Bristol yakınlarında 200 ton/yıl kapasite ile hayata geçirilmiştir. ABD'de ise ilk çinko üretimi Washington DC Arsenal'de yapılmıştır. Çinkonun sanayileşmesi ise 1860'lı yıllarda La Salle ve South Bethlehem'de kurulmuştur. 1984-1993 yılları arasında 108.7 milyon ton civarında yeni rezervler tespit edilmiş olup 68.7 milyon ton üretim yapılmıştır. Ayrıca 1994 yılı çinko baz rezervleri 330 milyon ton metal çinko civarındadır. Günümüzde Dünya'da varlığı tespit edilen çinko kaynakları 1.8 milyar ton civarında olup, ekonomik olmayan kaynaklarda bu hesaba katıldığında bu miktar 4.4 milyar tona kadar yükselmektedir. 1995 yılında Dünya'da toplam 52 ülke çinko cevheri üretmiş, bunlardan 6 tanesi, toplam üretimin 2/3'ünü gerçekleştirmiştir. Kanada, International Zinc Study Group (ILZSG) verilerine göre, en büyük ve düzenli çinko cevheri üreticisi olanülke olarak seçilmiştir. Kanada 1995 yılında üretimini %9 artırmış olup üretim miktarını 1.1 milyon ton'a ulaştırmıştır. Çin ise Kanada'dan sonra 930 bin ton üretimi ile üretimde ikinci ülke olarak belirlenmiştir. Avustralya 890 bin ton, Peru 688 bin ton, ABD 640 bin ton ve Meksika 378 bin ton üretimde bulunmuşlardır. Dünya'ya genel olarak bakıldığında Avustralya hariç tüm Dünyada üretimin arttığı gözlenmektedir. 1998 yılında, toplamda 7.44 milyon ton çinko üretimi yapılmıştır.

Rafine çinko üretiminin %53'ü dünya'da 7 ülkeden sağlanmaktadır. Bu 7 ülkeden ilk sırada olan Çin 1994 yılında 648 bin tonluk üretim kapasitesi %70 artırmış ve üretimi 1.1 milyon tona ulaşmıştır. 1996 yılındaki üretimini % 4.2 artırarak 720 bin tona ulaştıran ve Çini takip eden ikinci ülke ise Kanada'dır. 360'ar bin tonla İspanya ve ABD, 633 bin tonla Japonya, 332 bin tonla Avustralya, 32 bin tonla Almanya üretim yapmışlardır. 7.99 milyon ton dünya artırılmış çinko üretimi 1998 yılında yapılmıştır. Ekonomik olarak bakıldığında ABD dışında faaliyet gösteren 145 madenin ocak başına maaliyeti 18.4 \$/ton olarak hesaplanmaktadır. Bu rakam açık işletme olarak faaliyet gösterenlerde 7.40 \$/ton civarlarına düşebilmektedir. 1995 yılında International Lead and Zinc Study Groups (ILZSG)'nin verilerine göre, 70 ülkede ocak başına yılda 1000 ton veya daha fazla artırılmış Zn üretilmektedir. Bu ülkelerin 17 sinde ise yılda 110 bin tondan fazla tüketim gerçekleşme ve bu tüketim miktarı dünya tüketiminin %65 'ine yani hemen hemen 4.8 milyon tona tekabül etmektedir.Çinko üretiminde yeterince artış gerçekleşmemesinin nedenleri ise yeni madenlerin açılması , pazarlanan çinko miktarında gerekli artışların yaşanmaması ve bazı madenlerde kapasite yükselmesine rağmen metal içeriğini geri kalanından ayrılması sırasındaki sıkıntılardır. Bu sıkıntıların başında Çin'in rafine tesislerinin ilerleyen zamanalarda yetmeyecek hale gelmesidir.

Çizelge 1.4. Ülkelerin üretim miktarı ve artış yüzdesi

ÜLKE	ARTIŞ YÜZDESİ	ÜRETİM MİKTARI (ton)
ABD	% 4	1.2 milyon
Japonya	% 4.3	752 bin
Çin	% 2.3	670 bin
Almanya	% 2.1	530 bin
Güney Kore	% 13.6	361 bin
İtalya	% 3.8	332 bin
Belçika	% 11	250 bin
Fransa	% 3.7	250 bin
Tayvan	% 22.9	209 bin
Hindistan	% 4.2	200 bin

Çizelge 1.5. Çinkonun sanayide kullanıldığı yerler ve yüzdeleri

Galvanize çelik üretimi	% 50
Pirinç üretimi	% 20
Döküm yapımında	% 15
Çinko oksit üretimi	% 8

Yarı fabrikasyon ürünlerinde	% 7
------------------------------	-----

Özellikle inşaat ve yapı sektörü gibi alanlarda ekotoksik etkisi nedeniyle çinko, sınırlı tüketilmektedir. Otomotiv sektöründe alüminyum, magnezyum ve plastikler kullanılmakta; çinko ise özellikle ikame materyali olarak kullanılmaktadır.

İMİB Türkiye Çinko Envanterinin 2008 verilerine göre Türkiye'nin toplam çinko rezervi metal çinko olarak 5.471.338 tondur. Bunun 1.235.555 tonu muhtemel; 1.305.688 tonu görünür; 2.927.05 tonu mümkün rezervdir. Türkiyede cevher yatakları gibi çinko-kurşun cevher ve konsantreleri de sülürlü ve oksitli halde oluşmaktadır. Elektrolitik kalıp külçeler yurt içinde bulunan ÇİNKUR tarafından işlenerek elde edilmektedir. Bulduğumuz sınırlar içinde elde edilmekte olan sülfürlü cevherler izabe olanağı yoktur. Bu sebeple zenginleştirilmiş veya konsantre haldeki çinko-kurşun cevherleri ve tüvenan, ayıklanmış kalsine çinkolarda ihraç edilmektedir. Çinko –kurşun cevherlerinin Türkiye'de üretimi aşağıdan yukarı dilimli ramble sistemi ile yapılmaktadır. Var olan konsantre tesisleri günde 100-150 ton tüvenan cevher işleyebilecek kapasitede olup var olan maden ocakları da Dünyadaki ocaklarla karşılaştırıldığında çok düşük kapasiteli ve ekonomik değeri yüksektir. Bu durumda düşük kapasiteli ocaklar maliyeti olumsuz yönde etkilemekte ve düşük tenörlünün zenginleştirilmesi yerine yüksek tenörlünün zenginleştirilmesi söz konusu olmaktadır. Zenginleştirme maliyeti 10 \$/ton olup cevher üretim maliyeti ise 10 \$/ton ile 35 \$/ton arasındadır.

ÇİNKUR A.Ş. 125 ton kadmiyum metal ve 33,500 ton çinko metali üretim kapasitesi ile sektördeki en büyük kuruluştur. Aynı zamanda üretimde aşağıdaki şirketler de faaliyet göstermektedir.

- Barit Madencilik
- Menka A.Ş.
- Adana Madencilik
- Çayeli Bakır İşletmeleri
- Demir Export
- Ber – Oner Madencilik
- Rasih ve İhsan Madencilik
- Çanakkale Madencilik

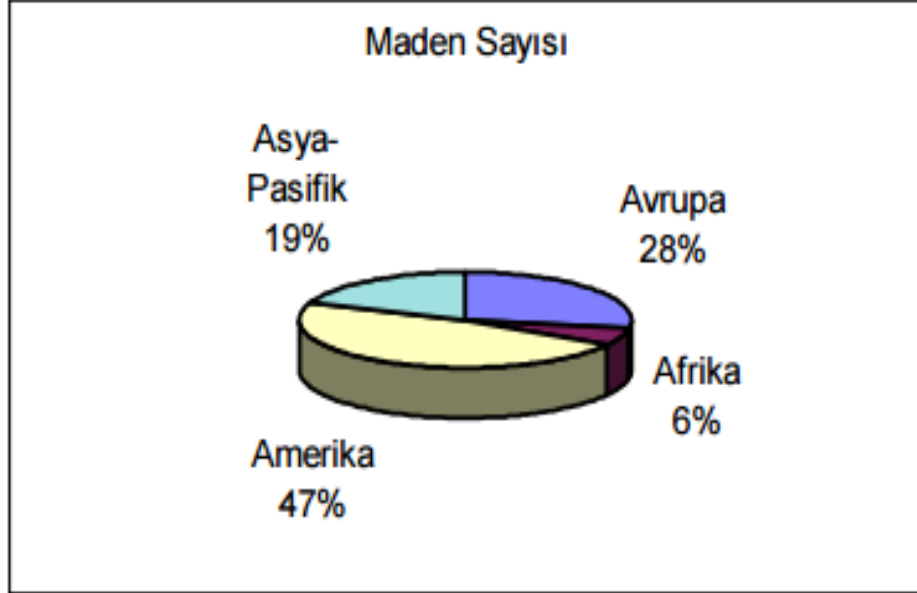
1999 yılındayaklaşık 600 bin ton sülfürlü tuvenan cevher işlenerek 102.000 ton selektif çinko konsantresi ve toplu (bulk) konsantre üretimi yapılmıştır. Yılda 20-30 bin ton çinko metal ve alaşımları ithal edilerek yurt içi metal açığı kapatılmaktadır. Geçici ve kesin ihracat Hollanda, Belçika, Almanya, İtalya ve Bulgaristan'a yapılmaktadır.

1992 yılında 1.6 milyon dolar olan konsantre çinko ihracatımız 1996 yılında hemen hemen on kat artmış ve 16 milyon dolar olmuştur. Bunun sebebi ise dünya ekonomisindeki hareketsizlik ve fiyatların düşüklüğüdür. Yurt içinde sülfürlü konsantre ve cevherler satılamamaktadır. Çinkurun ihtiyacı olan konsantre veya cevherler İran'dan temin edilmekte olup komşumuz olan Bulgaristan 'a kesin veya geçici satışlar yapılmaktadır.Çinko cevher ve konsantremizin yaklaşık % 50/91 'i de AB ülkelerine satılmaktadır.

Dünyada çelik, alüminyum ve bakırdan sonra yıllık tüketimi en fazla olan metal çinkodur. Çinko sanayide birçok alaşım ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Bunun sebebi ise çinkonun diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi ve kimyasal yönden aktif olmasıdır. Özellikle demir çelik ürünlerinin aşınmadan korumak sebebiyle çinkonun kuvvetli elektropozitif özelliğinden faydalanılmaktadır.

Çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği başlıca beş bölüm bulunur. Bunlar;

- Galvanizleme
- Pres döküm alaşımları
- Pirinç ve bronz alaşımları
- Haddelenmiş inko alaşımları
- Çinko oksit alaşımları



şekil 1.3. Çinko madeninin kıtalara göre dağılımı

Çizelge1.6. Türkiyede çinko yatakları

Ruhsatlı Sahalar

Firma	Bölge(İl/İlçe)	Rezervler (Bin Ton)	Ort.Metal İçeriği	Toplam Metal Çinko (Ton)	Diğer
Çinkur	Adana -Kozan, Pınargözü Sülfürlü Cevher	Gör: 25.0 Muh:35.0 Müm: 70.0 Top: 130.0	Pb: % 2 Zn: % 16	G:4.0 Muh:5.6 Müm:11.2 Top:20.8	Çalışmış şu anda Üretim yok
Çinkur	Adana- Tufanbeyli, Çamlık Oksitli(Bilgi yok	Zn:% 1.8-2.6	--	Üretim yok
Çinkur	Adana- Tufanbeyli, Küçük tekneçik	Zuhur geliştirilmemiş	Bilgi Yok	--	Üretim Yok
Çinkur	Adana- Tufanbeyli,Belbaşı Oksitli)	Top: 114.0	Pb: % 2 Zn: % 20	G: Muh: Müm: Top:22.8	Üretim var
Çinkur	Adana- Tufanbeyli- Kodaman dere	Gör:6.4 Muh:21.0 Müm: 23.2 Top: 50.6	Pb:%4.1 Zn:% 13.3	G:0.85 Muh:2.79 Müm:3.85 Top:6.72	Üretim Yok

Çinkur	Adana-Karsanti,Aladağ Sulfürlü Cevher	Gör: 691.0 Muh: 1771.0 Müm: 289.0 Top: 2751.0	Pb: % 1.1 Zn: % 22	G:152.0 Muh:389.6 Müm:63.5 Top:605.2	Üretim var
Çinkur	Adana-Pozanti Akdağ sırt	Top: 0.95	Pb: %3-15 Zn: % 12-46	G: Muh: Müm: Top:0.27	Üretim yok
Bey Madencilik	Adana-Pozanti Akdağbey Oksitli cevher	Gör: 0.50 Muh: 4.5 Müm: -- Top: 5.0 ton	Pb: % 5-17 Zn: 12-36	G:0.12 Muh:1.08 Müm:-- Top:1.20	Üretim var
Pınar Madencilik	Adana-Pozanti, Akdağ-Pınar-Hakverdi Sulfürlü-Oksitli	Bilgi yok	Pb: % 5-24 Zn: % 5-26	--	Üretim yok
Çinkur	Adana-Pozanti,Akdağ batısı Oksitli cevher)	Bilgi yok	Pb: % 2-10 Zn: % 10-40	--	Üretim yok
Kayseri Madencilik	Adana-Tufanbeyli Çinko İR 613	52 bin ton		G: Muh: Müm: Top:--	Üretim ve CH Tesis Yok
Kayseri Madencilik	Adana-Tufanbeyli Çinko İR 3343	88.0	% 10-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:13.2	Üretim ve CH Tesis Yok
Çinkur	Adana-Tufanbeyli, Akçal-Çamlık Sulfürlü	Bilgi yok	Pb: % 2 Zn:% 21	--	Üretim var
Çinkur	Adana-Tufanbeyli, Beşiktaş Oksitli Cevher	Gör: 56.0 Muh:-- Müm: 50.0 Top:106.0	Pb: % 5 Zn.% 15	G:8.40 Muh:-- Müm:7.50 Top:15.9	Üretim var
	Adana-Kozan,Horzum Sulfürlü Cevher	Gör: 50.0 Muh:100.0 Müm: 100.0 Top: 250.0	Pb: % 15-40 Zn: % 30 Cd: % 959 ppm Ag: 141 ppm	G:15.0 Muh:30.0 Müm:-- Top:45.0	Üretim var
Çinkur	Adana-Tufanbeyli,Polat pınar Sulfürlü cevher	Bilgi yok	Bilgi yok	--	Üretim yok
Dedeman Madencilik	Aksaray Merkez Çinko(İR4985)	30.0	%12-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:4.8	--
Minareciler Maden	Balıkesir Çinko (İR3070)	Bitmiş	Kaolen Çalışıyor	--	
Montan Maden	Balıkesir Kurşun(İR3165)	200.0	%1-2 Cu, %5-6 Pb %6-7 Zn	G: Muh: Müm: Top:13.0	
Etibank	Balıkesir-BalyaİR2539	Top:8000.0	%2 Pb, %4.54 Zn	Top:363.2	Çalışmıyor
And Maden(Mortaş)	Balıkesir Bakır İR688)	--	--	--	Bilgi Yok Cu yatağı
Mortaş Maden	Balıkesir(İR 688)	--	--	--	-
İrfan Pazarköylü	Çanakkale Kurşun (İR2210)	Bilgi Alınamadı		--	
Çanakkale Maden	Çanakkale Çinko (İR3354)	--	--	--	--
Emsan Ltd. Şti	Çanakkale Kurşun (İR587)	Bilgi Yok		--	

Ararat Tic. A.Ş	Çanakkale Çinko (İR1020)	--	--	--	--
Hüseyin Avni Akol	Çanakkale Çinko (İR1810)	Gör:60.3 Muh+Müm:49.4	%1.6 Cu, % 4 Pb, % 8 Zn	G:4.826 Muh: Müm: Top:3.95	1996:2500 t 1997:5000 t
Nurettin Akol	Çanakkale Kurşun-Çinko (İR2978)	Bilgi Alınamadı		--	
Hasan Yavaş	Çanakkale Kurşun (İR3503)	100.0	%3 Cu, %28 Pb, % 25-45 Zn, 100 gr/ton Au	G: Muh: Müm: Top:35.0	Üretim Yok
Hüseyin Avni Akol	Çanakkale(İR 1811))	--	--	--	--
Çanakkale Maden	Çanakkale(İR 286)	--	%2 Cu,%1Pb,%1-15Zn	--	Tesis var Üretim var
Yersan Mad.San.Tic.Lt d. Şti.	Çanakkale Kurşun-Çinko Bakır-Gümüş(İR 4210)	Gör+Muh: 1263.99 Müm: 359.1	Pb: %10-35 Zn: % 2-7 Cu: % 1-1.5	G: Muh:56.8 Müm:16.1 Top:73.0	
Çanakkale Maden	Çanakkale(İR3356)	--	--	--	Bilgi yok Zn yatağı
Birlik Maden	Çanakkale-Edremit	200.0	% 6 Pb, %12 Zn	G: Muh: Müm: Top:24.0	Üretim ve CH Tesis yok
Demir Export	Giresun-Espiye	1600.0	%4-16Cu, %3-58 Zn	G: Muh: Müm: Top:480.0	CHTesis var,Üretim var
KBI Demir Export	Giresun-Espiye Bakır-Çinko (İR3879)	300.0	%0.9 Cu, %8Pb, % 1.5 Zn	G: Muh: Müm: Top:4.5	
Beroner Madencilik	Giresun-Şebinkarahisar Dereköy, Kurşun-Çinko İR 479	Gör: 630.0 Muh: 590.0 Müm: 2045.0 Top: 3265.0	Pb: % 2-12 Zn: % 6-22 Au: 2.5-8.2 gr/ton Ag: 25-90 gr/ton	G:88.2 Muh:82.6 Müm:286.0 Top:457.1	İşletme ve Üretim var
Mortaş	Giresun-Şebinkarahisar(İR)	80.0	%0.1Pb, % 5-6 Zn	G: Muh: Müm: Top:4.0	
Beroner Madencilik	Giresun-Şebinkarahisar(İR)	50.0	%1.6 Pb, % 5 Zn	G: Muh: Müm: Top:2.0	
Çinkur	Giresun-Şebinkarahisar (Ovacık) Kurşun-Çinko İR3174, 3423,3077	5.0	% 1 Pb, % 3 Zn	G: Muh: Müm: Top:0.15	
Beroner Madencilik	Giresun-Tirebolu	2000.0	% 1 Cu, % 3 Pb, %7 Zn	G: Muh: Müm: Top:140.0	
Barit Maden Türk A.Ş.	Gümüşhane Çinko İR 3551	Gör:730.0	%7 Zn, %1 Pb	G:51.100 Muh:-- Müm:--	Üretim ve CH Tesis var

