

HAKKARI-ÜZÜMLÜ ÇİNKO OKSİT  
CEVHERİNİN SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ VE  
SOLVENT EKSTRAKSİYONLA DEĞERLENDİRİLMESİ

FUNDA SERİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
2011

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAKKARİ-ÜZÜMLÜ ÇİNKO OKSİT CEVHERİNİN  
SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ VE SOLVENT EKSTRAKSİYONLA  
DEĞERLENDİRİLMESİ

FUNDA SERİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Yrd. Doç. Dr. ÖZLEM KAYA

SİVAS  
2011

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafında Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Meftuni YEKELER	_____
ye	Yrd. Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ	_____
ye (Danışman)	Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA	_____

#### ONAY

Bu tez çalışması, ..../.... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Mustafa DEğİRMENCİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 7 sayılı toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır

## ÖZET

### HAKKARİ-ÜZÜMLÜ OKSİTLİ ÇİNKO CEVHERİNİN SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ VE SOLVENT EKSTRAKSİYONLA DEĞERLENDİRİLMESİ

Funda SERİN

Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA

2011, 93 sayfa

Bu çalışmada Hakkari-Üzümlü yöresi oksitli çinko cevherinden, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile elde edilen çinko çözeltilerinden solvent ekstraksiyon ile çinkonun yanında, alüminyum, kadmiyum, bakır, mangan, nikel, arsenik ve kurşunun DEHPA ve CYANEX-272 organiklerini kullanarak seçimli olarak kazanılması araştırılmıştır.

Öncelikle Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevherinin kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir. Sülfürik asit liçi araştırmalarında; liç karıştırma hızı, liç süresi, liç asit derişimi, liç sıcaklığı, cevher tane iriliği ve katı/sıvı (cevher / çözelti) oranı parametreleri incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullar sonucunda, %94.02 Zn, %2.80 Fe, %98.93 Ca, %94.40 Cd, %46.62 Ni, %24.43 As ve %55.29 Al çözündürme verimlerine ulaşılmıştır.

Liç çözeltilisinde bulunan Fe, Zn, Al, Ca, Cu, Mn, As, Ni ve Cd metallerinin DEHPA ve CYANEX-272 organikleriyle denge pH'sına bağlı olarak yükleme izotermi araştırılmıştır. Yükleme izotermi incelenmesi sonucunda çözeltide bulunan demirin uzaklaştırılması anlaşılmıştır. Liç çözeltilisinden demirin uzaklaştırılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Demir uzaklaştırma sonrası liç çözeltilisine solvent ekstraksiyon araştırmaları yapılarak akım şeması geliştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** çinko cevheri, liçing, solvent ekstraksiyon, DEHPA, CYANEX-272.

## ABSTRACT

### EVALUATION OF HAKKARI-UZUMLU OXIDIZED ZINC ORE BY SULPHURIC ACID LEACHING AND SOLVENT EXTRACTION

Funda SERİN

Master of Science Thesis, Cumhuriyet University

Graduate School, Mining Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Özlem KAYA

2011, 93 pages.

In this study, solvent extraction of zinc as well as zinc  $H_2SO_4$  solutions obtained by leaching with solvent extraction of zinc, as well as aluminium, cadmium, copper, manganese, nickel, arsenic and lead using DEHPA and CYANEX-272 from leaching solution of a zinc oxide ore from Hakkari-Üzümlü region were investigated.

First, chemical and mineralogical properties of the ore were determined. During  $H_2SO_4$  leaching studies the effects of stirring speed, leaching time, acid concentration, temperature, particle size and solid / liquid ratio were investigated. Leaching recoveries of 94.02% Zn, 2.80% Fe, 98.93% Ca, 94.40% Cd, 46.62% Ni, 24.43% As and 55.29% Al were obtained at determined optimum conditions.

Then, leaching isotherms were investigated depending on equilibrium pH of Fe, Zn, Al, Ca, Cu, Mn, As, Ni, Cd metals with DEHPA and CYANEX-272 organics. Since it was necessary from these isotherms, removal of iron present in the solution were performed. After iron removal, investigations for solvent extraction were carried out and flowsheets were developed.

**Key words:** zinc ore, leaching, solvent extraction, DEHPA, CYANEX-272.

## TEŞEKKÜR

Danışmanım, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA'ya tezim boyunca ve üniversite öğrenim süresince yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU'na müteşekkirim.

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan ve emeğini hiç esirgemeyen Uzman İbrahim KULAKSIZ ile jeolojik analizlerin yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Hüseyin YALÇIN, Prof. Dr. Ömer BOZKAYA ve Doç. Dr. Gülcan BOZKAYA'ya teşekkür ederim.

Her konuda sabırla yanımda olan ve beni bir an olsun yalnız bırakmayan aileme ve arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Diğer taraftan bu çalışmalar sırasında beni burs ile desteklemiş olan TÜBİTAK'a (109M112 nolu proje kapsamında) teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. ÇİNKo HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	3
2.1 Çinko .....	3
2.2 Çinko Rezervleri .....	6
2.2.1 Türkiye’deki Mevcut Durum.....	6
2.2.2 Dünya’daki Mevcut Durum.....	7
2.3 Dünya’da Yıllık Çinko Üretimi .....	8
2.4 Çinko Hammaddeleri ve Önemi.....	8
2.5 Cevherlerden Çinko Üretimi .....	9
2.5.1 Pirometalurjik Proseslerle Çinko Üretimi Adımları.....	13
2.5.1.1 Kavurma .....	13
2.5.1.2 Ergitme .....	14
2.5.1.3 Rafinasyon .....	14
2.5.2 Hidrometalurjik Proseslerle Çinko Üretimi Adımları .....	14
2.5.2.1 Kavurma .....	15
2.5.2.2 Liçing.....	15
2.5.2.3 Elektroliz .....	15
2.6 Hidrometalurjik Yöntemler .....	17
2.6.1 Sülfürik Asit Liçi .....	17
2.6.2 Klor Esaslı Prosesler.....	18
2.6.3 Amonyakla Liç Prosesleri .....	19
2.6.4 Kostik Soda Liç Prosesi.....	20
2.7 Solvent Ekstraksiyon.....	20
2.7.1 Yükleme ve Sıyırma Mekanizmaları.....	21
2.7.2 Değerlendirme ve Uygulama.....	21
2.7.2.1 Dağılım ve sıyırma katsayısı .....	21
2.7.2.2 Ayırma katsayısı .....	22
2.7.2.3 Faz oranı .....	22



2.7.2.4	Yükleme veriminin hesaplanması (%E).....	23
2.7.2.5	Denge pH'ı .....	23
2.7.3	Mc CABE-THILE diyagramları.....	23
2.7.3.1	Yükleme adımlarının belirlenmesi .....	23
2.7.3.2	Sıyırma adımlarının belirlenmesi .....	24
2.7.4	Kullanılan organikler ve özellikleri.....	25
2.7.4.1	Solventleyici organikler.....	25
2.7.4.2	Sıvı kation değiştirici organikler .....	26
2.7.4.3	Kıskaçlayıcı organikler.....	27
2.7.5	Organik ve sıvı fazın yüklemeye etki eden özellikleri .....	27
2.7.5.1	Organik faz .....	27
2.7.5.1.1	Organik polimerizasyonu .....	27
2.7.5.1.2	Seyrelticilerin rolü .....	28
2.7.5.1.3	Organik konsantrasyonunun etkisi .....	29
2.7.5.2	Sıvı faz.....	30
2.7.5.2.1	Metal iyon konsantrasyonunun etkisi.....	30
2.7.5.2.2	Yabancı iyonların etkisi.....	31
2.7.5.2.3	pH'ın etkisi .....	32
2.7.6	Uygulamada Kullanılan Makinalar .....	33
2.7.6.1	Mikser setler .....	33
2.7.6.2	Kolonlar .....	33
2.7.7	Endüstriyel uygulamalar.....	35
2.8.	Çinko Oksit Cevherlerinin Değerlendirilmesi Kapsamında Yapılan Çalışmalar	39
2.8.1.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liçi Uygulamaları .....	39
2.8.1.1	Waelz klinkerinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi.....	39
2.8.1.2	Düşük tenörlü ZnCO <sub>3</sub> (simitsonit) cevherlerinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi.....	39
2.8.1.3	Çinko-mangan cevherlerinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi .....	40
2.8.2	SX Uygulamaları .....	41
2.8.2.1	CYANEX-272 üzerine yapılan çalışmalar .....	41
2.8.2.2	DEHPA üzerine yapılan çalışmalar .....	43
3.	MATERYAL VE METOD.....	45
3.1	Materyal .....	45
3.1.1	Numunenin Tanımı.....	45
3.1.2	Numune Hazırlama.....	46
3.1.3	Kimyasal Bileşim .....	46
3.1.4	Mineralojik Bileşim.....	47