Rasih-İhsan Madencilik	Gümüşhane Kurşun-Çinko İR722,1178,3782, 3468, 3464,3768, 3579,	Bu sahalarda Çalışma Yoktur	--	--	--
	Gümüşhane/Torul,Oksüruk	Muh:150 Müm:300	%3.23 Cu %3.84 Pb %4.98 Zn	Muh:7.47 Müm:14.94 Top:22.44	
Dedeman AŞ	Gümüşhane-Mastıra	185.0	%5-15 Zn %30-50 Pb	G: Muh: Müm: Top:54.0	Üretim ve CH Tesis Yok
Çinkur	İçel-Anamur-Ortakonak	Top: 3.0 Karstik cevher	Pb: % 6.4 Zn: %28.5	G: Muh: Müm: Top:0.855	
Çinkur	İçel-Anamur-Ortakonak	Bilgi yok Karstik cevher	Cu: % 0.013 Pb: % 0.6 Zn:% 26.3 Ag: % 0.008 Cd: %0.12	--	Üretim Yok
Çinkur	İçel-tarsus, Çiğdem gölü Oksitli cevher	Gör: 2.57 Muh: 7.62 Müm: 1.20 Top: 11.39.	Pb: % 1.5 Zn: % 33 Cd:% 0.28	G:0.848 Muh:2.51 Müm:0.396 Top:3.75	Üretim Yok
Başer Maden	Isparta-Şarkikaraağaç-Çakırsaraylar	Top: 4.0 Sülfürlü cevher	Bilgiyok)	--	Üretim yok
Gümlür Madencilik	İzmir- Gümlür Çinko İR 1074	125.0	% 1 Pb, % 1 Zn	G: Muh: Müm: Top:1.25	Çalışmıyor
Özel Şahıs	İzmir-Bayındır	1200.0	%4 Pb, % 7 Zn	G: Muh: Müm: Top:84.0	Çalışmıyor
Özel Şahıs	İzmir-Bayındır	18.0	% 0.6 Pb, % 5 zn	G: Muh: Müm: Top:0.90	Çalışmıyor
Özel Şahıs	İzmir-Bergama	66.0	% 2 Pb, % 6 Zn	G: Muh: Müm: Top:3.96	Çalışmıyor
Özel Şahıs	İzmir-Buca Madentepe	1200.0	% 2 Pb, %2.5 Zn Sülfürlü % 12 Pb, % 9 Zn Oksitli	G: Muh: Müm: Top:60.0	Çalışmıyor
Çinkur	Kahramanmarağ-Boyalı,Kızılkaya Oksitli cevher	Gör: 25.0 Muh: 50.0 Müm: 70.0 Top: 145.0	Pb: % 5.9 Zn:% 35.2 BaO: % 0.64	G:8.8 Muh:17.6 Müm:24.60 Top:51.04	Üretim yok
ÇINKUR A.Ş Muhtelif-I	Kayseri	Gör:75.0 Muht:78.0 Mümün: 92.0	Zn: 23%; 5% Pb	G:17.25 Muh:17.9 Müm:21.1 Top:56.3	Üretim ve CH Tesisi Var
ÇINKUR A.Ş Muhtelif-II	Kayseri	Gör:150.0 Muht:50.0	Zn: 11%; 5% Pb	G:16.50 Muh:5.50 Müm:-- Top:22.0	Üretim ve CH Tesisi Var
ÇINKUR A.Ş	Kayseri, Aladağ-1 Cinko İR 235	Gör:165.0 Muht:60.0	Zn: 22%; 4% Pb	G:36.3 Muh:13.2	Üretim ve CH Tesisi Var

ÇINKUR A.Ş	Kayseri, Aladağ-2 Çinko İR 953	Gör:50.0 Muht:55.0 Mümkün: 67.0	Zn: 12%, 7% Pb	G:6.0 Muh:6.6 Müm:8.040 Top:20.6	Üretim ve CH Tesis Var
Gürmin Maden	Kayseri-Develi	--	%1Cu,%4 Pb,%6Zn	--	Üretim var, CH Tesis yok
Aksu Maden	Kayseri-Develi Çinko İR 2915	35.0	%32 Zn	G: Muh: Müm: Top:11.2	Üretim var,CH tesis yok
Havadan Yöresi Madencilik	Kayseri-Develi Kurşun-Çinko İR: 207,253,874	Gör: 50.0 Muh: 150.0 Müm: 100.0 Top: 300.0	% 20 Zn	G:10.00 Muh:30.0 Müm:20.0 Top:60.0	Üretim var
Dedeman AŞ	Kayseri-Tomarza	10.5	%5-10 Zn,%30- 50Pb	G: Muh: Müm: Top:0.735	Üretim ve CH Tesis Yok
Birlik Maden	Kayseri-Yahyalı Çinko İR 4170	30.0	% 28 Zn	G: Muh: Müm: Top:8.4	Üretim var CH Yok
Dedeman AŞ	Kayseri-Yahyalı Kurşun İR 3176	115.0	% 15-25 Zn	G: Muh: Müm: Top:23.0	Üretim var CH Tesis Yok
Dedeman AŞ	Kayseri-Yahyalı	70.0	% 15-20Zn	G: Muh: Müm: Top:12.6	Üretim Yok,CH Tesis Yok
Dedeman AŞ	Kayseri-Yahyalı	31.0	%10-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:4.65	Üretim ve CH Tesis Yok
Kayseri Madencilik	Kayseri-Yahyalı Çinko İR 760	89.0	% 12-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:14.24	Üretim ve CH Tesis Yok
Oreks Madencilik	Kayseri-Yahyalı Çinko-Kurşun İR 272	Gör: 32.0 Muh: 25.0 Müm: 40.0 Top: 97.0	Pb: % 9-10 Zn: % 25-26	G:8.0 Muh:6.25 Müm:10.0 Top:24.25	Üretim var
Kayseri Madencilik	Kayseri-Yahyalı	37.0	% 10-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:5.55	Üretim ve CH Tesis Yok
Çinkur	Kayseri-Yahyalı-Dereköy Oksitli Cevher (Ç.Üniv)	Gör: 25.0 Muh: 40.0 Müm: 60.0 Top: 125.0	Pb:% 9.7 Zn:% 25.9	G:6.47 Muh:10.36 Müm:15.54 Top:32.37	Üretim Yok
Ekser Metal	Kütahya(İR3637)	Bilgi Yok		--	
Kayseri Metal Maden Ticaret A.Ş (K.M.M.)	Malatya Yeşilyurt-Görgü (Cafana) Pb-Zn Yatağı İR 3133	Gör: 12.85 ton Muh+Müm:114. 15ton	Pb:6.6%, Zn:11.4 %	G:1.46 Muh:+ Müm:12.99 Top:14.45	Üretim Çinkur için devam etmekte.
Uşak Mermer San	Manisa-Selendi Çinko İR 1047 Kurşun: İR 1079, 1043	749.0	%0.7Cu,%0.9 Pb,%7 Zn	G: Muh: Müm: Top:52.43	Terk edilmiş

Çinkur	Niğde-Çamardı, Tekneli Oksitli Cevher	Gör: 180.3 Muh:92.97 Müm: 366.6 Top:639.98	Pb: % 3.7 Zn: 22.7 Cd: % 0.07	G:40.86 Muh:21.11 Müm:63.23 Top:145.20	Üretim var
Etibank	Niğde-Bolkardağ1 Kurşun İR 2316	--	%4Pb, %4 Zn	--	Üretim ve işlt yok
Etibank	Niğde-Bolkardağ2	150.0	%2Pb, %1 Zn	G: Muh: Müm: Top:1.50	Üretim ve İşlt yok
Dedeman AŞ	Niğde-Çamardı Çinko İR 4254	250.0	%12- 20Zn,%35-60 Pb	G: Muh: Müm: Top:40.0	%12- 20Zn,%35-60 Pb
Dedeman AŞ	Niğde-Çamardı Çinko İR 2925	70.0	% 10-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:10.5	Üretim yok,CH Tesis Yok
Dedeman AŞ	Niğde-Çamardı Çinko İR 4353	140.0	% 10-21	G: Muh: Müm: Top:21.0	Üretim yok,CH Tesis Yok
Dedeman AŞ	Niğde-Çamardı Çinko İR 3487	123.0	% 10-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:18.45	Üretim ve CH Tesis Yok
Dedeman AŞ	Niğde-Çamardı	31.0	%12-20 Zn	G: Muh: Müm: Top:4.96	Üretim ve CH Tesis Yok
Çinkur	Niğde-Çamardı İspir Hidrotermal	Gör: 20.0 Muh: 20.0 Müm: 20.0 Top: 60.0	Bilgi yok	--	Üretim Var
Dedeman AŞ	Ordu-Fatsa Çinko	180.0	% 8-15 Zn	G: Muh: Müm: Top:19.8	Üretim yok CH Tesis Yok
Dedeman AŞ	Ordu-Fatsa Kurşun İR 372	35.0	% 10-15 Zn	G: Muh: Müm: Top:4.37	Üretim ve CH Tesis Yok
Gürmin Maden	Ordu-Gölköy Çinko (İR2217)	5.0	Cu,Pb,Zn	--	
Gürmin Maden	Ordu-Gölköy(İR3046)	366.0	%1.8 Cu,% 5 Pb, %7 Zn	G: Muh: Müm: Top:25.62	
Başköy Maden	Ordu-Kabadüz(İR..)	--	% 5 Pb, % 19 Zn	--	
Dedeman AŞ	Ordu-Merkez	32.0	%10- 15Zn,%25-35 Pb	Top:4.8	Üretim ve CH Tesis Yok
Çayeli Bakır işlt.	Rize/Çayeli Bakır İR 854	Gör:10600.0 Muh:7000.	%4.7 Cu (gör.) %7.3 Zn (gör.) 1 g/t Au 55 g/t Ag	G:773.8 Muh:511.0 Müm:-- Top:1284.8	Üretim var , Tesisleri var

Türkiye işletilen ve işletilmeyen Zn oluşumları Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından incelenmiş olup işlenmiş ve işlenmemiş toplam çinko miktarı aşağı yukarı 70 milyon ton olduğu tespit edilmiştir. Rize- Çayeli –Madenköy çinko rezervi bakımından %35 ‘lik payla önemli bir yere sahiptir.

Kurşun–çinko oluşumunun 5.149.600 tonluk kısmı Kamu kuruluşları ve özel kuruluşlardaki toplam rezerv miktarıdır. Bunu kısımlara ayırmak gerekirse;

Çizelge 1.7. Özel ve kamu kuruluşlarındaki rezervler ve miktarları

Bölüm	Miktar (ton)
Görünür rezerv	1.258.228
Muhtemel rezerv	1.232.390
Mümkün rezerv	2.658.982
İşletilmeyen toplam rezerv	321.738

Türkiye toplam çinko-kurşun rezervleri Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından hazırlanan Zn+Pb>%7 ve Pb+Zn+Cu>%6.5 tenör bazında Çizelge 1.5’ te gösterilmiştir.

Çizelge1.8. Türkiyede çinko-kurşun rezervleri

	ŞEHİR	İLÇE	MEVKİİ	Tenör (%)			Rezervler (1.000 ton)			
				Zn	Pb	Cu	Görünür	Muhtenmel	Mümkün	Toplam
I-Sülfürlü Sahalar	Rize	Çayeli	Madenköy(3)	7.3	--	4.7	10.600	5.000	15.000	30.000
	Gümüşhane	Siran	K.Mustafa(3)	10.0	--	--	500	--	--	500
	Gümüşhane	Torul	Kösdere(1)	5.0	3.8	3.2	--	450	--	450
	Giresun	Espiye	Lahanos(4)	3.3	--	4.2	1.124	--	--	1.124
	Giresun	Espiye	Killik(4)	5.0	--	5.2	172	--	--	172
	Giresun	Tirebolu	Harköy(4)	6.9	2.9	1.2	100	--	--	100
	Giresun	Ş.K.Hisar	Asarcık(1-2)	3.3	3.1	0.4	585	400	1.000	1.985
	Giresun	Ş.K.Hisar	Dereköy(2)	8.6	4.0	--	1.590	600	1.120	3.310
	Ordu	Gölköy	Şihman(1)	5.0	2.0	2.0	--	125	125	250
	Sivas	K.Hisar	Muradin(1)	4.0	3.0	1.0	360	350	350	910
Toplam				7.0	0.6	4.1	15.031	6.925	17.445	30.401
Batı Anadolu	Balıkesir	Balya(1-2-5)		7.2	2.7	0.3	3.260	--	--	3.260
	Balıkesir	Dursunbey	D.Boku(1)	3.8	3.9	--	1.520	350	1.875	3.745
	Balıkesir	Dursunbey	Kulaç(1)	4.3	4.4	--	252	--	--	252
	Balıkesir	Edremit	Altınoluk(1)	6.7	8.2	--	54	54	134	242
	Çanakkale	Yenice	Arapuçan(1)	2.7	8.1	1.3	505	760	--	1.265
	Çanakkale	Yenice	Kurudere(1-6)	8.6	6.0	1.0	100	100	--	200
	Çanakkale	Yenice	D.Dere(1)	4.3	4.1	--	--	360	--	360
	Çanakkale	Yenice	Handeresi(1)	2.0	5.2	--	700	1.560	840	3.100
	Çanakkale	Yenice	B.Kaçdere(1)	2.2	3.8	0.5	1.620	--	--	1.620
Çanakkale	Biga	Madendere	7.0	2.6	0.7	200	245	--	445	
Toplam				4.1	4.3	0.3	8.211	3.429	2.849	14.489
Orta Anadolu	Yozgat	Akdağ	Akdağ(7)	8.0	4.0	--	1000	100	300	500
	Niğde	Ulukışla	Bolkardağı(1)	4.7	5.4	--	114	170	18	302
Toplam				6.7	4.5	--	214	270	318	802
Sülfürlü Yataklar Toplamı				6.2	1.7	3.0	23.456	10.624	20.612	54.692

II- Oksitli Sahalar	Kayseri	Yahyalı	Aladağ	12.9	6.9	--	202	111	84	397	
	Kayseri	Yahyalı	Dereköy	25.0	10.0	--	23	18	19	60	
	Kayseri	Yahyalı	Suçatı	25.0	1.0	--	5	5	5	15	
	Kayseri	Yahyalı	Denizovası	16.0	4.0	--	--	5	5	10	
	Kayseri	Yahyalı	Ağçaşar	22.0	3.0	--	10	5	5	20	
	Kayseri	Yahyalı	Çadırkaya	20.0	2.0	--	3	3	4	10	
	Kayseri	Develi	Havadan	22.0	1.0	--	10	10	5	25	
	Niğde	Çamardı	Tekneli(1)	21.5	6.0	--	35	40	54	129	
	Niğde	Çamardı	Tekneli(2)	18.0	4.0	--	5	10	10	25	
	Adana	Pozantı	Akdağ	22.0	2.0	--	5	5	5	15	
	Adana	Tufanbeyli	Beşiktaş	13.2	4.0	--	5	24	20	49	
	Adana	Tufanbeyli	Akçal	17.8	2.7	--	1	4.5	3	8.5	
	Adana	Kozan	Horzum	28.0	1.0	--	5	5	10	20	
	Konya	Bozkır		25.0	1.0	--	5	5	5	15	
	Malatya	Yeşilyurt	Görgü	19.8	6.0	--	4	2	6	12	
	Zamantı Bölgesi Küçük Sahalar Toplamı				20.1	3.7	--	12	7.5	34	53.5
	Oksitli Sahalar Toplamı				17.3	5.7	--	330	260	274	864
	Siirt	Madenköy			1.3						14.000
Türkiye Toplamı				6.4	1.7	2.9	23.786	10.884	20.886	69.556	

Çayeli haricinde küçük rezervlerin bulunması ülkemizde bulunan çinko-kurşun yataklarının ayırt edici özelliğidir. Çayeli dışındaki sülfürlü minerallerde ortalama metal içeriği 43 bin ton bakır ve 56 bin ton çinko civarlarındadır. Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından bilinen sülfürlü yatakların %90'ının etüdüleri yapılmaktadır. Bu çalışmalar sondajlama yöntemi ile yapılmaktadır ve elde edilen bilgi ve bulgular yeraltı madencilik incelemeleri ile desteklenmektedir. Sahaların çoğunda ise tamamlayıcı çalışmalar sonlandırılmıştır. Bu çalışmalar oksitli cevherlerde ise Devlet Planlama Teşkilatı tarafından Metag-Stolberg'e 1970 yıllarında arama çalışmaları yaptırılmış ve Çinkur tarafından da aralıksız devam etmektedir. Oksitli cevherlerin çoğu Adana-Niğde- Kayseri bölgesinde, Zamantı provansı olarak bilinen Orta Toroslarda ve Malatya, Konya, Anamur civarlarında yer almaktadır. Bu bölgelerdeki çalışmaları genellikle yeraltı imalatı olarak yapılmakta olup yıllık ortalama 4-5 bin metre galeri fere ve kuyu açılmaktadır.

Türkiye toplam çinko rezervleri Maden Tetkik Arama verilerine göre metal çinko olarak 4 milyon ton, İMİB Çinko Envanterine göre 5 milyon ton olarak belirlenmiştir. Sülfürlü cevherlerin, Batı Anadolu bölgesinde Pb 'ce zengin kısmı; Doğu Karadeniz bölgesinde ise Zn ve Cu bakımından zengin kısmı bulunmaktadır. Bu yatakların ortalama tenörü % 6.2 çinko, %2.9 bakır ve % 1.7 kurşun olarak hesaplanmıştır. Rezervi ise 20.7 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 89.7 milyon ton mertebesindedir. Türkiye rezervlerinin miktar olarak %98.4'ü (metal içeriği olarak çinkonun %95.8'i, kurşunun %94.9'u ve bakırın tamamı) sülfürlü cevherlere aittir.

1.3. Kaynak özetleri

R.Z.Vracar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1996) ; bir otoklavda yüksek sıcaklıklarda gaz halindeki oksijen ile Fe (II) iyonlarının oksidasyon kinetiğini incelemişlerdir.