3.2 Metod .....	48
3.2.1 Liçing Araştırmaları .....	48
3.2.2 Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları .....	48
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ .....	50
4.1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liçi Araştırmaları .....	50
4.1.1 Karıştırma Hızının Etkisi .....	50
4.2.2 Liç Süresinin Etkisi .....	51
4.2.3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişiminin Etkisi .....	53
4.2.4 Liç Sıcaklığının Etkisi .....	54
4.2.5 Tane Boyutunun Etkisi .....	55
4.2.6 Katı/Sıvı Oranının Etkisi .....	56
4.3 Optimum Liç Koşulları .....	57
4.4 Sülfürik Asit Liç Araştırmalarının Değerlendirilmesi .....	58
4.5 Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları .....	59
4.5.1 Yükleme Eğrilerinin Belirlenmesi .....	59
4.6 Solvent Ekstraksiyon İçin Çözelti Üretimi .....	61
4.7 Liç Çözeltisinden Demir İyonlarının Uzaklaştırılması Araştırmaları .....	62
4.7.1 NaOH Kullanılarak Demir İyonlarının Uzaklaştırılması .....	62
4.7.2 NaOH ve Ca(OH) <sub>2</sub> Kullanılarak Demir İyonlarını Uzaklaştırmada Sıcaklığın Etkisi .....	64
4.8 Liç Çözeltilerinden Demir İyonlarını Uzaklaştırarak Çözelti Üretimi .....	66
4.9 Liç Çözeltisinden Elementlerin Organik Faza Yüklenmesi ve Sıyırılması .....	66
4.9.1 Yükleme Aşamalarının Belirlenmesi .....	67
4.9.1.1 DEHPA'ya yükleme .....	67
4.9.1.2 CYANEX-272'ye yükleme .....	70
4.10 Kademeli Yükleme .....	74
4.10.1 DEHPA'ya Yükleme .....	74
4.10.2 CYANEX-272'ye Yükleme .....	75
4.11 Sıyırma İşleminde Asit Derişiminin Belirlenmesi .....	76
4.11.1 DEHPA'dan Sıyırma .....	76
4.11.2 CYANEX-272'den Sıyırma .....	77
4.12 Sıyırma Aşamalarının Belirlenmesi .....	78
4.12.1 DEHPA'dan Sıyırma .....	78
4.12.2 CYANEX-272'den Sıyırma .....	79
4.13 Kademeli Sıyırma .....	81
4.13.1 DEHPA'dan Sıyırma .....	81
4.13.2 CYANEX-272'den Sıyırma .....	81

5. AKIM ŞEMASI GELİŞTİRME .....	83
5.1 CYANEX-272'ye Zn, Al ve Mn'nin Y¼klenmesi .....	83
5.1.1 Çinkonun CYANEX-272'ye Y¼klenmesi .....	83
5.1.2 Al¼minyumun CYANEX 272'ye Y¼klenmesi.....	84
5.1.3 Manganın CYANEX 272'ye Y¼klenmesi.....	84
5.1.4 ¼nerilen Akım Şeması .....	84
5.2 DEHPA'ya Zn, Al, Mn'nin Y¼klenmesi.....	85
5.2.1 Çinkonun DEHPA'ya Y¼klenmesi.....	85
5.2.2 Manganın DEHPA'ya Y¼klenmesi .....	86
5.2.3 ¼nerilen Akım Şeması .....	86
6. SONUÇLAR VE ¼NERİLER.....	88
KAYNAKLAR .....	90
¼ZGEMİŐ .....	92

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerle çinko üretim akım şeması (Akdağ, 1992). .....	12
Şekil 2.2 Hidrometalurjik prosesle çinko üretimi akım şeması (Akdağ, 1992).....	13
Şekil 2.3 Yükleme için Mc CABE-THILE Diyagramı (Ritcey ve Ashbrook, 1979). ....	24
Şekil 2.4 Sıyırma işlemi için Mc Cabe-Thiele diyagramı (Ritcey ve Ashbrook, 1979). 25	
Şekil 2.5 Tributyl-fosfat (TBP)' ın kimyasal formülü (Çokgör, 1991). .....	26
Şekil 2.6 Methylisobutyl Ketone kimyasal formülü (Çokgör, 1991). .....	26
Şekil 2.7 D2EHPA (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü (Çokgör, 1991). .....	27
Şekil 2.8 Lix 63 kimyasal formülü (R = C7H15) (Çokgör, 1991).....	27
Şekil 2.9 Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asitin organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurması (Habashi, 1991). .....	28
Şekil 2.10 Uralin nitratın kerosen ile seyreltilmiş TBP ile yüklenmesi (Habashi, 1991). .....	30
Şekil 2.11 Uranil nitratın etil etherle kullanılan salting-out ajanlarla yüklenmesi (Habashi, 1991).....	31
Şekil 2.12 0.50 M sülfat çözeltisi ve kerosen ile seyreltilmiş 0.10 M D2EHPA'ya yükleme (Habashi, 1991). .....	32
Şekil 2.13 Mikser – Setler (Ritcey ve Ashbrook, 1979). .....	33
Şekil 2.14. Kolonlar (Habashi, 1993). .....	34
Şekil 2.15 Dönen Disk Kolonu (Habashi, 1993). .....	34
Şekil 2.16 Espindosa çinko prosesi (Ritcey ve Ashbrook, 1979). .....	35
Şekil 2.17 MIM'de sülfürlü konsantrelerden çinko üretimi pilot tesis akım şeması (Canbazoglu ve Kul, 2007). .....	36
Şekil 2.18 Skorpion'da silikathı cevherlerden çinko üretimi akım şeması (Canbazoglu ve Kul, 2007). .....	37
Şekil 2.19 Met-Mex Penoles'ta fırın baca tozlarından çinko üretimi akım şeması (Canbazoglu ve Kul, 2007). .....	38
Şekil 2.20 Bakır sülfat çözeltisinden bakır, kobalt ve çinkonun solvent ekstraksiyonla kazanılması (Kongolo ve ark., 2003). .....	43
Şekil 3.1 (-2.8 mm) Kırıcı çıkışı % KEA eğrisi.....	45
Şekil 3.2 Hakkari oksitli çinko cevherinin farklı sürelerde öğütülmüş ürünlerin % KEA eğrileri. ....	46
Şekil 3.3 Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevher numunesinin XRD analizi. ....	47
Şekil 3.4 Deneylede kullanılan liç deney düzeneği. ....	48
Şekil 3.5 Solvent ekstraksiyon yükleme ve sıyırma deney karıştırma düzeneği. ....	49
Şekil 3.6 Solvent ekstraksiyon organik ve sulu faz ayırma düzeneği. ....	49
Şekil 4.1 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Karıştırma hızının etkisi. ....	51