Otoklavdaki Fe(II) iyonlarının oksidasyon kinetiği, başlangıçtaki çözültideki Fe(II) iyonlarının konsantrasyonuna ($2-50 \text{ g.L}^{-1}$) ; sıcaklığa ($50-200 \text{ }^\circ\text{C}$) ; oksijen basıncına ($202.6-101.3 \text{ kPa}$) ; H_2SO_4 konsantrasyonuna ($0-50 \text{ g.L}^{-1}$) ve reaksiyon süresine ($15-180 \text{ dk}$) bağımlılığın saptanması için incelenmiştir. Reaksiyon dizisi, Fe(II) iyonlarının konsantrasyonu ve moleküler oksijen açısından incelendi. Oran yasası, Fe(II) konsantrasyonuna göre ikinci dereceden bir reaksiyon gösterirken; reaksiyon hızı, çözülmüş oksijenin difüzyon hızı ile sınırlandırılmıştır. Bu reaksiyon için hız sabitinin değerleri belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi 51 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

M.K Ghosh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2002) ; amonyak çözültisi içerisinde sfalerit konsantrasyonunun liçing kinetiği incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda artan amonyak konsantrasyonunun çözünmeyi arttırdığı, artan oksijen kısmi basıncının çözünmeyi arttırdığı, sıcaklık artışının çözünmeyi arttırdığı, partikül boyutunun küçülmesiyle çözünmenin arttığı, çözünmenin pH ve karıştırma hızından neredeyse bağımsız olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda aktivasyon enerjisi 44.3 kJ.mol^{-1} olarak elde edilmiştir.

Tahsin Perek ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2003) ; basınç altında çözündürme işlemi ile bakır cevheri incelenmiştir. Sonuçlarda düşük sıcaklıklarda çözünme hızı yavaş olurken sıcaklık artışıyla çözünme verimlerinin arttığı; katı konsantrasyonu arttıkça çözünme veriminde azalma olduğu; artan oksijen kısmi basıncı Co ve Fe çözünmesini arttırırken Cu çözünmesi fazla değiştirmediğini; ortama katalizör olarak gümüş ilavesinin liç işlemini hızlandırdığı gözlenmiştir. Çözünme sonucunda gerçekleşen reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin $52.74 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır.

S.Aydoğan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2006) ; sülfürik asit çözeltisi içerisinde hidrojen peroksit ile sfaleritin bozulma kinetiği incelenmiştir. Sonuç olarak liç hızının karıştırma hızından bağımsız olduğu, sıcaklık arttıa çözünmenin arttığı, H₂SO₄ konsantrasyonu arttıa çözünmenin arttığı, H₂O₂ konsantrasyonu arttıa çözünmenin hızlandığı, partikül boyutu küçüldükçe çözünmenin arttığı gözlenmiştir. Bozulma kinetiği olarak yüzey kimyasal reaksiyonu takip edilerek aktivasyon enerjisi 43 kJ.mol⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Wang ji-kun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2006) ; yüksek demir sfalerit konsantrasyonu basınçlı liç kinetiği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda; partikül boyutu küçüldükçe çözünmenin arttığı, karıştırma hızı 600 devir/dk'den büyükse, çözünmeyi etkilemediği, sıcaklıktaki uygun artışın liçingi kolaylaştırdığı, basınç 1.2 Mpa'dan büyük olduğunda liç hızındaki artışın yavaşladığı, artan sülfürik asit konsantrasyonunun çözünmeyi arttırdığı gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 42 kJ.mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Miroslaw D. Sokic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2008) ; sülfürik asitte sodyum nitrat ile kalkopiritin sızdırma kinetiği incelenmiştir. Hidrometalurjik işlemler, kalkopirit cevheri ve konsantratlarının muamele edilmesi için büyük bir potansiyel sunar ve metal geri kazanımlarının artmasına ve hava kirliliği riskinin azalmasına neden olur. Son yıllarda, sülfid konsantratlarının hidrometalurjik bir işleminde çeşitli reaktiflerin uygulanmasına yönelik ilgi artmıştır. Bu çalışmanın amacı, Rudnik flotasyon tesisindeki kalkopirit konsantratının sülfürik asit ortamında sodyum nitrat ile yıkanmasını incelemektir. Meydana gelen çeşitli kimyasal reaksiyonların olasılıkları, literatür verileri, termodinamik analiz ve liç süreci sırasında oluşan ürünler üzerine kurulmuştur. Koşulları optimize etmek ve reaksiyon kinetiğini belirlemek için çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık, sülfürik asit ve sodyum nitrat konsantrasyonunun artışı ve karıştırma hızı ile partikül boyutundaki azalma, bakırın çözünme hızını arttırmıştır. Deneysel veriler, karışık bir kontrol kinetik modeli ile en iyi şekilde uygun hale getirilmiştir. Aktivasyon enerjisi 83 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ana sızıntı ürünü olarak elemental kükürt oluştu ve süzdürme oranını

inhibe etme eğilimindeydi. Süzüntü mekaniği, konsantre ve sızıntı kalıntısının XRD ve SEM / EDX analizi kullanılarak karakterize edilmesiyle teyit edilmiştir.

Chang Wei ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada (2010); sülfürik asit-oksijen sisteminde sfalerit konsantrasyonundan gelen indiyum dağılım kinetiği incelenmiştir. Tanecik boyutu, sıcaklık ve sülfürik asit konsantrasyonunun indium liç verimini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Sıcaklık ve sülfürik asit konsantrasyonunun artışı; tanecik boyutunun ise küçülmesiyle liç hızının arttığı gözlenmiştir. Deneysel veriler çalışılan şartlar altında % 92 indium ihracının başarılı olduğunu göstermiştir. Sülfürik asit çözeltilisinde indium kinetik dağılımını tanımlamak için kullanılan deneysel kinetik model ve sonuçlar; indium dağılım prosesinin; 47 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanan aktivasyon enerjili kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edildiğini göstermiştir.

Gang Fan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2010) ,sülfürik asit-oksijen ortamında yüksek demir ve indiyum içerikli sfaleritin liçingi çalışılmıştır. Ve sonuç olarak partikül boyutu küçüldükçe çinko, indiyum ve demir çözünmesinin arttığı; H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça çinko ve indiyum çözünmesi az miktarda artarken demir çözünmesinin önemli ölçüde arttığı; oksijenin kısmi basıncı arttıkça çinko ve indiyum çözünmesi artarken,demir çözünmesinin azaldığı; sıcaklık arttıkça çinko ve indiyum çözünmesi az miktarda artarken demir çözünmesinin azaldığı; liç zamanı arttıkça çinko ve indiyum çözünmesi yavaş şekilde artarken, demir çözünmesinin azaldığı gözlenmiştir.

Hongseng Xu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2011) ; sülfürik asit çözeltilisinde kompleks sülfidik, silikat içeren çinko cevherinin oksijen altında liç işlemini incelemiştirlerdir. Çinko, demir ve silisin sözü geçen cevherden çözünme verimliliği üzerine etkili faktörler olan liç sıcaklığı, sülfürik asit konsantrasyonu , liç süresi, partikül boyutu, katı/sıvı oranı ve basıncın etkileri araştırılmıştır. Demir ve silika çözünmesini kısıtlayarak aşağı akış saflaştırma gereksinimlerini azaltmak için gerekli olan optimum koşullar; liç sıcaklığı 160°C , sıvı / katı oranı 6 mg.L^{-1} , sülfürik asit konsantrasyonu 0.42 mol.L^{-1} , liç süresi 150 dakika, partikül boyutu

-98 + 74 µm ve 1,6 MPa kısmi basınç olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında çinko ekstraksiyonu, sırasıyla % 25'den az ve% 3' lük bir demir ve silika çözülmesiyle % 97' nin üzerindeydi. Süzdürme sırasında silika çözülmesinin azaltılması da katı - sıvı ayırmanın daha kolay olmasını sağlamıştır.

Shanming He, Jikun Wang ve Jiang Feng 'in yaptıkları çalışmada (2011) ; sülfürik asitte sentetik silikatın basınçlı liçini araştırmışlardır. Sülfürik asit konsantrasyonu, liç işleminin son pH'sı, liç sıcaklığı, su içeriği ve demir ilavesi olarak beş parametre incelenmiştir. Deneysel veriler sülfürik asit konsantrasyonu, son pH, demir ilavesi ve yükselen liç sıcaklığının, çinko ve silisin sızdırma davranışı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Nihai pH, silika ve demir (III) oksidin birlikte çökeltmesini etkilemiştir. Tüm bu parametreler optimize edildikten sonra, Zn ekstraksiyon yüzdesi % 97'ye kadar yüksek bulunmuştur ve Si çözünmesinin derecesi % 6 kadar düşüktür, filtrasyon hızı 1057 l / m².h'ye yükselmiştir. Kinetik çalışma, süzdürme işleminin 110-170 ° C sıcaklık aralığında 16.4 kJ.mol⁻¹ görünür bir aktivasyon enerjisiyle difüzyon kontrolü ile çekirdek modeli küçültmeyi izlediğini göstermiştir. Sülfürik asit konsantrasyonuna göre ampirik reaksiyon sırası 1.0'dır ve bu da difüzyon kontrollü bir proses ile tutarlıdır.

Xin Wang ve arkadaşları (2012) ultrason ile zenginleştirilmiş çinko kalıntılarının yıkama kinetiğini incelemişlerdir. Fe ve Pb gibi diğer metalik bileşenlerle birlikte% 12.31 Zn içeriğine sahip olan çinko kalıntı sızıntısı, ultrason ile zenginleştirilen çözücü olarak sülfürik asit kullanılarak süzölmüştür. Süzme sıcaklığı, sülfürik asit konsantrasyonu, partikül boyutu, sıvı / katı oranı ve ultrason gücü gibi etkilerin değişkenleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar160 W'lık bir ultrason gücü, 65° C liç sıcaklığı, 1.4 mol . L⁻¹ sülfürik asit konsantrasyonu, 74-89 mm partikül boyutu aralığı ve 4 sıvı / katı oranı ile çinkonun maksimum düzeyde geri kazanımını % 80 olarak göstermektedir. Yıkama kinetikleri çekirdek modeli kullanılarak modellenmiş ve hız kontrol adımının ürün katmanı boyunca difüzyon olduğu belirlenmiştir.Ham ve süzölen kalıntılar XRD ve SEM / EDX analizi ile karakterize edilmiştir.

M. Deniz Turan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2013) ; yüksek basınçlı reaktör sisteminde küre kalkopirit konsantresinden metallerin ayrıştırılması işlemi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Küre kalkopirit konsantresinden metallerin amonyum persülfat çözünmesi yüksek basınç reaktöründe, cevap yüzey yöntemleri (RSM-Response Surface Methodology) kullanarak araştırılmıştır. Tüm faktöriyel düzen kullanılarak 10 tanesi merkez noktada olmak üzere toplam 86 adet deney tasarlanmış olup merkez kompozit dizayn (CCD-Central Composite Design) yöntemi ile çalışmalara devam edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda incelenen parametlerinin bütünüyle bağımsız değişken oldukları tespit edilmiştir. Liç süresi, reaktör doluluk kesri, sıvı/katı oranı, karıştırma hızı, liç sıcaklığı, amonyum persülfat konsantrasyonu gibi parametlerin kalkopirit metalinin çözünmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneylerde 300 mL hacimli kesikli reaktörle çalışılmış olup farklı şartlarda ve değerlerde deneyler yapılmıştır. Yapılan bu deneylerden elde edilen sonuçlar ile bakırın yanında demirden de eser miktarda çözeltiliye geçtiği tespit edilmiştir. Optimizasyon için farklı iki cevap değeri için farklı model denklemlerden faydalanılmıştır. Bu denklemlerden optimum liç şartları altında değişik çözümler tasarlanmış ve bakırın % 55 civarında çözeltiliye geçtiği belirlenmiştir.

Zhenghui Wu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada (2013) ; ferrik metansülfonat çözeltisi ile eriyen galen konsantrasyonlarının kinetiğini incelemiştir. Kurşun konsantratlarını asitik ferrik metansülfonat çözeltisi ile eriten yeni bir hidrometalurjik liç yöntemi önerilmiş ve araştırılmıştır. Teck'den galen içeren konsantrenin yıkama kinetiği, serbest asit ve ferrik iyonların karıştırma hızı, sıcaklık, konsantrasyonları ve partikül boyutu gibi değişkenlere göre incelenmiştir. Karıştırma hızı ve asit konsantrasyonunun, liç hızı üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı, sıcaklığın artması, sıcaklığın orta derecede arttığını tespit etmiştir. Liç verileri, görünür aktivasyon enerji değeri $36.15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ile küçülen çekirdek modeline dayanan ürün tabakası difüzyon kontrol mekanizmasını en iyi şekilde açıklamıştır. Parçacık boyutunun ortalama değeri için görünen reaksiyon sabiti ve başlangıç ferrik konsantrasyonu için reaksiyon sırası sırasıyla 2. ve 1. teorik değerlere çok yakın olduğu görülmüştür.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrometalurji ve yöntemleri

Sıvı kimyasallardan faydalanılarak cevherden metalin özünün çıkarılması, arındırılması ve geri dönüşümünün sağlanması hidrometalurji olarak bilinir. Burada temel amaç, kıymetli metalleri cevherden ayırmak, metal oranını yükseltmek veya geri dönüşümünün sağlanmasıdır.

Pirometalürji ekstraktif metalürji dallarından biridir. Temel amacı kıymetli metalleri kazanmak için cevhere bir dizi işlem uygulamak ve malzemenin bu işlemler sonucu fiziksel ve kimyasal değişime uğramasını sağlamaktır. Bu şekilde kıymetli metallerin kazanımı sağlanır. Eski bir sanat olan pirometalurjiye göre hidrometalurji metal üretiminde yeni gelişmekte olan bir yöntemdir. Bimlerce yıl önce insanlar metal üretebilmek için önce fırın inşa etmiş daha sonra da metalleri eritebilmek için ateş yakmayı öğrenmişlerdir. Daha sonraki yıllarda metal kazanımı için su ve çözücü kullanılmaya başlamış ve yüksek sıcaklık gerektiren işlemler daha deavantajlı hale gelmiştir.

Bazı hallerde kırma, öğütme ve yüzdürme (flotasyon) gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duymadan metallerin kazanımına imkan sağlayan tek yöntem hidrometalurjidir. Böylece cevher sadece parçalanır, yerinde sulu çözeltilerle ekstraksiyon işlemine tabii tutulur, değerlendirilir ve gereksiz giderlerden kaçınılmış olunur.

Pirometalurji ve hidrometalurji bazı önemli noktalarda yarışmaktadırlar. Birinci alan düşük tenörlü olupta kazanımı pirometalurjik yöntemlerle maliyetli olan cevherlerin yerine hidrometalurjiyi kullanmak daha avantajlıdır. Buna örnek verecek olursak Teksastaki düşük tenörlü uranyum yataklarıdır. Bu yataklara sodyum karbonat özütleyici yüklenir ve başka bir işlem yapılmaksızın değerlendirmeye alınır. Bu yöntemin aynısı New Mexico, Colorado ve Wyoming'te de uygulanmaktadır. Buna

benzer şekilde hidrometalurjik yöntemlerle bakır yataklarında eser miktarda bulunan uranyumun da kazanımı yapılmaktadır.

Hidrometalurji genellikle iki basamaktan oluşur:

1-Cevherdeki metalik değerlerin çözündürülmesi, özütlenmesi

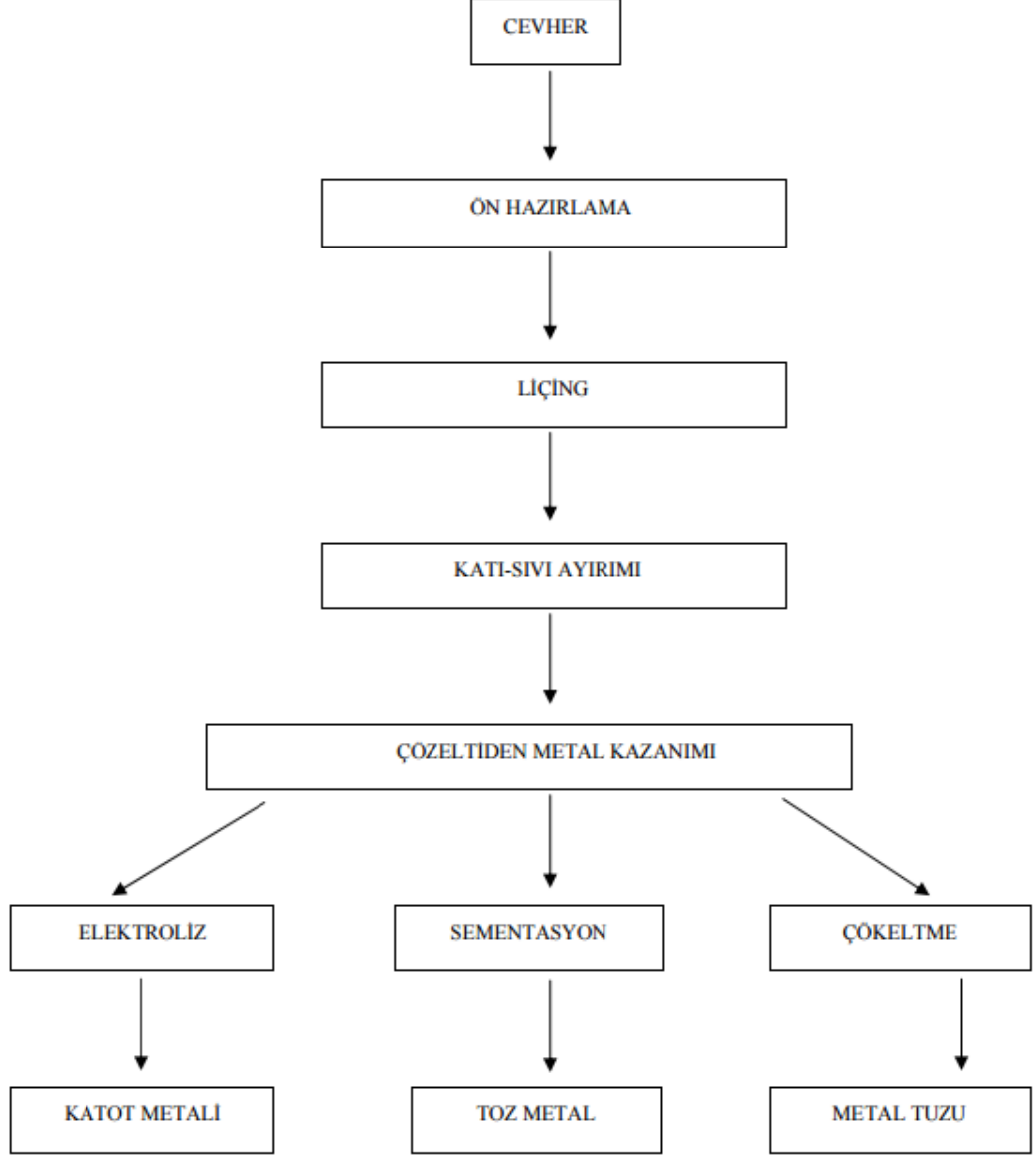
2-Alınan metalik değerlerin kazandırılması.