Şekil 4.2 Hakkari oksitli çinko cevherinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Liç süresinin etkisi. ....	52
Şekil 4.3 Hakkari oksitli çinko cevherinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Asit derişiminin etkisi. ....	53
Şekil 4.4 Hakkari oksitli çinko cevherinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Liç sıcaklığının etkisi. ....	54
Şekil 4.5 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Tane boyutunun etkisi.....	56
Şekil 4.6 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Katı/sıvı oranının etkisi.....	57
Şekil 4.7 Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevheri optimum koşullarda liç sonucu XRD analizi.....	59
Şekil 4.8 DEHPA ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu.....	60
Şekil 4.9 CYANEX-272 ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu. ....	60
Şekil 4.10 Hakkari oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi. ....	63
Şekil 4.11 Hakkari oksitli çinko cevheri NaOH kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi. ....	65
Şekil 4.12 Hakkari oksitli çinko cevheri Ca(OH) <sub>2</sub> kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi. ....	65
Şekil 4.13 DEHPA ile çinko yükleme: Mc Cabe-Thiele diyagramı. ....	68
Şekil 4.14 S/O oranının değişimiyle çinkonun % yükleme değişimi. ....	69
Şekil 4.15 S/O oranının artışıyla DZn değişimi.....	70
Şekil 4.16 CYANEX-272 ile çinko yükleme: Mc Cabe-Thiele diyagramı. ....	72
Şekil 4.17 S/O oranının değişimiyle çinkonun % yükleme değişimi. ....	72
Şekil 4.18 S/O oranının artışıyla DZn değişimi.....	73
Şekil 4.19 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırma asit derişiminin etkisi. ....	77
Şekil 4.20 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırma asit derişiminin etkisi. ....	78
Şekil 4.21 O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi.....	79
Şekil 4.22 O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi.....	80
Şekil 5.1 CYANEX-272 için önerilen akım şeması. ....	85
Şekil 5.2 DEHPA için önerilen akım şeması. ....	87

## TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 2.1 Türkiye Kurşun-Çinko Rezervlerinin Dünya'daki Yeri (Cengiç, 2007).....	7
Tablo 2.2 Çinko Rezerv ve Baz Rezervleri Bakımından Önemli Bazı Ülkeler (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara, 2007). ....	8
Tablo 2.3 Kıtalara Göre 1995-1998 yılları arası çinko cevher ve metali üretimi (Cengiç, 2007). ....	8
Tablo 2.4 Çinko mineralleri (DPT, 2001).....	10
Tablo 2.5 Çinko mineralleri (DPT, 2001).....	11
Tablo 2.6 Çinko elektrolizinde, elektroliz çözeltilerinde ve katot çinkoda sınırlamalar (Canbazoğlu ve Kul, 2007). ....	16
Tablo 2.7 Uranyum sülfatlı ortamda DEHPA ile yüklenmesinde ilave edilen seyrelticilerin etkisi (Habashi, 1991) .....	29
Tablo 2.8 Uranil nitratın 2M HNO <sub>3</sub> ve hacimce % 40'lık gaz yağı seyreltilmiş TBP ile dağılım katsayısı (Habashi, 1991). ....	31
Tablo 3.1 Numunenin kırıcı çıkışı (-2.8 mm) KEA analizi sonuçları. ....	45
Tablo 3.2 Hakkari oksitli çinko cevherinin değişik sürelerde öğütme % KEA sonuçları.....	46
Tablo 3.3 Hakkari oksitli çinko numunenin kimyasal bileşimi. ....	47
Tablo 4.1 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Karıştırma hızının etkisi. ....	50
Tablo 4.2 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Liç süresinin etkisi.....	52
Tablo 4.3 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişiminin etkisi. ....	53
Tablo 4.4 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Liç sıcaklığının etkisi. ....	54
Tablo 4.5 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Tane boyutunun etkisi.....	55
Tablo 4.6 Hakkari oksitli çinko cevheri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi: Katı/sıvı oranının etkisi. ....	56
Tablo 4.7 Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevheri: Optimum koşullarda çözünme verimleri ve muhtemel çözelti bileşimi. ....	58
Tablo 4.8 Çinko elektrolizinde, elektroliz çözeltilerinde ve katot çinko da sınırlamalar (Canbazoğlu ve Kul, 2008). ....	61
Tablo 4.9 Hakkari oksitli çinko cevheri optimum koşullarda çözelti üretimi. ....	62
Tablo 4.10 Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltisi element içerikleri. ....	62
Tablo 4.11 Hakkari oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak demir ve çinko iyonlarının çökmesi. ....	63
Tablo 4.12 Hakkari oksitli çinko cevheri NaOH kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi. ....	64

Tablo 4.13 Hakkari oksitli çinko cevheri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi. ....	65
Tablo 4.14 Hakkari oksitli çinko cevheri demir çöktürme koşulları. ....	66
Tablo 4.15 Hakkari oksitli çinko cevheri demir çöktürme sonrası çözelti element içerikleri. ....	66
Tablo 4.16 DEHPA'ya Zn ve diğer elementlerin yüklemesi: yükleme kapasitesi ve yükleme adımının belirlenmesi. ....	67
Tablo 4.17 S/O değişimi ile metaller için dağılım katsayılarının değişimi. ....	69
Tablo 4.18 S/O değişimi ile ayırma katsayılarındaki değişim. ....	70
Tablo 4.19 CYANEX-272'ye Zn ve diğer elementlerin yüklemesi: yükleme kapasitesi ve yükleme adımının belirlenmesi. ....	71
Tablo 4.20 S/O değişimi ile metaller için dağılım katsayılarının değişimi. ....	73
Tablo 4.21 S/O değişimi ile ayırma katsayılarındaki değişim. ....	74
Tablo 4.22 Hakkari oksitli çinko cevheri DEHPA'ya elementlerin kademeli yüklenmesi. ....	75
Tablo 4.23 Hakkari oksitli çinko cevheri CYANEX-272'ye elementlerin kademeli yüklenmesi. ....	75
Tablo 4.24 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırma asit derişiminin etkisi. ....	76
Tablo 4.25 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırma asit derişiminin etkisi. ....	77
Tablo 4.26 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü DEHPA'dan elementlerin sıyırılması. .	78
Tablo 4.27 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü CYANEX-272'dan elementlerin sıyırılması. ....	80
Tablo 4.28 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü DEHPA'nın kademeli sıyırılması. ....	81
Tablo 4.29 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü CYANEX-272'nin kademeli sıyırılması. ....	82
Tablo 5.1 CYANEX-272'ye çinko yükleme. ....	83
Tablo 5.2 CYANEX-272'ye çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi. ....	83
Tablo 5.3 CYANEX-272'ye çinko yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi. ..	83
Tablo 5.4 CYANEX-272'ye alüminyum yükleme. ....	84
Tablo 5.5 CYANEX-272'ye mangan yükleme. ....	84
Tablo 5.6 DEHPA'ya çinko yükleme. ....	86
Tablo 5.7 DEHPA'ya çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi. ....	86
Tablo 5.8 DEHPA'ya çinko yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi. ....	86
Tablo 5.9 DEHPA'ya mangan yükleme. ....	86

## 1. GİRİŞ

Günümüzde çinko; alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride temel girdisi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan vardır: Galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarıdır. Galvanizleme çinkonun miktar olarak en çok kullanıldığı alandır (Dedemli, 2008).

Çinko kullanımı günümüzde hayatımızın birçok alanına girmiş ve günlük yaşamımızda vazgeçilmez bir hal almıştır. Ancak üretimde oluşan atıklar göz ardı edilmemeli, insana ve çevreye saygılı bir üretim yapılması amaçlanmalıdır (Cengiç, 2007).

Dünyada zengin cevher rezervlerinin azalması karşısında zengin olmayan ve flotasyona elverişli olmayan cevherleri işlenmesi zorunlu hale gelmiştir. Pirometalurjik işlem kademelerinde, maliyetin artması nedeniyle hidrometalurjik metodlar denenmekte ve giderek uygulama alanları genişlemektedir. Hidrometalurji alanında en başarılı atılım, metal değerlerini kazanmak üzere solvent ekstraksiyon metodunu liç çözeltilerine uygulanması olmuştur (Dedemli, 2008).