Bu iki basamak arasında özütleme çözeltisini iyice temizlemek ve konsantre etmek gerekir. Süzme ve yıkama yapılarak konsantre işlemi başarıyla yapılabilir. Özütleme yöntemi oksitli, sülfürlü,arsenikli cevherlerde uygulanabildiği gibi altın gümüş gibi saf olan cevherlerde de kullanılmaktadır. Ayrıca klorür ve sülfat bileşiklerinin kazanımında da kullanılmakta olup kabarcık bakır rafinasyonunda demir eldesinde de uygulanmaktadır. Genel olarak kırma işlemi cevherlere, toplama işlemi ise küllere uygulanmaktadır. Bazı durumlarda bu hammaddeler fiziksel yöntemlerle kazanılır , bazen ise istenmeyen bileşenleri ayırmak ve ya yapılacak işleme uygun hale getirmek için kavurma işlemi yapılır.

Kimyasal yöntemlerinde kullanımına geniş olanak sağlayan hidrometalurjide, hammaddeden istenmeyen bileşenler özütlenerek uzaklaştırılmaktadır. Bu işlemden sonra geriye kalan katı ise metal üretimi için kullanılmaktadır. Örnek olarak yapay rutil elde etmek için ilmenitin ve temiz tungsten konsantresi üretmek için tungsten cevherlerinin işlenmesi verilebilir. Hidrometalurji farklı farklı hammaddelerden metalleri üretmek için ve hatta kömürün sülfürlerden arındırılması için dahi kullanılmaya başlanmıştır.

Bazı metaller fazla işlemekten geçmeden kullanıma uygun hale gelebilme özelliğine sahiptir. Bu metallere örnek verecek olursak bakır, çinko ve nikel. Hidrometalurji bu metallerin üretimlerinde kullanıldığı gibi, rafinasyona elverişli Cu, Ag, Kd gibi saf metallerin bileşiklerinin üretiminde de hidrometalurjiden faydalanılmaktadır. Ayrıca saf metal üretiminde kullanılan bir yöntem, bu saf metalin bileşiklerinin üretiminde kullanılmayabilir. Al, Ur, Be ve Mg bileşiklerinden metal kazanımı pirometalurji ve ya

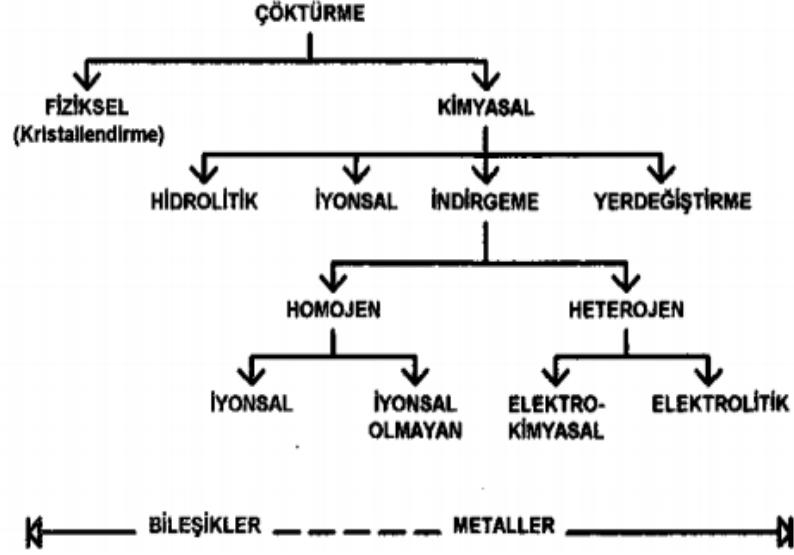
tuz elektroliziyle yapılırken, bileşiklerinin üretimi hidrometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır.



Şekil 2.1. Hidrometalurjik uygulama akım şeması

2.2.Hidrometalurjide özütleme

Hidrometalurjide iki önemli aşama özütleme ve çöktürme şu şekildedir:



Şekil 2.2. Hidrometalurjide özütleme ve çöktürme

Çizelge 2.1. Özütlenen maddeler, özütleme etkenleri ve kullanım alanları

Özütlenebilen hammaddeler		Özütleme etkenleri ve kullanım alanları		
	Örnekler		Etkenler	Örnekler: Hammade*
Metaller	Nabit altın, gümüş, bakır ve platin gurubu metaller; oksitlerin indirgenmesi ile üretilmiş bakır, nikel ve kobalt	Asitler	Seyreltik sülfürik Seyrettik sülfürik + yükselt. Derişik sülfürik	Bakır oksit yatakları, çinko oksit Uranyum yatakları Sülfür konsantreleri, lal eri ti er Ilmenit
Oksit ve Hidroksitler	Boksit, lateritler, bakır oksit yatakları, uranyum yatakları, çinko yatakları ve kahinleri, magnezyum yatakları ve kalsinleri		Hidroklorik Nitrik Hidroflorik	Uranyum konsantresi Nobyum ve tantalyum yatakları
Kompleks oksitler	Kromit, niyobit, tantanit, piroklorür, ilmenit, volframit, şelit		Kral suyu	Külçe altın ve platin metalleri
Sülfürler	Bakır, nikel, kurşun veya çinko gibi pirimer metallerin sülfürleri			
Selenid ve Tellüridler	Bakır elektrolizinde anot çamurlarından	Bazlar	Sodyum hidroksit Amonyum hidroksit + hava	Boksit İndirgenmiş lateritlere, nikel sülfür konsantrelerine
Arsenitler	Arsenikli nikel ve kobalt yatakları, arsenikli hammaddeler			
Fosfatlar	Fosfat kayalar, monazit kumlar	Tuz çözeltiler	Ferrik klorür Sodyum karbonat Sodyum karbonat + yükseltgen Sodyum siyanür + hava	Bakır sülfür konsantreleri Tungsten yatakları Uranyum yatakları Altın ve gümüş yatakları
Silikatlar	Killer, nepheline-syenite, berilyum yatakları, serpantin			
Klorür ve sülfatlar	Sülfat ve klorür süreçlerin pirit külleri	Su		Sülfat ve klorürler

Şekil 2.1 'de gösterilen altı yöntem özütlemeye kullanılan yöntemlerdir. Bunların her birinde farklı malzeme kullanılır. Yerinde özütleme işleminde, kayaçların içerisine özütlemeye kullanılacak olan çözelti püskürtülür veya akıtılır. Böylece metalik değerlerin çözünmesi sağlanır. Sonrasında bu çözelti yüzeye de aktarılır ve metal kazanımı için işlem başlatılmış olur.

Yığın özütleme de ise cevher parçalanır ve yataktan uzaklaştırılarak başka bir bölgede yığın hale getirilir. Bu yığının üstünden özütleme için hazırlanan çözelti dökülür ve alt kısmından da üretim için alınır.

Basınçlı özütleme işlemi günümüzde çok hızlı bir şekilde gelişmekte olup hidrometalurjide de avantajları fazla olan bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Pulp özütleme işlemi basınçlı otoklav veya normal basınçlı karıştırmalı tanklarda yapılabilmektedir. Bu işlemler için kullanılan otoklavlar çeşitli şekilde olabilirler. Bunlardan bazıları küresel, yatay uzun, dikey veya yatay olabilir.

Buhar gücü ile karıştırılan otoklavlar dikey otoklavlardır. Böyle olması hem maliyeti hem de her hangi bir arıza sonrasındaki bakım ve onarım maliyetini de en aza indirmektedir. Fakat bu şekilde karıştırma mekanik karıştırmaya göre az etkilidir.

Tüp şeklinde olan otoklavlarda bir uçtan pompalanan pulp 2 ila 5 dakika sonra geri alınır. Tük şeklindeki otoklavların termik etkinlikleri yüksektir ve bakım onarım maliyetleri az olan otoklavlar arasındadır.

Yatay otoklavlar ya mekanik olarak palet ile ya da küresel otoklavlarda olduğu gibi kendi orijinal milleri üzerinde otoklavın tek parça halinde döndürülmesi ile karıştırılırlar. Tek parça halinde döndürme, döndürme mekanizmasının döndürülen pulp ile 43 temasta bulunmaması nedeniyle bakım giderleri problemini azaltmaktadır. (Çizelge 2.2)

Çizelge 2.2. Yöntem ve özellikleri

Yöntem	Basınç	Sıcaklık	Karıştırma	Tane boyutu	özütleme süresi	Malzeme	Uygulanan metaller ve örnek
Yerinde özütleme (*)	Atmosfer	Oda	Yok	Paçça	Yı	Yok	Bakar, uranyum
Yağın ya da yağma özütleme	Atmosfer	Oda	Yok	Paçça	Ay	Yok	Bakar, uranyum, altın
Perkolasyon ya da tank özütleme	Atmosfer	Oda	Yok	Kumsu	Gün	Çift tabanlı tank	Bakar, uranyum, altın
Pişirme yöntemi	Atmosfer	~ 200°C	Yok	İnce	Saat	Döner ya da muflu fırın	Anot çamurları, monazit kuma
Pülp özütleme	Oda	< 100°C	Mekanik ya da basınçlı lava	İnce	Saat	Karıştırma tankı	Bakar, altın, çinko oksit, fosfat
Basınç altında pülp özütleme	1000-2000 kPa	110-200°C	Mekanik, buhar ya da eksen etrafında dönme	İnce	Saat	Otoklav	Boksit, lateritler, nikel sülfür, şelit

(*) Çözelti madenciliği olarakta bilinir.

Geçtiğimiz yıllarda fiber glass ile sertleştirilerek elde edilen plastik otoklavlar kullanılmaya başlanmıştır. Pennzoil's Duval , bakır sülfür konsantrelerini değerlendirmek amacıyla Tuscon Ariz yakınlarındaki Sierrita madeninde fiber glass plastik otoklav ile çalışma yapmıştır.

2.3. Çinko hidrometalurjisi

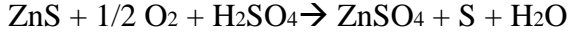
Tabiatta çinko metali genel olarak sülfürlü halde bulunur. Yüksek sıcaklıkta hava akımı sayesinde sülfürü oksitlenmiş hale getirilir sonrasında oluşan oksit seramik fırınlar vasıtasıyla dıştan ısıtılır ve indirgeme sağlanırdı. Bu yöntem çinko üretiminde yıllar önce uygulanmış eski bir yöntemdir. Bu yöntemde metalin kaynama noktası indirgeme sıcaklığından düşük olduğundan çinko buharlarından yoğunlaştırma yöntemiyle üretim yapılmaktaydı. Yarım asır kadar uygulanan bu yöntem bazı dezavantajları sebebiyle yavaş yavaş terkedilmeye başlandı. Bu dezavantajlar ise ;

- Seramik fırınlarda ısı transferinin yeterli olmayışı,
- Ham madde besleme/boşaltma işlemlerinde çok fazla insan gücüne gereksinim duyulması,
- Fırınlardaki teknik arızalanmalardır.

Çinko oksiti indirgemek için ise farklı pirometalurjik yöntemler geliştirilmiştir. İçten ısıtmalı dikey fırınlar geliştirilen yöntemlerin en önemlilerindendir. İndirgeme tepkimelerinde ısı alan özelliği sebebiyle etkin enerji kullanımı daha fazladır. Bu tip fırınlarda sıcaklık 1000 ° C'den daha fazla sıcaklıkta olmalıdır. Bunun sebebi ise Çinkonun, fırının üst bölümlerinde yoğunlaşmasını engellemektir. Yoğunlaşmayı engellemek amacıyla şiddetli bir indirgeyici havaya ihtiyaç duyulmakta, elde edilen çinko CO₂ yardımı ile yükseltgenmektedir. Elde edilem çinko kirli olduğundan dolayı artırılması gerekmektedir.

1910 yıllarında hidrometalurjik yöntemlerle çinko üretimi Trail B.C'de Cominco ve Mont Anaconda vasıtasıyla üretim yapılmaya başlanmıştır. Çinko oksiti seyreltik sülfirik asit ile indirgemek karbonla indirgeme işleminden daha uygundur. Bu işlemden sonra üretilen çinko kirlerinden arındırıldıktan sonra tek basamakla elektroliz edilerek yüksek saflıkta metal üretimi yapılmaktadır. Söz konusu yöntem çinkonun diğer cevherleri, kavurma işlemi sonrasındaki metaller ve diğer sülfürlü cevherler için de geçerlidir. Hava kirliliğinin önlenmesi için kavurma sonrası oluşan SO₂, sülfirik asite dönüştürülmesi gerekir. Çinko sülfürler genellikle 100-300 ppm civa içermektedir ve bu civa SO₂ gazlarından ayrıştırılarak üretilmek zorundadır. Aksi takdirde elde edilen ürün tekrardan temizlenmek zorunda kalacak ve bu da maliyeti yükseltecektir. Bunun yanında çinko yataklarında saf olmayan demir kavurma sırasında ferritlerini oluşturarak çözülmeyi güçleştirmektedir. Çünkü ferritlere bağlanmış olan çinko çözülememektedir. Çinko cevherinin hemen hemen % 10 'u artık içeren ve sülfirik asitle özütlenemeyen bu ferritlere bağlıdır. Fe asit çözeltilerinden bazen sodyum karbonat bazen de sodyum hidroksite bağlanır. Böylece $M [Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6]$ formüllü amonyum veya sodyum jarozeit olarak çöktürülüp ortamdan uzaklaşması sağlanmaktadır. Ek olarak yapışma ve şişme özelliklerinden dolayı jarozeitin ortamdan uzaklaştırılması çok zordur. Bu işlemler hidrometalurjik yöntemler için ek aşamayı oluşturur. Haricen kimyasal madde ve malzemelere ihtiyaç duyulduğundan dolayı maliyeti arttıran işlemlerdir.

Başka bir yöntem ise , pirometalurjinin ön aşamasıdır. Bu yöntem çinko sülfür kon- 51 santrelerinin doğrudan 150 ° C'de sülfürik asitle 700 kPa kısmi oksijen basıncı altında özütlenmelerini içermekte olup yükseltgeme işlemini ortadan kaldırır.



Böylece hem kükürt hem de ferritler oluşmamaktadır. Çinkonun elektro kazanma üretimi esnasında özütleme işlemleri için gerekli olan asit elde edilmektedir. Ayrıca çevre kirliliğini engellemek amacıyla konsantrelerde bulunan civa özütleme tankında bırakılmakta, çevreyi kirletmeden atılmaktadır. Bu yöntemler sayesinde Sherrit-Gordon ve Cominco pilot tesis oluşturmuş; yılda 70.000 ton çinko üretimi yapabilen tesisi geçtiğimiz yıllarda faaliyete geçirmiştir.

2.4.Hidrometalurji yöntemleri

Hidrometalurji üç ana bölüme ayrılabilir.Bunlar;

- 1.Liç
- 2.Safsızlaştırma
- 3.Metal Kazanımı

2.4.1. Liç

Kıymetli metallerin kazandırılması veya metal oranının yükseltilmesi amacıyla çözücü özellikte olan akışkan kimyasallar kullanılmasına liç işlemi denir. Kazandırılmak istenen cevher asit veya baz olan gerekli çözücülerle çözdürülerek çözeltilmeye alınır. Cevheri çözmek için hazırlanan çözelti konsantrasyon ve tür açısından metal özelliklerine göre farklı olabilmektedir. Çözündürme işlemi sonrasında verim, aşağıdaki parametrelerden etkilenebilir:

- Ortam pH'sı
- Çözündürme sıcaklığı
- Oksidasyon potansiyeli

Maden ürünlerinin sanayi gelişimine katkısı düşünülenden çok daha fazladır. Bunun kanıtı olarak sanayi ve teknolojiye maden kaynaklı hammaddelerin fazla miktarda kullanılıyor olması verilebilir. Böyle olunca da hammaddeye olan ihtiyaç daha da artmakta, hammaddeye ulaşım konusunda değişik yol ve yöntemler aranmakta ve hammadde yatakları bulma çalışmaları da hızla artmaktadır. Bunları tetikleyen nedenlerden bir diğeri de hızla artan insan nüfusudur.

İçinde bulunduğumuz yıllarda maden sektöründe çözündürme işlemi de yoğun talep görmektedir. Bunun nedenlerinin başında artan insan nüfusuna bağlı olarak artan tüketim karşılığında tenörü yüksek maden yatakları da azalması ve tenörü az olan yatakların da işletilmesi gelmektedir. Bu sayede tenörü düşük maden yataklarının işletilebilmesi amacıyla da diğer yöntemlere kıyasla liç işlemi gün geçtikte daha da önem kazanmaktadır.

Maliyet, maden işletmeciliğinde dikkat edilmesi gereken en önemli etkenlerden biridir. Liç işleminin bir diğer avantajı ise yüksek maliyetli işlerin en az maliyetle gerçekleştirilmesini sağlamaktır. Çünkü düşük tenörlü madenlerin işletilmesi yüksek maliyet gerektiren bir işlemdir.

Başlıca türlerişunlardır :

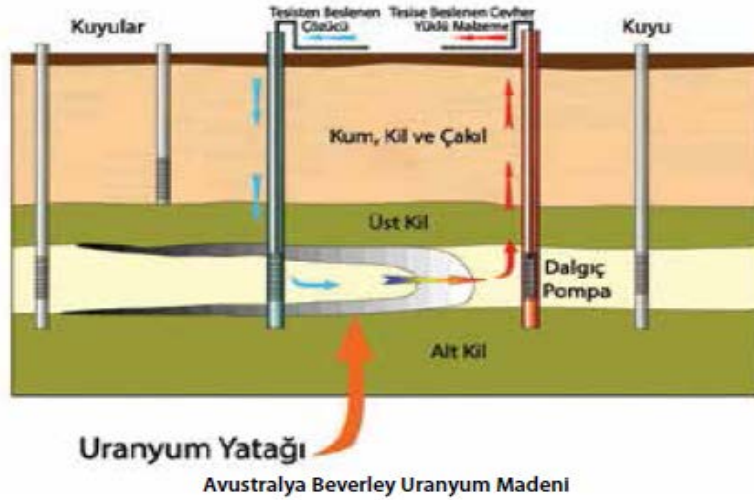
- a-Yerinde liç
- b-Yığın liçi,
- c-Süzülme liçi
- d-Karıştırma / Tank liçi.