Genel olarak metal içeren cevherler, tek kademede ve ekonomik olarak metal kazanımına uygun fiziksel ve kimyasal yapıya sahip değildir. Oksit, sülfür, karbonat, silikat, sülfat veya bunlardan bir kaçının bileşimi olan metalin bağlı olduğu mineraller şeklinde olup; metalin saf olarak üretilebilmesi için hem bu bileşiklerinden, hem de yan kayaçlarından kurtarılması gerekmektedir. İlk olarak fiziksel ve/veya kimyasal yönden uygulanacak yönteme ve kullanılan ekipmana uygun hale getirilmesi gerekebilir. Fiziksel hazırlamada ya tane boyutunu değiştiren işlemler veya tenörü arttırıcı bir konsantrasyon söz konusudur. Kimyasal hazırlama da ise, metal mineralin daha sonra uygulanacak yükleme işlemini kolaylaştıracak bir bileşiğe dönüşmesi veya zararlı safsızlıklardan sıyrılması sağlanmaktadır. Bu amaçla sülfürlerin oksitlere, sülfatlara ve klorürlere; oksitlerin sülfat ve klorürlere; karbonatların ise oksitlere dönüştürülmesini sağlayan termik parçalama veya kavurma işlemleri uygulanmaktadır (Turan, 2002).

Hidrometalurjik yöntemler ile üretilen çözeltilerden metallerin geri kazanılabilmesi için çözeltideki metal konsantrasyonun belli bir derişimde olması gerekmektedir. Ayrıca elektro kazanım yönteminde çözeltideki metal



konsantrasyonunun mümkün olduğunca saf olması istenir. Çünkü çözeltiliye verilecek voltaj, metal konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Eğer metal konsantrasyonu yeterince saf olmazsa hem saf bir metal kazanımı yapmak zorlaşır hem de kullanılan enerjiyi artırmaktadır. Dolayısıyla, elektroliz maliyetini artmasına sebep olur. Bu sebeplerden dolayı solvent ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon yöntemi ile seçimli olarak kompleks çözeltilerdeki temel iyonların çözeltiliye alınması mümkündür ve işlemi takip eden elektro kazanım ile metal iyonları katodik olarak en az enerji tüketimi ile kazanılmaktadır.

Hakkari-Üzümlü çinko cevherinin sülfürik asit liçi ve solvent ekstraksiyon işlemi araştırılmış ve liç edilmiş cevherin içindeki değerli metallerin çöktürme yöntemlerinden biri olan elektroliz işlemine geçmeden önce selektif olarak kazanılması çalışmaları yapılmıştır.

## 2. ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.1 Çinko

Çinko kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde alüminyum ve bakırdan sonra gelen en önemli üç metalden biridir. Bu üç metal başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko ayrıca, çinko plakaların yapımında çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayinde de kullanım alanı bulunmaktadır (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara, 2001).

Bulunuşu: Çinko, yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sıradadır. En çok kullanılan cevheri sfalerit (ZnS) olup %40-50 çinko ve yaklaşık %10 demir içerir. Çinkonun ayrıştırıldığı diğer mineraller smitsonit (çinko karbonat), hemimorfite (çinko silikat) ve franklinite ((Fe, Mn, Zn)(Fe, Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dir.

Sfalerit (çinko sülfür) minerali.

Smitsonit (çinko karbonat) minerali.

Çinko, bileşiklerinde (2<sup>+</sup>) değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Mineral asitlerinde H<sub>2</sub> çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO<sub>x</sub> çıkışı olur. Dolayısıyla çinko, özellikle toz halde çok etkili bir redükleyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratar. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazla ise de yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer. Civa ile sert bir amalgam meydana getirir. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok ağır çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanıma sahiptir.

Temel özellikleri: Atom numarası; 30, element serisi; Geçiş metalleri, grup, periyot, blok 12, 4, d, görünüş; Mavimsi açık gri, atom ağırlığı; 65.409 g/mol, elektron dizilimi; 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>, enerji seviyesi başına elektronlar; 2, 8, 18, 2.

Fiziksel Özellikleri: Maddenin hali katı, yoğunluk; 7.14 g/cm<sup>3</sup>, sıvı haldeki yoğunluğu; 6.57 g/cm<sup>3</sup>, ergime noktası; 692.68 °K, 419.53 °C, 787.15 °F, kaynama

noktası; 1180 °K, 907 °C, 1665 °F, ergime ısı; 7.32 kJ/mol, buharlaşma ısı; 123.6 kJ/mol, ısı kapasitesi; 25.390 (25 °C) J/(mol·K).

Atom özellikleri: Kristal yapısı; Hegzagonal, yükseltgenme seviyeleri (2<sup>+</sup>) Amfoter oksit, elektronegatifliği; 1.65 Pauling ölçeği, iyonlaşma enerjisi; 906.4 kJ/mol, atom yarıçapı; 135 pm, atom yarıçapı (hes.); 142 pm, kovalent yarıçapı; 131 pm, van der waals yarıçapı; 139 pm.

Diğer özellikleri: Elektrik direnci; 59.0 nΩ·m (20 °C'de), ısı iletkenlik; 116 W/(m·K), ısı genleşme; 30.2 μm/(m·K) (25 °C'de), ses hızı; 3850 m/s (25 °C'de), mohs sertliği; 2.5, brinell sertliği; 412 Mpa.

Etimolojisi, tarihçesi: Çinko, antik çağlardan beri bilinen ancak üretimi ve kullanılması tam anlaşılamadığından diğer metallerle karıştırılan bir elementtir. Metalin ilk tarifi, Strabos'un yazdığı Mysia adlı eserin Andriera adlı bölümünde "Sahte gümüş" (False silver, Yunanca: Pseudargyros) olarak yapılmıştır.

Bilinen en eski çinko parçası Dakya medeniyetine ait Transilvanya'daki Dortaş harabelerinde bulunan ve %87.52 Zn + %11.41 Pb + %1.07 Fe içeren bir idodur. M.Ö.500 yıllarına ait Comeros harabelerinde çinkodan yapılmış iki bileziğe ve M.S. 79'da yıkılan Pompei haraberinde ise çinkoyle kaplanmış bir musluğa rastlanmıştır.

M.Ö. 200 yıllarında pirinç, özellikle Romalılar tarafından iyi bilinen bir alaşımdı. Yapım tekniği ZnO içerikli hammaddenin redüksiyonu, çinko buharlarının metal bakır üzerinde kondanse edilmesi ve ergitme kademelerinden oluşuyordu. Özellikle simyacılar pirinç yapımını çok iyi biliyorlardı ve amaçları bu alaşımı bakıra, bakırı da altına dönüştürmekti.

Avrupa'da ilk kez Basilius Valentinius metalik çinkoyu tariflemeyen "Zinck" terimini kullandı. "Zinck" isminin bir metal olduğu ve bu metalin fiziksel özellikleri Paracelsus (1490-1541) tarafından yazıldı. "Doğunun Plinius'u" (Romalı tabiatçı ve yazar Goius Plinius Secundus'a (M.S. 23-M.S. 79) benzetme) olarak tanınan Kazwiui (ölümü M.S. 630) Çinlilerin çinkodan sikke ve aynalar ürettiklerini söyler. Hintliler 1000-1300 yılları arasında çinkoyu ticari boyutta üretmişlerdir. Mewar eyaletinin racalarından olan Ranu Laksh Singh'in Zawar madenlerini işlettiği (1382) bilinmektedir. Ancak bu cevher çıkarma ve izabe işlemleri feodal savaşlar nedeniyle ara sıra durmuş ve en sonunda Moğollarla yapılan Maratha savaşlarından sonra 1830'dan 1940 yılına kadar tamamen kapanmıştır.

17. ve 18. yüzyılda önemli miktarlarda külçe çinko doğudan Portekiz gemileri ile getiriliyor ve Hollandalılar tarafından dağıtılıyordu. Ürün; "Spelter", "Hint kalayı",

"Caloem" ve "Tutaney" gibi değişik isimler altında pazarlandı. 1745 yılında, doğudan gelen ve İsveç açıklarında batan bir gemiden çıkarılan külçeler %98.99 Zn, %0.765 Fe ve %0.245 Sb içeriyordu.

Üretim yöntemleri, gelişimi: 1730 yılında çinko izabe bilgisi Çin'den İngiltere'ye geldi ve 1739'da aşağıya doğru distilasyon tekniği ile ilgili ilk patent alındı. 1740-1743 yıllarında Bristol'de üretime başlandı. Üretim yılda 200 ton civarında idi. Proseste, cevher + odun kömürü karışımı sızdırmaz kil potalarda işleniyordu. Potanın dibi bir boru ile aşağıdaki toplama kabına bağlıydı. Gazdan yoğuşan olan metal bu kaba damlıyordu. 1758'de alınan bir patentten sonra sülfürlü cevherlerden izabik çinko üretimine başlandı.

1798'de Silesia - Wessola'da demir yüksek fırınında elde edilen çinkolu artıklar (Zincky Crust = Skafole) odun ısıtmalı bir cam fırınında İngiliz yöntemi ile işlendi. Yine 18. yüzyılın sonlarına doğru kurulan Corinthia çinko izabe fırınında ilk dikey retort uygulamasına başlandı. 19. yüzyılın başlarında geliştirilen "Belçika prosesi" reverber fırınında izabe ve potada yoğuşmayı kapsıyordu. 1836'da Stolberg'te Belçika ve Silesia fırınlarının kombinasyonu olan "Renisch" fırını yapıldı. Fırın dikey retortlar, tek kondansatör ve dışarıdan ısıtma ile çalışıyordu.

Sheffield'da 1805 yılında 100-150 °C'ye tavlanan çinkonun sac haline geleceği keşfedildi. İlk sac haddesi 1812'de Belçika-Liege'de, ilk çinko levha ise 1857'de Philadelphia'da yapıldı. Endüstriyel üretime 1866 yılında La Salle-Illinois'de Matthiessen ve Hegeler tarafından başlandı.