2.4.1.a.Yerinde liç işlemi

Yerinde liç işlemineöncelikle bir sondaj kuyusu açılarak başlanır. Açılan bu kuyu maden yatağının cevher gövdesine yakın olmalıdır. Sondajlama işlemi ya hidroklarik çatlatma yöntemi kullanılarak ya da patlayıcı kullanılarak yapılır. Maden yatağında

oluşturulan bu kuyulara kimyasal sıvılar yüzeyden verilir. Daha sonra başka bir kuyudan tekrardan geri çekilir ve kullanılan bu kimyasallar sayesinde cevher çözünmüş olur ve geri çekildiği aşamada yeryüzüne çıkarılmış olur.

Yerinde liç işlemi esnasında kullanılan kimyasal vasıtasıyla kıymetli mineral , kimyasalın çaylak ve sızıntıları dolaşmasıyla birlikte çözünerek kimyasala bağlanmış olur. Bu kimyasal yatağın alk bölümünde biriktirilir ve daha sonra yeryüzüne çıkarılması sağlanır. Çıkarıldıktan sonra zenginleştirme işlemi yapılır. Tenörü düşük olan yataklar bilinen ve alışlagelmiş madencilik yöntemleri ile istenilen maliyette işletilememektedir. Alazan tenör ve artan tonaj da işletmeleri yerinde liç işlemini uygulamakta mecbur kılmıştır. Yerinde liç işlemi ile de en ekonomik maliyetle üretim yapılmaktadır. (Şekil 2.3.)



Şekil 2.3. Yerinde liç yöntemi

Bu yöntemde uygulamanın yapılabilmesi için ilk şart kullanılacak olan cevher yatağının sıvı geçişine elverişli olmayan katman ile örtülmüş olmasıdır. Eğer sıvı geçişi sağlanırsa yerinde liç yönteminden istenilen sonuçlar alınmaz. Bunun sebebi ise reaktif bu geçirgen katmandan sızma ihtimalinin olmasıdır. Bu ihtimal gerçekleştiğinde ise çözücü maliyeti artar ve sızma olayı gerçekleştiikten sonra da toprağa karışarak çevresel sorunlara sebep olur.

Yerinde liç yönteminde uygulama yapılabilmesi için ikinci şart ise; cevherin çözdürme çözeltisini sızdırma olayıdır. Bu durumda da cevherin reaktif geçirecek durumda olmalıdır ki cevhere ulaşıp çözülmesini sağlayabilsin.

Yerinde liç yönteminden, genel olarak tenörü düşük olan ve alışlagelmiş yöntemlerle kazanılamayan cevherlerde daha iyi sonuçlar alınmaktadır. Bu cevherlere örnek olarak trone, tuz, oksitlenmiş bakır, altın, gümüşü verebiliriz.

Yerinde liç işlemi iki farklı şekilde uygulama alanı bulmaktadır:

1-Enjeksiyon Yöntemi: Bu yöntem daha çok derin ve yüzdenden uzak olan yataklara uygulanmaktadır. İlk olarak enjeksiyon için ve üretim için kuyular kazılır. Çözücü kimyasal enjeksiyon kuyularına aktarılır ve liç çözeltisi de üretim kuyusundan yüzeye alınır. Zenginleştirme işletmelerine kuyulardan alınan yüklü çözeltiler beslenir ve işlem takip edilir. Hem yağmurlama hem enjeksiyon işlemlerinde zenginleştirme sonrasında sementasyon işlemi uygulanır. Sementasyon işleminde sıvı fazdaki değerli mineraller gerekli uygulamalarla katı faza alınır. Sıyrılan kimyasal enjeksiyon kuyularına feedback yapılarak liç çözeltisi hazırlama tanklarında hazır bulundurulur.

2- Yağmurlama Yöntemi: Bu uygulama ise derin olmayan ve yüzeye daha yakın olan yataklarda uygulanır. Liç çözeltisi yüzeyden bırakılır. Bu çözelti ile üretim kuyularından cevherle yüklenmiş olan çözelti elde edilmiş olur. Kuyulardan sağlanan yüklü çözelti zenginleştirme bölümüne beslenir. Sıyrılan kimyasal yağmurlama kuyularına feedback yapılarak hazır halde bulundurulur.

Dünyada yerinde liç yönteminin en çok uygulama alanı bulunduğu madencilik uranyum madenciliğidir. İlk kez 1960 lı yıllarda Wyoming - ABD 'de yerinde liç yöntemi ile uranyum üretimi yapılmıştır. Bu işin ticarete dökülmesi ise 1974 yıllarında gerçekleşmiştir. Günümüzde Kazakistan ve Özbekistandaki uranyum üretiminin tamamı; ABD'de ki üretimin ise %70 inin yerinde liç yöntemi ile gerçekleştirilmektedir

Yerinde liç yönteminin ülkemizdeki önemli örnekleri ise Ankara Beypazarında Bulunan Ciner Grubu tarafından işletilen Eti Soda İşletmelerinde gerçekleştirilen trona üretimidir. Ayrıca yine aynı grup ait Ankara Kazan da Yerinde liç uygulamasıyla trona üretmeyi planlamaktadır.

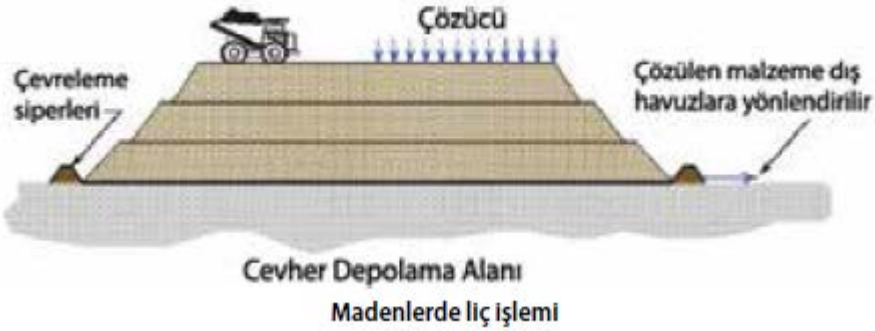
2.4.1.b.Yıgın liçi

Bu uygulama, yapay ve geçirimsiz tabakadaki cevhere sıvı kimyasal ulaştırılarak , elde edilmek istenen mineralim çözeltiliye seçimli olarak alınmasıyla yapılır. Yıgın liç yöntemi iki şekilde uygulamaya konur:

1-Doğrudan Yıgın Liç

2- Hazırlıklı Yıgın Liç

Alışlagelmiş proseslerle zenginleştirilemeyen tenörü düşük olan cevher ve karmaşık yapıların minimum maliyetle değer kazandırılması yıgın liç işleminin en büyük avantajlarından biridir. Yıgın liçi daha çok rezervi az olan yataklar, tenörü düşük olan cevherler ve hammadde uzak olan işletmeler için büyük kolaylık sağlamaktadır. Bunların haricinde yıgın liçi yöntemi tenörü yüksek ve rezervi az olan cevherler ve konsantreler için de kullanılmaktadır ve gün geçtikçe daha çok talep görmektedir. Günümüzden de örnek verecek olursak yıgın liç işlemi, inceleme ve uygulaması devam etmekte olan Au ve Ag ; Cu ve U cevherleri üzerinde sağlıklı ve kontrollü bir şekilde uygulanmaktadır. (Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. Yığın liç yöntemi

Bu işlemin yapılabilmesi için ilk şart yığın liç yapılacak sahanın hazır olmasıdır. Önce geçirgen olmayan bir tabaka oluşturularak maden alanına yakın mesafede olmasına dikkat edilir. Eğer geçirgen bir tabaka olursa liç işleminde kullanılacak olan çözelti , zenginleştirilmek istenen metalle etkileşime girmeden ortamdan ayrılır. Sahadan alınan cevher liç işleminin yapılacağı alana getirilir. Geçirgen olmayan tabaka üzerine, -15 cm 'ye kadar öğütülmüş olan cevher serilir ve üst tarafının düzgün olmasına dikkat edilir. Yığılma işlemi sonrasında bu yığınların üzerine drenaj kanalları açılır. Bu kanalların açılmasının sebebi ise çözeltinin zenginleştirilmek istenen metale temasını sağlamak ve çözeltinin kaçmasını önlemektir. Kullanılacak olan çözücü ya yağmurlama ya da sulama şeklinde pompa vasıtasıyla üst kısma beslenir. Yığın üstüne drenaj vasıtasıyla toparlanan çözelti yığına bir kez daha verilir. Bu işlemler sırasında liç işleminin kısa devre etmemesi için aglomerasyon denilen işlem uygulanır. Aglomerasyon işlemi çok ince toz zerreciklerinin bir araya gelerek daha büyük parçalar oluşturmasıdır. Alana yüklenen cevherin partikül boyutu homojen değilse ve çok geniş bir aralıkta çalışılmışsa çözelti büyük partiküller arasından akarak yığını terk edeceğinden cevherin tamamına da temas etmemiş halde olacaktır. Bu işleme de kısa devre olayı denmektedir ve istenmeyen bir gelişmedir.

Bu uygulamadan sağlıklı bir sonuç alınabilmesi için aşağıdaki hususlara dikkat edilmelidir:

- Reaktifler
- Yığının şartlara uygun hazırlanması
- İşlem yapılacak cevher
- Liç sırasında kullanılacak çözelti

Bu yöntemde kullanılan mineralin kayaç yapısında çok önemlidir. Tercih edilen parametre özelliği mineralin kolay çözülebilmelidir. Bunu sağlamak içinse yığın liç yönteminin uygulamasından önce cevherin partikül boyutunu küçültmek gerekmektedir. Tercih edilen ve yeterli olan boyut aralığı ise 1 cm dir. Dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise liç alanında killi malzeme bulunmaması gerektiğidir.

Bazı cevherlerin çözünmesi için yükseltgeyiciler kullanılmaktadır. Yükseltgeyiciler ya dışardan reaktif eklenmesiyle ya da mineralde bulunan safsızlıklar sayesinde olur. Ayrıca bakterilerin de doğal olarak yükseltegeyici olarak kullanıldığı da doğrulanmıştır. Altın ve gümüş minerallerinin liç işleminde ortama oksijen ilave edilerek gerekli ortam sağlanmaktadır. Uranyum ve bakırın liç işleminde ise ortamdaki Fe^{+3} sayesinde asidik liç ortamı sağlanmış olur.

Yığın liç işleminde dikkat edilmesi gereken önemli bir parametre ise safsızlıkların olmamasıdır. Ortamda bulunun safsızlıklar, çözücünün azalmasına, seçimliliğin bozulmasına ve değerli metal iyonlarını olumsuz yönden etkilenmesine sebebiyet verdiği için uzak tutulmalıdır. Bunlara birer örnek olarak, çinko, bakır demir siyanürü, altın gümüş siyanürlerini soğuran karbon içerikli bileşikler verilebilir.

Yığın liç işleminde eğer malzeme çok ince boyutlardaysa topraklandırma yapılarak partikül boyutu iri hale getirilmelidir. Ayrıca çözelti akışının homojen şekilde yapılması için yığın liç öncesinde kil içereikli malzemelerin ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmalıdır. Karbonat gibi safsızlıkların bazıları asit tüketimini arttırdığından asitle yapılan liç yönteminde istenmemektedir. Pirit, pirotin ve markasit gibi bazı safsızlıklar ise asit ürettiklerinden ve asit tüketimini kayda değer derecede azalttıklarından dolayı

ortamda bulunması sakınca oluşturmaz. Bazen ortam pH sını düşüren ve HCN gibi zararlı uçucuların oluşmasına sebep olan maddeler pH nın dengede olabilmesi için reaktif tüketiminin artmasına sebep olmaktadır. Buna en güzel örnek olarak altının siyanürlü liç işlemi verilebilir.

2.4.1.c. Süzülme liçi

Bu yöntem daha çok iri taneli cevherlerde uygulanmaktadır. Çünkü partikül boyutu kimyasal salınımını etkilemeyecek boyuttadır. Süzülme liçinin uygulanabilmesi için partikül boyutunun 9-12,5 mm arasında olması gerekmektedir. Başlangıçta zenginleştirilmek istenen malzeme tanklara yüklenir ve sıvı kimyasal ile etkileşimi sağlanarak süzülme liç işlemine başlanmış olur. Uygulama şartlarına göre bazı durumlarda sıvı kimyasal tankın alt kısmından verilir ve üstten taşana kadar doldurularak alınır. Bazı durumlarda ise sıvı kimyasal üstten verilir ve çözelti tankın alt kısmından alınır. Bu işlemler ters akım prensibine göre uygulanmakta ve seri devre şeklinde çalıştırılmaktadır. Başlangıçta cevheri çözmek için kullanılan kimyasal seyreltiktir ve metali alınmıştır. Son kısımda kullanılan sıvı kimyasal ise liç uygulamasının tam gerçekleşebilmesi için yüksek konsantrasyonlu olmalıdır. Liç işlemi bittikten sonra cevher su ile yıkanır ve eğer partiküller arasında kimyasal kalmışsa onun da temizlenmesi sağlanır. Süzülme liçi hemen hemen 24 saat sürer. Tanklar genellikle betondan yapılır, tankların içinde ise yalancı taban kullanılır. Bu tabanın kullanılmasının sebebi filtre görevi görmesidir. Böylece ayrı bir filtre kullanmaya gerek kalmaz. Koyulaştırıcı kullanmakta sakıncalıdır. Maliyetin artmasına sebebiyet verir. Süzülme tanklarının içi genellikle kurşun, kauçuk ve asfalt gibi malzemeler ile örtülür. Bunun sebebi ise tankları korozyona karşı korumaktır. Bu uygulamada metal yüzdesi fazla kimyasallar elde edilir ve reaktif tüketimi de oldukça azdır. Süzülme liç işlemi daha çok U ,Cu , Au ve kalsin ZnO ‘da kullanılır.

2.4.1.d.Karıştırma / tank liçi

Karıştırma liçi genelolarak partikül boyutu küçük, tenörü yüksek olan cevher ve konsantrelere uygulanmakta ve partikül boyutu olarakta – 0,5 mm ‘nin altına küçültülmüş olması gerekmektedir. Bu yöntemde karıştırma yapılmasının nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

- Çözündürme kimyasalının değerli metalle etkileşiminin artmasını sağlamak,
- Mevcut iyon akışını sağlamak,
- Sıvı olmayan tanelerin çökmesine engel olmak,
- Gaz akışının ortama kolayca nüfuz edilmesini sağlamak.

Karıştırma liçinin bir diğer avantajı ise fazla miktardaki metalin kısa sürede sıvı kimyasala alınabilmesidir. Bu süre hemen hemen 1- 10 saattir. Bu sebeple de çok fazla tercih edilen bir yöntemdir.

Tank liçi ise farklı basınçlarda yapılabildiğinden iki ana başlıkta incelenir. Bunlar yüksel basınçlı tank liçi ve normal basınçlı tank liçidir.

2.4.2. Safsızlaştırma

Safsızlaştırma işleminin amacı, liç esnasında zenginleştirilmek istenen metal ile birlikte cevherde mevcut olan başka istenmeyen metaller de çözeltiliye geçmiş olabileceğinden, bu istenmeyen minerallerin ortamdan ayrıştırılmasıdır.

Bu yöntemde kullanılan uygulamalar aşağıda verilmiştir:

a-Solvent ekstraksiyon (SX)

b-Sementasyon

c-İyon değiştirme

2.4.2.a.Solvent ekstraksiyon

Bu uygulamada zenginleştirilmek istenen mineral başka bir faza geçiş yaptırılarak ayrıştırılır. Bu esasla uygulanan kimyasala organik çözücü denir.

Yüklü kimyasallarda kullanıldığı zaman zenginleştirilmek stenen metaller organik çözücüye geçiş yaparlar. Böylece yüksüz kimyasal ve yüklü organik çözücü üretilmiş olur. Bu yüksüz kimyasal tekrar kullanılabilir özellikte sahiptir. Yüklü olan organik çözücünün ise metalden ayrılma işlemi ise elektrokazanım ile yapılır.

2.3.2.b.Sementasyon

Bu uygulama düşük karbon içerikli çelik malzemeye katı i sıvı ya da gaz ortamlarında karbon yüklenmesi ile gerçekleştirilir. Yüzey sertleştirme işlemlerinden en eski olanıdır. Sementasyon işleminin uygulanabilmesi için karbon oranının binde ikiden az olması gerekmektedir. Sonrasında da çelikteki bu karbon oranı binde sekize kadar artırılmış olur. Özellikle istenen bir durumda da bu oran % 1.3 e kadar çıkarılabilir.

Sementasyon yöntemi şu şekilde uygulanır:

-Belirlenen sertlik oranına göre, parça 850 ila 9500 °C ye ısıtılır ve bir süre beklendikten sonra su, yağ ya da polimer gibi uygun bir ortamda sertleştirme yapılır.

-Sonrasında gerilim giderme ve meneviş uygulanır.

-Sonuç olarak aşınmaya karşı dayanıklı, karbon miktarınca zengin ve dilitok, içi sünmeye müsait bir yapı oluşmuş olur.

2.4.2.c.İyon değiştirme

İyon değiştirme işlemi benzer elektrik yüklü iyonların katı ile temas halindeki bir çözeltilerden katının yüzeyine tutunarak katı iyonlar ile yer değiştirdiği prosesidir. Bu prosesde anyon kanyon değişimi sayesinde metaller zenginleştirilebilmektedir. Değişimin sağlanması için ise aktif karbon , reçine veya doğal zeolit kullanılabilir.

2.4.3. Metal kazanımı

Metal kazanımında daha önce sıvı hale geçişi yaptırılıp safsızlaştırılan cevherin yeniden katı hale geçişi yapılır. Yani hidrometalurjinin son basamağıdır. Metal kazanımı ile üretilen metal hem hammadde olarak hem de ileri arıtma işlemlerinde kullanılabilir. Metal kazanımı; metal ile çöktürme, gaz ile indirgeme ve elektrokazanım olmak üzere 3 farklı şekilde uygulanmaktadır.

2.3.3.a. Elektrokazanım

Elektrokazanım işlemi adından da anlaşılacağı gibi elektrik akımı vasıtasıyla gerçekleştirilir. İstenilen metali içeren sıvı içerisine akım gönderilir. Çözelti içine yayılan akımlar metalin indirgenmesini ve katot plakalar üzerinde toplanmasını sağlar.

2.3.3.b. Gaz ile İndirgeme

2.4.3.c. Metal ile Çöktürme

Metal ile çöktürme işlemi şu şekilde uygulanmaktadır: Öncelikle sıvı kimyasal hazırlanır. Bu kimyasalın içine çoğunlukla çinko olan aktif bir metal talaşı eklenir ve karıştırılır. Bu çözelti içerisindeki mevcut çinko talaşı çözeltiliye geçiş yapar ve kazandırılmak istenen metal ise indirgenmiş olur. Böylece katı hale geçen kıymetli cevher alt kısımda birikmeye başlar.

2.5. Basınçlı liç işlemi

Günümüzde tenörü düşük veya karmaşık cevherlerden kıymetli metal kazanım işlemleri gün geçtikçe daha çok talep görmektedir. Ancak bugüne dek bilinen alışılmış metal üretme prosesleri düşük tenörlü ve karmaşık cevherlere ya çok zor uygulanabilmekte ya

da hiç uygulanamamaktadır. Özellikle karmaşık cevher ve yüksek saflıktaki metal üretimi yapılabilmesi için, ortam temiz tutulmak şartıyla ve az maliyetli üretim yapılabilecek proseslere gereksinim çok fazladır.

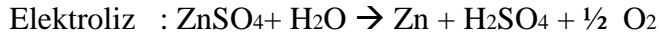
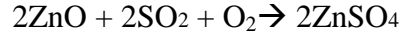
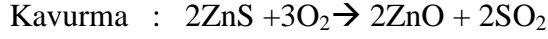
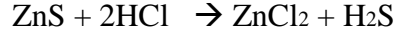
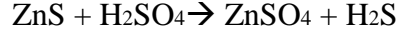
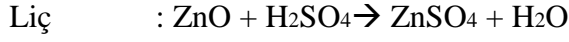
Yakın geçmişte cevherlerin normal sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara, normal atm basıncından çok daha fazla basınçlara çıkarılarak çökme işleminin gerçekleştirilmesi yoğun olarak uygulamaya konulmuştur. Günümüzde de kobalt, nikel, alüminyum bu yöntemlerle üretilmektedir. Bakırlı metallerde ise basınçlı hidrometalurji diyebileceğimiz bu yöntemler uygulama alanı bulmamaktadır. Ancak basınçlı hidrometalurji prosesinin yakın gelecekte bakırlı cevherlere de uygulanabileceği , yapılan laboratuvar ve pilot çalışmalarından anlaşılmaktadır.

ZnS gibi sülfürlü cevherlerin; HCl, H₂SO₄, HNO₃ gibi normal asitlerde çözünmeleri zordur. Sülfürlü cevherlerin çözünmesi için Fe⁺³ içeren FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃ gibi pahalı asitler gerekir. Bu da kimya sanayiinde tercih edilmemektedir. Hem uygun olması hem de sülfürlü cevherleri kolay çözmesi sebebiyle basınçlı liç işlemi kullanılmaktadır.



Şekil 2.5. Basınçlı liçing reaktörü

Çinko konsantrelerinin çözündürülme yapılması , kavrulması ve elektrolizine ait bazı kimyasal tepkimeler aşağıda gösterilmiştir.



Sfaleritin basınç liçingine ait birçok çalışma yapılmıştır. Bu proses , elementel kükürdün oluşması, ferrit oluşumunun yokluğu ve H_2SO_4 'ün yeniden kullanılması gibi direkt liçing avantajlarına da sahiptir. Bunun bir sonucu olarak , çinkomuhtevası için artıkları bir işleme tabi tutmaya ihtiyaç duyulmaz. Yukarıda sayılan avantajlar nedeniyle , Kanada'da büyük bir çinko üreticisi firma, basınç liçingi ile konsantrelerin işlenmesi için ilk ticari tesisi kurmuştur.

Bu proste, konsantre $150^\circ C$ ve $700 Kpa$ 'lık bir oksijen kısmi basıncı altında iki saat müddetle seyreltik H_2SO_4 ile reaksiyona sokulmuştur. Filtrasyondan sonra çözelti saflaştırılmıştır ve daha sonra Zn elde etmek üzere elektroliz edilmiştir. Elektroliz sonucunda çinkosu azalmış elektrolit tekrar liçing kademesine geri döndürülmüştür.

Bununla birlikte bu proste iki dezavantaj:

1.Reaksiyonun nispeten yavaş olması,

2.Konsantredeki herhangi bir Pb mevcudiyetinin kurşun jarosit halinde çökmesidir. Bu jarositten sodyum klorür veya amonyum asetat çözeltisi gibi bilinen çözücülerle kurşun ekstrakte edilemez.

Çinko sülfür, oksit ya da sülfat bileşimi olarak çok rahat çözünebilmekte olup liç çözeltilerinde zor çözünür. Ayrıca kavurmanın yapıldığı şartlar altında konsantre

içindeki demir, bakır ve gümüşün de liç çözeltisinde çözünme oranları kontrol edilmiş olur. Derişik asit kullanmak liç verimini artırır. Ancak bu durumda yan elementler de çözünerek liç çözeltisini kirletir.

Liç işlemleri sürekli veya kesikli yöntemle yapılır. Sürekli yöntemde, liç çözeltisi aside dayanıklı şekilde astarlanmış bir Pachuca tankında veya buharla ısıtılan ve karıştırıcı içeren bir kaptaki kavurma ürünü ile işleme sokulur. Katı ile liç çözeltisi bir Dorr koyulaştırıcısında ayrılır. Kesikli yöntemde ise arka arkaya sıralanmış bir diizi Pachuca tankında liç işlemleri ve koyulaştırma yapılır. Bu yöntemde daha iyi bir liçing sağlanır, ayrıca yatırım gideri ile işletme giderleri de pek fazla değildir.

Türkiye’de çinko metalini ham cevherden üreten tek üretici Çinkur A.Ş.’dir.Çinkur tesislerindeki liç işletmesi şu şekilde işletilmektedir:

Liç ünitesinde liç işlemleri birbirine seri bağlı, her biri 90 m³ hacminde beş tankta yapılır. Tankların içindeki dibe kadar inen taşma oluşu sayesinde tankı terk ediş üstten değil, alttandır. Akış yönü birinci tanktan beşinci tanka doğrudur. Liç süresi on saat ,tanklardaki katı sıvı oranı 1/5’tir. Kullanılan asit konsantrasyonu 180-200 g.L⁻¹ olmalıdır. Liç tankları mekanik karıştırıcılı olup gerekli ısı (80-85 °C) her liç tankına buharın direkt enjekte edilmesiyle sağlanır. Beşinci tankı terk eden pulpta , katı ve sıvı fazın ayrılma işlemleri üç adet tikiner de yapılır.

Arıtma (çözelti saflaştırma) ünitesinde bir adet 175 m³’lük ısıtma-stoklama tankı, dört adet 150 m³’lük arıtma tankı, iki adet 150 m³’lük kontrol tankı ve 250 m³’lük bir adet arıtılmış çinko sülfat çözeltisinin stoklandığı nötral tankı mevcuttur.

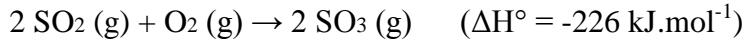
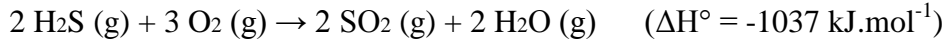
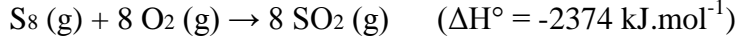
Çalışmamızda hidrometalurjik olarak metal eldesinin ilk aşaması olan liçing işleminde basınçlı liçing yöntemi ile sfalerit cevherinin çözündürülmesi amaçlanmıştır.

2.6. Sülfürük asit ve özellikleri

Formül	: H ₂ SO ₄
Yoğunluk	: 1.84 g.cm ⁻³
Molar kütle	: 98,079 g.mol ⁻¹
Kaynama noktası	: 337 °C
Erime noktası	: 10 °C
IUPAC numarası:	Sulfuric acid
Sınıflandırma:	Sulfuric acids

Sülfürük asitin ünlü bir simyacı olan Cabir bin Hayyan tarafından 8. Yüzyıl dönemlerinde keşfedildiği bilinmektedir. Sülfürük asit çok güçlü mineral asiti olduğundan Cabir bin Hayyan tarafından sülfürük asit için 'yenime uğraticı' ismi verilmiştir. Konsantrasyonu ne olursa olsun her şekilde suda çözünebilir. Sülfürük asitin kimyasal formülü H₂SO₄'tür. Renksizdir ve yoğunluğu çok yüksektir. Sülfürük asit iletken bir yapıya sahip olup renksiz ve yağimsıdır. Elle dokunulduğunda yağ gibi kayganlık hissi oluşturur. Su içerisinde çözdürüldüğünde egzotermik tepkime gerçekleştiğinden çok fazla ısınır. Bu sebeple çözdürme işlemi buz banyosunda yapılmalıdır. Toplumda adı akü asiti olarak bilinen sülfürük asitler genellikle % 78,93 veya %98 olarak satışa sunulur.

Sanayide bir çok alan ve işletmede kullanılan sülfürük asit kurşun odalar yöntemi veya değme yöntemi ile elde edilir. Böylece değişik katalizörler vasıtasıyla SO₂, oksijen ilavesyle birlikte daha yavaş bir şekilde kükürt trioksite yükseltgenir. Sülfürük asit eldesi ise kükürt trioksitin su ile reaksiyona sokulmasıyla yapılır. Bu tepkimeler sırasında katalizör olarak platin ya da vanadyum kullanılmaktadır. Bağ kurma işlemi sırasında oksijen-sülfürdioksit karışımı bu katalizörlerin yüzeyine tutunarak ilerler.



Konsantre sülfürik asit sülfürik asit nemi ve suyun karıştırılmasıyla elde edilir. Nemi ise sülfürik asitin direk çözünmesiyle oluşur. Sülfürik asit üretilirken açığa çıkan ısı da işletmeler tarafından farklı prosesler için de kullanılır.

Sülfirik asitin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- gübre yapımında,
- pigment ve boyar madde yapımında,
- inorganik tuz yapımında,
- metalurji ve petrol arıtım işlemlerinde,
- patlayıcı madde ve ilaç yapımında,
- değişik pil yapımlarında.

Sülfürik asit ısı veren bir reaksiyon oluşturur. Çok yakıcı olmasından dolayı cilde teması halinde büyük hasar yaratabilir. Aynı şekilde kıyafet ve kumaşlarda da yırtılmalara sebebiyet verir. Bu sebeple sülfürik asitle çalışıldığı zaman koruyucu kıyafet ve gözlük kullanılmalıdır. Yine aynı şekilde sülfürik asiti seyreltirken su içerisine asit eklenmelidir. Asit üzerine su eklemek çok tehlikeli olabilir. Bunun sebebi ise 1 mol sülfürik asit suya eklendiği zaman 880 kJ ısı oluşturur. Bu nedenle ekzotermik reaksiyondan dolayı su ani bir şekilde kaynama noktasına ulaşır. Kimya sanayisinde

ençok üretilen ve en çok tüketilen malzeme sülfürik asittir. Tarım sanayide de çözünmesi çok zor olan $Ca_3(PO_4)_2$ kayaçlarından, çözünebilir kalsiyum dihidrojen fosfat üretebilmek için büyük miktarlarda sülfürik asit kullanılmaktadır. %96-98 lik sülfürik asit kütleli olarak hesaplanmıştır. Suya çok yakın bir kimyasal olması da sülfürik asit özelliklerinden biridir.

2.7. Taguchi metodu

Taguchi Metodu Japon bilim adamı Genichi Taguchi tarafından geliştirilmiş olup deney sayısını ve maliyeti minimuma indirmeyi amaçlayan yöntemlerden biridir. (1987) Taguchi Metodu iki ayrı grupta incelenmektedir:

-Kontrol edilebilir grup

-Kontrol edilemeyen grup

Geliştirilen diğer yöntemlerden farkı, deneyi etkileyen parametrelerin yukarıdaki iki grup şeklinde ayrılabilmesidir. Ayrıca bu yöntem parametrelerin ikiden fazla seviye olarak araştırılmasına olanak sağlamaktadır.

Genel olarak proses veya elde edilen malzemelerin performans özelliklerinin hedef veya nominal değere sahip olmaları gerekmektedir. Buradaki asıl amaç hedef değer aralığındaki sabitliği arttırmaktır. Deney çalışmaları sonrasında elde edilen uygun koşulların, değişik araştırma koşulları ve değişik zaman aralıklarında; her zaman birbir ya da birbirine çok yakın performans değerlerini vermesi gerekmektedir. Bu sebeple performans değeri değişikliğinin en az seviyede tutulabilmesini sağlayan optimizasyon seçenekleri olmalıdır. Bunun gibi optimizasyon değerleri taguchi ye göre performans istatistikidir.

Deneysel çalışmalar ışığında uygun koşullar her bir parametrenin esas etkileri üzerinde çalışılarak bulunur. Bu etkiler ise parametrelerin deneyleri nasıl etkilediği konusunda yol gösterir. Elde edilmek istenen sonucu maximum değerlerin ya da minimum değerlerin ortaya çıkardığı tespit edildiğinde, deneyler için gerekli optimum şartlar çok daha kolay tahmin edilebilir.

Her bir faktörün deneylere olan etkisinin yüzdesinin sonuçlar ışığında belirlenmesi işlemi varyans analizi yani ANOVA olarak bilinmektedir. Bir deney için verilen varyans çizelgesi kontrol ve takip edilmesi gereken parametrelerin belirlenmesinde büyük katkı sağlar.

Deneysel çalışmalar sürecinde en ideal şartlar oluşturulduktan sonra, bu şartları teyit edebilmek adına son bir deney daha yapılmalıdır. Bunun yanı sıra deneylerimiz için ideal olmayan şartlar göz önüne alınarak, ideal şartların neler olabileceği tahmin edilebilmelidir. Bu noktada Taguchi 'nin bütün analizleri kontrol altında tuabilmek için iki değişik yöntem uygulamıştır. Bunlar;

1-Varyans analiz tablolarını değerlendirmeye alan standart yaklaşımla bir tek veya tekrarı yapılan çalışmaların ortalama etkisi saptanır.

2-Kullanılan ikinci yaklaşım ise çok parametreleri deneyler içindir. Deneylerdeki aynı basamaklar için S/N oranı (signal to noise ratio) kullanıp sonuçlardaki değişime göre optimum şartlar için en uygun olanı tespit eder, (Temur 2003).

Tespit edilen herhangi bir ürünün kalitesi bir tek parametreyle değil biden fazla parametrenin oluşumuyla hesaplandığından dolayı, okunan ölçüm değeri aşağıda verilen üç karakteristikten birinin olacaktır, (Roy1990).

- 1.Daha büyük daha iyi
- 2.Daha küçük daha iyi
- 3.Nominal değer daha iyi

Çalışılan prosesin en ideal şartlarının elde edilmesi amacıyla Taguchi Metodu uygulanırken tasarım planının yapılması, uygun analizlerin uygulanması ve sonuçların kontrolü gibi birçok adım bulunmaktadır, (Phadke 1989).

- Doğrulama deneylerinin yapılması ve sonraki etkinin planlanması
- Ana fonksiyonların, yan etkilerin ve başarılı olmayan yöntemlerin teşhis edilmesi
- Kalite kayıplarını değerlendirmek amacıyla test şartları ve gürültü faktörlerinin belirlenmesi
- Optimize amacıyla hedef fonksiyonun ve incelemek için kalite karakteristiğinin belirlenmesi
- Kontrol faktörleri ve onların değişken seviyelerinin tespit edilmesi
- Matriks deneylerin dizaynı ve veri analiz prosedürünün açıklanması
- Matriks deneylerle birleştirilmesi
- Veri analizi, kontrol faktörleri için en ideal seviyelerin tespiti ve bu şartlar altında performansın takibi

Parametrelerin ideal seviyelerinin belirlenmesinde, yukarıda bahsedilen üç karakteristiğe ait performans istatistiği formülleri aşağıdaki gibidir.

1.En büyük en iyi için:

Bu durumda y'nin hedef değeri sonsuzdur ve sinyal /gürültü oranı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$S N L = - 10 \text{ Log} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n 1/y^2 \right] \quad (3.1.)$$

2.En küçük en iyi için:

Bu tür problemlerde, kalite değişkeni olan y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda sinyal / gürültü oranı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$S N_L = - 10 \text{ Log} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right] \quad (3.2.)$$

3.Hedef değer en iyi için:

Bu gibi durumlarda, y için belli bir ana değer (örneğin tane boyutu gibi) verilmiştir. Bu durumda:

$$S N_L = - 10 \text{ Log} \left(\frac{\overline{y^2}}{S} \right) \quad (3.3.)$$

Yukarıda gösterilen üç denklemden de ana hedef S/N oranını en yüksek seviyeye çıkarmaktır. En yüksek seviyeye çıkarma Taguchinin fikrine göre hem varyansın azalmasını sağlar hem de sinyali artırır,(Şirvancı 1997).

Yukarıdaki denklemlerde, n tekrar edilen deney sayısı, y performans değeridir. Bir proseste hedef, en yüksek değere ulaşmak ise, $S N_L$ değerini en yüksek yapan parametre seviyeleri en ideal seviyelerdir. Eğer amaç düşük seviyeye ulaşmaksa bu durumda ise $S N_S$ 'yi en yüksek yapan parametre seviyeleri en ideal olarak belirlenir.

Eğer, Taguchi metoduyla ideal çalışma koşullarına karşılık gelen deney dizisi, yapılan deney tasarım planında bulunmuyorsa performans değeri ,(Phadke 1983).

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (3.4.)$$

eşitliği yardımı ile hesaplanabilir. Bu formülde Y_i : i. Deneyin tahmin edilen performans değeri ; μ : performans değerinin toplam ortalaması ; X_i : Deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu; e_i deneysel hatadır.

Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse (3.4.) 'teki eşitlik kullanılmadan önce elde edilen yüzde değerlerin omega dönüşümü yapılır. Sonrasında elde edilen değerlerden optimum şartlar için hesaplanan omega (Ω) değeri bulunur ve sonuç olarak aynı eşitlik kullanılarak ters dönüşüm yapılır,(Taguchi 1987).

$$\Omega(\text{db}) = -10 \text{ Log } (1/P - 1) \quad (3.5.)$$

Burada $\Omega(\text{db})$: debisel değer; p:deneysel olarak elde edilen yüzde değerdir. Eşitlik (3.5.) ilave modelin uygun olup olmadığının belirlenmek için deneysel veriler kullanılarak hesaplanmış bir tahmin olduğundan dolayı, tahmini hata için güven aralığı değerlendirilmek zorundadır,(Phadke 1989). Tahmini hata için güven aralığı aşağıdaki eşitlik yardımı ile bulunur.

$$\left[F_{\alpha;1;SD_{MSe}} MSe \left(\frac{1+m}{N} + \frac{1}{nt} \right) \right]^{1/2} \quad (3.6.)$$

Burada; m: herbir parametrenin hataları toplamı, N:toplam deney sayısı ; n_t : yapılan doğrulama deneyi tekrar sayısı; MSe: hatanın kareler ortalaması ve $F_{\alpha;1;SD_{MSe}}$: F tablosu değeridir.

3.MATEYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

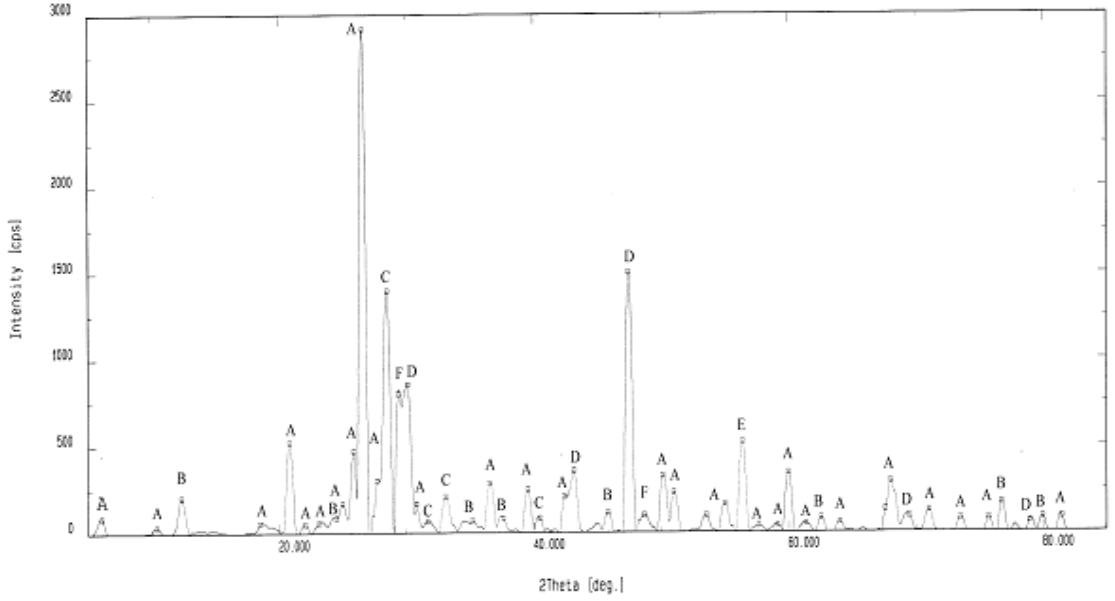
3.1.1. Materyallerin temini ve hazırlanması

Çalışmalarımız boyunca kullandığımız Gümüşhane yöresinden temin edilen Sfalerit cevheri başlangıçta belirgin kirliliklerden bertaraf edilmiş olup kırıcılar vasıtasıyla öğütülerek deneylere hazır hale getirilmiştir. Standartlara uygun elekler kullanılarak belirli elek aralıklarına göre sınıflandırılmıştır. Cevherin içeriği gravimetrik, volumetrik ve Atomik Absorbsiyon Spektrometresi vasıtasıyla tespit edilmiştir. SiO_2 , ZnS , Al_2O_3 ve Fe cevheri oluşturan ana minerallerdir.

Cevherin kimyasal bileşimi Çizelge 3.1.'de, X-ray difraktogramı ise Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge3.1. Sfalerit cevherini oluşturan elementler ve ağırlık yüzdeleri

Element/ Mineral	Zn	Fe	S	SiO_2	Al_2O_3	Ca	Mg	K	Ateş Kaybı
Ağırlık %	12,2	5,87	6,4	45,8	11,66	5,70	2,15	0,82	4,133



A: SiO₂, B: Al₂O₃, C: ZnS, D: FeS, E: FeS₂, F: CaCO₃

Şekil 3.1. ZnS cevherinin X ışınları difraktogramı

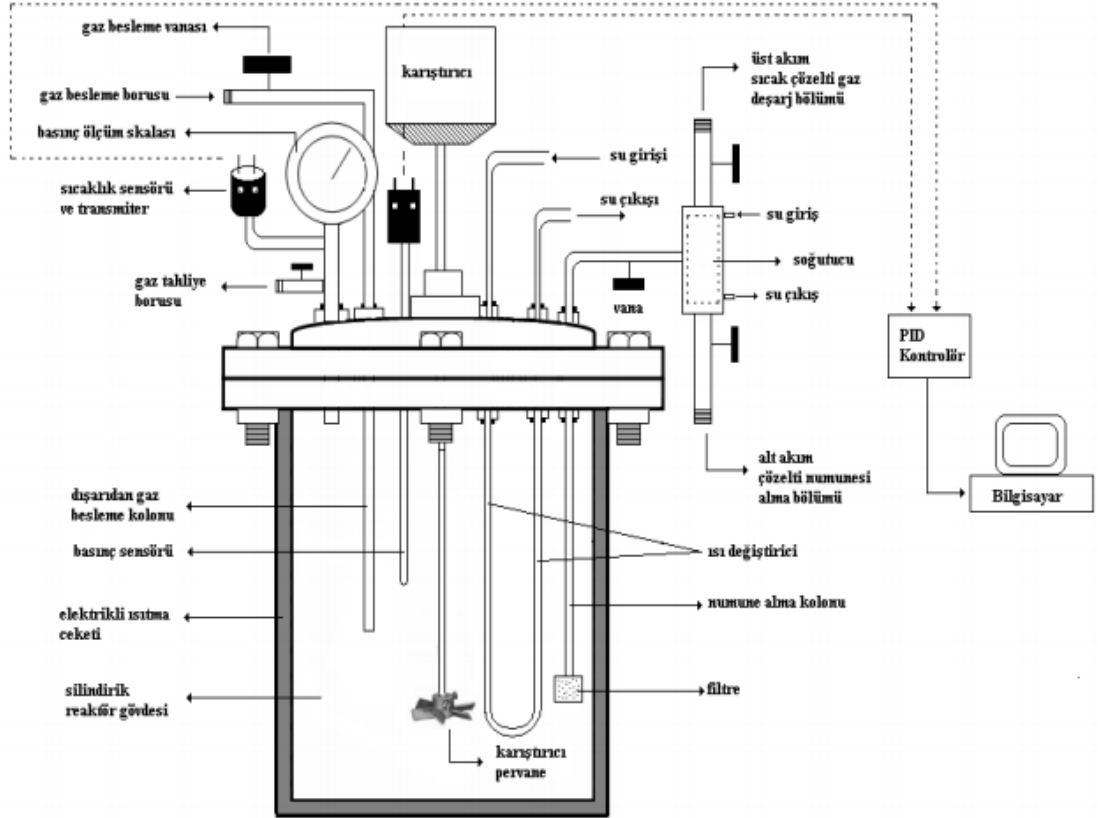
Cevher önce çeneli kırıcıda kırılmış sonra ASTM standardına uygun eleklerle çeşitli tane boyutlarına ayrılmıştır. Fraksiyonların kimyasal analizi yapılarak çinko ve demir miktarları tespit edilmiş ve Çizelge 3.2.' de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Cevherde tane boyutuna karşılık gelen çinko ve demir miktarları

Tane Boyutu(mesh)	Tane Boyutu(mikron)	Çinko (%)	Demir (%)
-200	-77	11.44	5.58
-100 +200	-154 +77	13.07	5.65
-60 +100	-283 +154	14.07	5.91

3.2.Yöntem

3.2.1 Çözme İşleminin Yapıldığı Deney Düzeneği



Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan yüksek basınç reaktörünün yapısı

Deneylerde Şekil 3.2. de yapısı görülen basınçlı reaktör kullanılmış ve sistemden oksijen gazı geçirilmiştir.

Reaktöre minimum 200 mL çözelti konulmuş, belirlenen sıcaklık ayarlanmış ve tespit edilen katı/sıvı oranına göre tartılan ZnS cevheri ilave edilerek deneyler başlatılmıştır. Deney sonunda reaktördeki çözelti süzülerek gerekli analizler için kullanılmıştır.

3.2.2. Deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerin analizleri

Deneylerde süzülen çözeltilerin çinko, demir ve sülfat analizleri hem yaş yöntemle hem de Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde yapılmıştır.

Çinko tayini: Yaptığımız deneylerde süzülen ve belirli hacimde alınan çözeltide önce ısıtılmış ve H₂O₂ ilavesiyle Fe⁺², Fe⁺³'e yükseltgendikten sonrakontrollu bir pH'da (4-5) NaOH ilavesiyle çözeltideki Fe(OH)₃ şeklinde çöktürülüp, süzülerek ayrılmıştır. Süzülen çözeltide çinko tayini kompleksometrik yöntemle yapılmıştır. Çözeltiye önce 1-2 damla K₃Fe(CN)₆ çözeltisi (%1'lik), 5ml CH₃COONa çözeltisi (1M) ve indikatör çözeltisi olarak 2-3 damla 3.3 Dimethyl Naphtihidin (0.1 gr katı indikatör 10 mL asetik asidinde çözümlenerek hazırlanır) ilave edilmiştir. Bu durumda pH 5-6 olmalıdır. Daha sonra 0.1 M Titriplex III (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O) çözeltisi ile örnek çözelti renksizleşinceye kadar titre edilmiştir.

1mL Titriplex III çözeltisi 6,538 mg Zn'ye eş değerdir. Harcanan komplekson çözeltisinin mL'si belirlendikten sonra çözeltiye geçen çinko yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\%Zn = \frac{6,538 \text{ (mg.mL}^{-1}) \cdot \text{Harcanan Titriplex III (mL)} \cdot \text{Toplam Çözelti Hacmi (mL)}}{\text{Alınan Hacim (mL)} \cdot \text{Cevher veya Saf Zns Ağırlığı (mg)}} \cdot 100$$

Demir tayini: Demir tayini de kompleksometrik yöntemle yapılmıştır. Cevherle yapılan deneylerde, çinko tayini esnasında çöktürülerek ayrılan demir seyreltik HCl asidi ile çözüldükten sonra çözeltinin pH sı 2.5'a ayarlanmış, 1 mL indikatör çözeltisi (5 g sülfosalisilik asit 95 mL saf suda çözümlenerek hazırlanmıştır. İlavesinden sonra kırmızı renk kayboluncaya kadar titre edilmiştir. 1 mL 0.1 M Titriplex III çözeltisi 5,584 mg demire eşdeğerdir. Harcanan komplekson çözeltisinin mL'si belirlendikten sonra çözeltiye geçen demir yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\% \text{Fe} = \frac{5,584 \text{ (mg.mL}^{-1}) * \text{Harcanan Titriplex III(mL)} * \text{Toplam Çözelti Hacmi(mL)}}{\text{Alınan Hacim (mL)} * \text{Cevher Ağırlığı (mg)}} * 100$$

Sülfat tayini: Gravimetrik yöntemle yapılmıştır. Cevherle yapılan deneylerde çözeltideki demir Fe(OH)_3 halinde çöktürülerek ayrılmıştır. Sülfat hafif asitli ortamda BaCl_2 (% 10'luk) çözeltisi ile baryum sülfat halinde çöktürülerek sabit tartıma getirilmiş ve aşağıdaki formüllerden yararlanılarak sülfat kükürdü bulunmuştur.

$$\text{Sülfat Kükürdü} = \frac{\text{Çöken BaSO}_4 \text{ Ağırlığı} * 0,1373}{\text{Örnek Ağırlığı (mg)}} * 100$$

3.2.3. Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri

Deneylerde kullanılan parametreler ve değerleri Çizelge 3.3 'de verilmiştir. Ön deneme olarak yapılan çalışmalardaki parametreler de çizelgede gösterilmiştir.

Çalışmalarda kriter olarak çinko ve demirin çözünme kesirleri esas alınmıştır.

$$\text{Çözünme Kesri} = \frac{\text{Çözeltideki Çinko veya Demir Miktarı}}{\text{Toplam Çinko veya Demir Miktarı}}$$

Çizelge 3.3. Deneyleerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler	Değerler
Sıcaklık (°C)	60;80;110;140;150
Reaksiyon Süresi (saat)	0.25;0.50;1.0;2.0;3.0;4.0
Konsantrasyon (M)	0.2;1.0;1.5;2.0;2.5;3.0;4.0
Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	5/200;2/200;10/200;3/200
Tane Boyutu (mikron)	-283+154 ; -154+77 ; -77
Karıştırma Hızı (s ⁻¹)	500;700
Basınç (bar)	8;12;13;15;17

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

Sfalerit cevherinin seyreltik H₂SO₄'teki çözünürlüğünün, basınçlı liç işlemi sonucuo optimum şartların tespiti için; reaksiyon sıcaklığı (80,110,140 °C) ; reaksiyon süresi (1,2,3 saat) ; konsantrasyon (1,2,3 M) ; katı/sıvı oranı (1/5- 1/7,5 – 1/10 g.mL⁻¹) parametre seviyelerinde çalışılmıştır. Optimizasyon çalışmaları için belirlenen parametre sayısı 4 ve her bir parametreyi için de 3 farklı seviyenin incelenmesi düşünüldüğünden L₉ (3⁴) Taguchi fraksiyonel deney tasarım planı bilgisayar yardımıyla bulunmuştur.

Burada X_{ij}: Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri, n: i seviyesindeki deney sayısı , i: parametre sayısı ve j : i seviyesindeki deney numarasıdır. Deney tasarım planı Çizelge 4.1'de ; deney sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Deney tasarım planına göre deneyler yapılmış ve sonuçlar hesaplanmıştır. Her bir deney farklı zamanlarda üçer kez tekrarlanmıştır.

Çizelge 4.1. L₉ (3⁴) ortogonal deney tasarım planı

	C1	C2	C3	C4
Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı	Reaksiyon Süresi	Konsantrasyon	Katı/Sıvı Oranı
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Çizelge 4.2. L₉ (3⁴) Ortogonal deney tasarımı parametre seviyeleri ve deney sonuçları

Deney No	C1	C2	C3	C4	%Zn	
	Reaksiyon Sıcaklığı (C)	Reaksiyon Süresi (Saat)	Konsantrasyon (M)	Katı/Sıvı Oranı (g.mL ⁻¹)	1.Seri	2.Seri
1	80	1	1	1 / 5	25.01	24.99
2	80	2	2	1 / 7.5	33.51	32.89
3	80	3	3	1 / 10	90.82	90.75
4	110	1	2	1 / 10	36.43	36.24
5	110	2	3	1 / 5	71.82	70.25
6	110	3	1	1 / 7.5	35.25	35.30
7	140	1	3	1 / 7.5	87.92	86.99
8	140	2	1	1 / 10	23.09	22.01
9	140	3	2	1 / 5	61.31	60.86

4.1.Deney şartları ve sonuçları

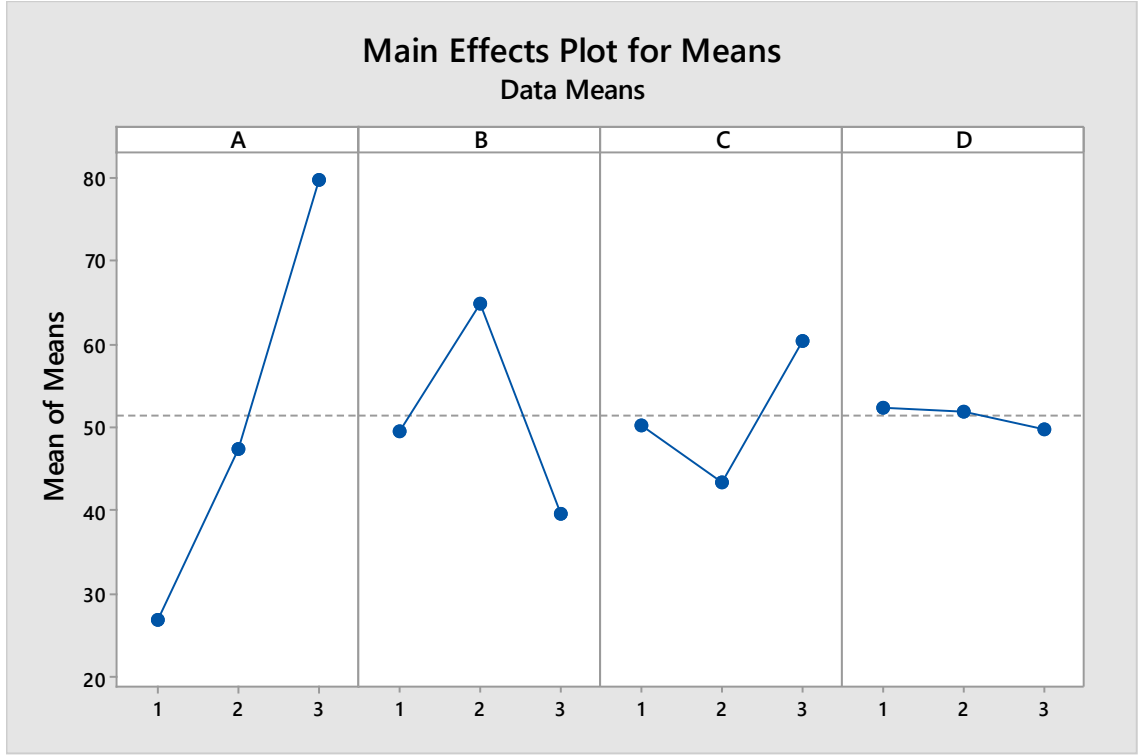
Deney sonuçlarına göre hesaplanan A (reaksiyon süresi), B (asit konsantrasyonu), C (sıcaklık), D(katı/sıvı oranı) ortalama marjinal değerleri Çizelge 4.3.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Sfaleritteki çinko için ortalama marjinal değerleri

Basamak	A	B	C	D
1	49.66	49.60	27.61	52.38
2	47.55	42.26	43.54	51.98
3	57.03	62.38	83.09	49.89
Delta	9.48	20.12	55.48	2.48
Rank	3	2	1	4

Şekil 4.1.'de ise parametrelerin optimizasyon üzerindeki etkileri gösterilmiştir. Bu şekilde A (reaksiyon süresi)'nin artışının çözünmeyi artan yönde etkilediği; B (asit

konsantrasyonu) ve C (reaksiyon sıcaklığı)'nın da çözünmeyi artan yönde etkileği fakat diğer parametrelerin de çözünmede etkin olduğu ve D (tane boyutu) 'nin artışı ile çözünmenin azaldığı görülmektedir.



- A:** Reaksiyon süresi
B: Asit konsantrasyonu
C: Sıcaklık
D: Katı/sıvı oranı

Şekil 4.1.Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerine etkileri

Çizelge 4.4. Varyans analiz tablosu

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F Değeri	P Değeri
A	2	142.82	71.41	*	2.52
B	2	649.27	324.64	*	11.49
C	2	4850.17	2425.08	*	85.81
D	2	9.94	4.97	*	0.17
HATA	0	*	*		
TOPLAM	8	5652.20			

*Değerleri hata değeri sıfır (0) olduğu için hesaplanamamıştır.

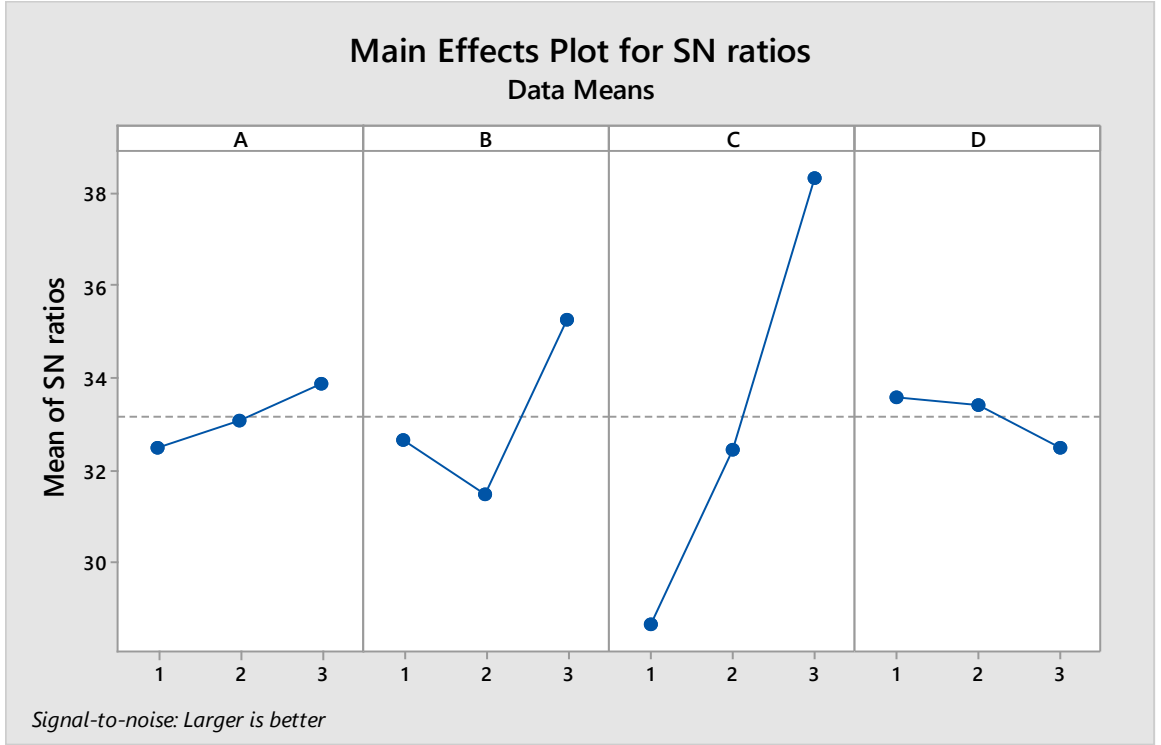
Çizelge 4.4. 'ten de görüldüğü gibi; hatanın varyansı sıfır çıkmaktadır. Bu yüzden parametrelerin etkinliğini gösteren F değeri hesaplanamamaktadır. Dolayısıyla yüzde katkısı düşük olan parametrenin kareler toplamı ve kareler ortalaması hatanın ortalamalarına eklenir. Çizelge 4.5. elde edilir.

Çizelge 4.5. Pool edildikten sonra varyans analiz tablosu

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F Değeri	P Değeri
A	2	142.82	71.41	14.3682	2.52
B	2	649.27	324.64	65.3199	11.49
C	2	4850.17	2425.08	487.9437	85.81
D	2	Pooled			
Hata	0	9.94	4.97		
Toplam	8	5652.20			

4.2. Parametre seviyelerinin belirlenmesi

Sfaleritteki çinko için çözünmeyi maksimum yapan parametre seviyelerinin belirlenmesinde, daha büyük daha iyi olan eşitlik kullanılarak SN_L performans istatistiği değerlerinden faydalanılmıştır. Bu amaçla, her bir deney için çözünme yüzdeleri kullanılarak SN_L değerleri bulunmuş ve bu SN_L değerleri yardımıyla parametre seviyeleri için SN_{LM} marjinal ortalama performans değerleri hesaplanmıştır. Bunlardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'de verilmiş ve Şekil 4.2'de grafik edilmiştir. Grafikteki maksimum değerler o parametrenin maksimum değerini gösterir.



- A:** Reaksiyon süresi
- B:** Asit konsantrasyonu
- C:** Sıcaklık
- D:** Katı/sıvı oranı

Şekil 4.2. Parametre seviyelerine göre sfaleritteki çinko için SN_L değerleri

Çizelge 4.6.Sfaleritteki çinko için SN_L değerleri

Basamak	A	B	C	D
1	32.51	32.67	28.65	33.57
2	33.06	31.50	32.45	33.40
3	33.87	35.28	38.34	32.47
Delta	1.36	3.77	9.69	1.09
Rank	3	2	1	4

Buna göre parametrelerin etkinlik sırası ve en yüksek değerleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.6.'da görüldüğü üzere parametrelerin etkinlik sırası: C (reaksiyon sıcaklığı; B (asit konsantrasyonu); A (reaksiyon süresi); D (katı/sıvı oranı) şeklindedir.

Performans istatistiği ile ilgili veriler incelendiğinde ortalama performans istatistiğini maksimum yapan parametre seviyelerinin A3,B3,C3,D1 olduğu görülmüştür.Burada optimum şartlar A3 (reaksiyon süresinin 3. seviyesi), B3 (asit konsantrasyonunun 3. seviyesi), C3 (reaksiyon sıcaklığının 3. seviyesi),D1 (katı/sıvı oranının 1. seviyesi) 'dir.

Tahmin edilen değer % 98.155ve standart sapma 0.46333 olarak belirlenmiştir.

Yapmış olduğumuz çalışmada Taguchi Metoduyla belirlenen optimum şartlar olan sıcaklık; 140° C,reaksiyon süresi; 3 saat, asit konsantrasyonu; 3 M ve katı /sıvı oranı 20 mg.L⁻¹ ileen ideal şartlar oluşturulduktan sonra, bu şartları teyit edebilmek adına son bir deney daha yapılmıştır. Cevher çözünmesi %95.58 olarak bulunmuştur.

4.2.1. Sıcaklığın çözünürlüğe etkisi

Saf ZnS'nin çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için 80,110,140°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda sıcaklık arttıkça çözünmenin da arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi ise sıcaklık artışı ile parçacıkların kinetik enerjisinin artması, dolayısıyla taneciklerin birbiriyle çarpışma hızlarının artmasıyla beraber çözücü ile temasın da artmasıdır.

4.2.2. Tane boyutunun çözünlüğe etkisi

Saf ZnS 'nin çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisini incelemek için -77,-154+77 ve -283+154 μm 'lik fraksiyonlarla reaksiyon süresine karşı deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda partikül boyutu küçüldükçe çözünmenin arttığı gözlenmiştir. Partikül boyutunun küçülmesi ile toplam yüzey alanı arttığından çözücü başına düşen birim çözünme yüzeyi de artmaktadır. Çözünme yüzeyi artışıyla çözelti daha çok tane ile etkileşime girdiğinden çözünmeyi de arttırmaktadır.

4.2.3. Karıştırma hızının çözünlüğe etkisi

Saf ZnS'nin çözünmesi üzerine karıştırma hızının artırılmasıyla kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle çalışmalarımızda karıştırma hızı alt değer olan 500 s^{-1} kullanılmıştır.

4.2.4. Katı/Sıvı oranının çözünlüğe etkisi

ZnS'nin çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisini incelemek için 1/5, 1/7,5 ve 1/10 g.mL^{-1} 'de diğer parametreler sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Katı/sıvı oranının azalması, katının birim kütlesi başına düşen çözücü miktarını artıracak, katı taneciklerin agregasyon eğilimini azaltacak, karışımın viskozitesini düşürecek ve süspansiyondaki çözücü reaktif reaksiyon merkezlerine difüzyonunu hızlandırıcı etki yapacaktır. Bu nedenlerden dolayı azalan katı/sıvı oranı ZnS çözünmesinde pozitif etki yapmıştır.

4.2.5. Reaksiyon süresinin çözünlüğe etkisi

Katı ve çözücü arasındaki temas süresinin artırılması çözünlüğü arttıracığından reaksiyon süresinin artışı ZnS çözünmesinde pozitif etki yapmıştır. Sürenin artması ile

cevher ve çözücü arasındaki etkileşim, çözünme reaksiyonu ve çözünme ortamında kalış süresi artacağından çözünmenin süreye bağlı olarak artması doğal bir sonuçtur.

4.2.6.H₂SO₄konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi

Cevher örneğinin çözünmesi üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için 0.5,1,1.5,2, 2.5 ve 3 M değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda asit konsantrasyonu arttıkça çözünmenin yükseldiği tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise asit konsantrasyonu arttıkça cevheri çözmeye etkin olan H⁺ iyonlarının da artmasıdır. Çözücü miktarının artışı ile cevherdeki çinkonun çözünmesi artacaktır.

5.SONUÇ

Bu çalışmada Gümüşhane yöresinden temin edilen Sfalerit (ZnS) cevherinin H₂SO₄ ortamında sistemden O₂ gazı geçirilerek basınç altında çözündürülmesi işlemi incelenmiştir. Çalışmalarımızın neticesinde elde ettiğimiz sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1.Sfalerit cevherinin çözünmesi üzerinde etkili olabileceği düşünülen dört parametre belirlenmiş ve belirlenen bu parametrelerin Taguchi Metoduyla etkinlikleri tespit edilmiştir. Etkinlik sırasına göre en etkin parametre olarak sıcaklık ve onu takiben asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı/sıvı oranının etkin olduğu bulunmuştur.

2.Çalışmalar sonucunda çözündürülme sıcaklığı, çözündürülme süresi, asit konsantrasyonu arttıkça çözünmenin arttığı, tane boyutu küçüldükçe çözünmenin arttığı ,karıştırma hızının çözünmeye çok fazla etki etmediği gözlemlenmiştir.

3.Taguchi Metoduna göre belirlenen optimum parametre değerleri şu şekildedir: reaksiyon sıcaklığı; 140°C, katı/sıvı oranı; 1/10 g.mL⁻¹, H₂SO₄ konsantrasyonu; 3M ve reaksiyon süresi; 3 saat olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında sfaleritin % 95.58 'i çözündürülmüştür. Bu çözünme oranı literatürdeki diğer çalışmalara göre çok yüksek bir değerdir.

4.Yapmış olduğumuz bu çalışma ilerleyen süreçlerde sfalerit cevherinin basınç altında farklı çözücülerde çözündürülme işlemi için yapılacak olan çalışmalara bilgi, belge ve verileriyle yol gösterici olma özelliği taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Arslan, H. and Hasdemir E.2004.Direcct determination of copper with thiosemicarbazide by UV-Vis spectrophotometric method and effect of presence some other cations. G.U.Journal of Science, 17(1),49-58.
- Ata,A. And Çiftçi H., 2003.Metals recovery from multimetal sulphide concentrates (CuFe₂S-PbS-ZnS): combination of thermal process and pressure leaching.Int J. Miner,71(2003),233-246
- Ata, O.N. and Yeşilyurt M.,2002. Determination of the optimum conditions for zinc extraction from orecontaining sphalarite by HCl solution.Canadian Journal of Chemical Engineering,4(2002),753-763.
- Aydoğan, S.,2006. Distilution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acidmedium.Chemical Engineering Journal,123(2006),65-70.
- Bin,X. and Hong Z.,2011.Recovery of valuable metals from Gacun complex copper concantrate by two stage countercurrent oxygen pressure acid leaching process.Minerals Engineering,24(2011), 1082-1083.
- Bolorunduro, S.A. and Dreisinger D.B.,2003.Zinc and silver recoveries from zinc – lead-iron complex sulphides by pressure oxidation.Minerals Engineering, 16(2003),375-389.
- Dorfling, C. and Akdoğan G. , 2013. Modelling of an autoclave used for high pressure sulphuric acid/ oxygen leaching of first stage leach residue.Part 1 :Model Development.Minerals Engineering,53 (2013), 220-227
- Dorfling, C. and Akdoğan G., 2010. Determination of the relative leaching kinetics of Cu , Rh, Ru and Ir during the sulphuric acid pressure leaching of leach residue derived from Ni-Cu converter matte enriched in platinum group metals.Minerals Engineering,24(2011), 583-589.
- Feng, D. and Van D.2001. Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate system.Hydrometallurgy , 63 (2002)189-200.
- Ghosh, M.K. and Das R.P.,2002.Oxidative ammonia leaching of sphalerite part I: noncatalytic kinetics.Int. J. Miner Proces,70(2003),221-234.
- Ghosh, M.K. and Das R.P.,2002.Oxidative ammonia leaching of sphalerite part II Cu(II) catalyzed kinetics. Int. J. Miner Proces,66(2002),241-254.
- Hongsheng, X. and Wei C.,2011. Leaching of a complex sulphidic , silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure.Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,39(2011).85-96.
- Kui, L. and Chen Q.,2010.Pressure acid leaching of a Chinese laterite ore containing mainly maghemite and magnetite. Hydrometallurgy, 104 (2010), 32-34.
- Li, C. And Wei C., 2010. Kinetics of indium dissolution from sphalerite concentrate in pressure acid leaching.Hydrometallurgy,105 (2010),172-175
- Li, C. And Wei C.,2010.Oxidative pressure leaching of sphalerite concentrate with high indium and iron content in sulfuric acid medium.Hydrometallurgy, 102 (2010),91-94.
- Liang, D. and Jikun W.,2008. Difference in dissolution between germanium and zinc during the oxidative pressure leaching of sphalerite.Hydrometallurgy,95(2009),5-7.

- Liang, D. And Jikun W.,2008. Recovery of silver and zinc by acid pressure oxidative leaching of silver-bearing low-grade complex sulfide ores.Int. J. Miner Process,89(2008), 60-64.
- Önal, M.A.R. and Topkaya Y.A.,2013.Pressure acid leaching of Çaldağ lateritic nickel ore:An alternative to heap leaching. Hydrometallurgy,142 (2014),98-107.
- Perek,K.T. and Arslan F.,2003. Basınçlı liç ile lüre masif zengin bakır cevherinden metalik değerlerin kazanımı.İTÜ Dergisi,2(3),65-72.
- Rubisov, D.H. and Krowinkel J.M.,2000. Sulphuric acid pressure leaching of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends.Hydrometallurgy,58 (2000),1-11
- Sarveswara, K.R. and RayH.S.,1998. A new look at characterisation and oxidative ammonia leaching behaviour of multimetal sulphides.Minerals Engineering,11(1998) 1011-1024.
- Shanming, H.and J. Wang,2011. Pressure leaching of synthetic zinc silicate in sulfuric acid medium.Hydrometallurgy,108(2011),171-176.
- Sokic, M. D. and Markovic B.2008. Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid.Hydrometallurgy,95(2009),273-279
- Tromans, D.2000.Oxygen solubility modelling in ammoniacal leaching solutions : leaching of sulphide concentrates.Minerals Engineering,13(5),497-515.
- Tuğrul, N. and Möröydör Derun E.,2005. Palletization of pyr ash wastes for utilization in ironproduction industry.Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi ,3(2005),65-72.
- Turan,D.M. andArslanoğlu H.,2013.Yüksek basınç reaktör sisteminde kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu.SAÜ Fen Bilimleri Dergisi,17(3),447-4558.
- Turan, D.M. and Altundoğan H.S.,2013.Leaching of Chalcoptrite with Hydrogen Peroxide and Sulfuric Acid in an Autoclave System.The Minerals Metals and Metarials Society and ASM İnternational,10(2013), 58-75.
- Xie, K. andYang X.,,2006. Knetic study on pressure leachingh of high iron sphalerite concentrate.Trans,Nonferrous Met.Soc. China 17 (2007),187-194.
- Xin, W. and Srinivasakannan C.,2012. Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound. Seperation and Purification 115(2013),66-72.
- Xu H.,and Wei C., 2011. Leaching of a complex sulfidic , silicate containing zinc ore in sulfiric acid solution under oxygen pressure.Seperation and Purification Technology 85 (2012),206-212
- Vracar, R.Z. and Cerovic K.P.1996. Kinetics of oxidation of Fe (II) ions by geseous oxygen at high temperature s in an autoclave.Hydrometallurgy 44 (1997),113-124.
- Zarate, R. and Lapidus G.T.,2010. Pressure leaching of a lead –zinc-silver concantrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170 °C.Hydrometallurgy, 104(2010) 8-13.
- Zhenghui,W. and Dreisinger B.2013. The kinetics of leaching galena concentrateswith ferric methanesulfonate solution.Hydrometallurgy 142 (2014),121-130.

ÖZGEÇMİŞ

Gamze GÜVEN KAYA, 14.07.1987 Erzurum/Aşkale doğumlu olup ilköğretim ve orta öğretimini Aşkale'de yerine getirmiştir. 2001 yılında başladığı Aşkale YDA Lisesi Fen bölümünden 2005 yılında mezun olarak lise eğitimini tamamlamıştır. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliğinden 2009 yılında lisans eğitimini tamamlamıştır. 2009-2011 yıllarında Aşkale'de maden fabrikasında Laboratuvar Şefi/ Üretim Mühendisi olarak görev yapmıştır. 2012 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa başlamıştır. 2016 yılından itibaren devlet memuru olarak çalışmaktadır.