A.B.D.'de ilk üretim 1835 yılında Arsenal-Washington D.C.'dedir. Amerikan hükümeti bu tesiste Belçikalı uzmanlarca eleman yetiştirilmesini ve çinko metal ve alaşımlarının standartlaşmasını sağlamıştır. İlk ticari üretim ise Belçika prosesine göre 1850'de New Jersey'de başlamıştır. Bununla beraber 1856'da Friedensville-Pennsylvania'da Silesian prosesi ve 1860'da La Salle-Illinois'deki Belçika prosesi ile yapılan üretimler de önemli boyutlardaydı. 1850-1860 yıllarında kondensasyonun fırın üstünde pik plakalar üzerinde yapılmasını kapsayan Wetherill-American prosesi geliştirildi. 1860-1880 arasında Avrupa'da sekonder hava ısıtmalı ve gaz yakmalı fırınlar yapıldı ve ilk ısı değiştiriciler kullanıldı. Dikey mufla fırınlarındaki ilk uygulamalar 1878'de Fransa'da ve A.B.D.'de gerçekleştirildi.

Yatay retort işlemi ise ilk kez 1872'de, A.B.D.'de La Salle-Illinois'de denendi. Gaz ısıtmalı bir tünel fırında toplam 408 retort bulunuyordu. 1880'lerde sülfürlü cevherleri kavurmak ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretimi için mekanik karıştırmalı muflalı fırın (Hegeler) geliştirildi.

1881'de asidik ZnSO<sub>4</sub> çözeltilisinden katodik çinko üretimi denendi ve başarısız oldu. Kavurma-Liç-Elektroliz'le çinko üretimini amaçlayan ilk tesis 1914'den sonra gerçekleştirildi. 1895'te çinko izabesinde ilk defa doğal gaz kullanıldı. 20. yüzyılın başlangıcında flotasyon devreye girdi ve 1920'lerde sfaleritin (ZnS) selektif flotasyonu gerçekleştirildi. Birinci Dünya Savaşı çok sayıda fabrika kurulmasını teşvik etti. 1917'de sinterleyici kavurma uygulaması çinko üretimini arttırdı. 1920'den itibaren Japonya, İtalya ve Fransa'da küçük; Norveç'te Odda'da, Kanada Manitoba'da (Flin Flon) ve Almanya'da Magdeburg'ta büyük kapasiteli elektrolitik çinko tesisleri kuruldu. Dikey retort + sürekli distilasyon işlemi 1925'den sonra Almanya ve İngiltere'de uygulandı. Ancak en başarılısı A.B.D.'deki New Jersey prosesi idi.

İkinci Dünya Savaşından sonra çinko izabesinde en büyük gelişmeler kavurmada akışkan yatak ve üretimde ISP (Imperial Smelting Process 1950-1960) uygulamalarının başlamasıydı. 1960-1980 yılları arasında ise nötr liç artıklarının değerlendirilmesi konusundaki çalışmalar tamamlandı.

Günümüzün en büyük çinko cevher üreticileri Avustralya, Kanada, Çin, Peru ve ABD'dir. Avrupalı üreticiler arasında ise; Belçika'da Vieille Montagne, İrlanda'da Tara ve İsveç'te Zinkgruvan sayılabilir. Çinko metali ekstraktif metalurji yöntemleri ile elde edilir. Çinko sülfür minerali, flotasyon tekniği kullanılarak zenginleştirilir ve ardından pirometalurjik yöntemlerle kavurma işlemi uygulanarak çinko sülfürün, çinko okside kavrulması sağlanır. Çinko oksit daha sonra sülfürik asitte liç edilir ve elde edilen çözelti çinko tozu ile arındırılır. Nihayet çinko metali, bu temiz çözeltilen elektroliz yoluyla katot levhalar halinde kazanılır. Çinko katotlar ya doğrudan dökümhaneye gönderilerek ingotlar halinde dökülür ya da alüminyum ile alaşımlandırılır.

Bir diğer çinko üretim prosesi de pirometalurjik bir proses olan flaş ergitme yöntemidir, ancak bu yöntemle elde edilen çinko oksit, hidrometalurjik alternatifine göre daha düşük safiyette çinko üretimine yol açar (<http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87inko>).

## 2.2 Çinko Rezervleri

### 2.2.1 Türkiye'deki Mevcut Durum

Ülkemizde bakır-çinko-kurşun üretimi özel ve kamu sektörünce yapılmakta özellikle kamu bakır madenciliği değişik kurumlarca yürütülmektedir. Bu sektörde de gerekli rezerv geliştirme çalışmaları ile teknolojik yatırımların yapılmaması nedeniyle

işletilebilir rezervler tükenmek üzeredir. Ayrıca birçok işletme ekonomik tenörün altında çalışmaktadır.

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

Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafında saptanan Türkiye işletilen ve işletilmeyen Zn oluşumları incelendiğinde bu türdeki yatakların toplam miktarı 70 milyon ton (%2.9 Zn içerikli) civarında bulunmaktadır. Çinko rezervlerindeki en önemli yeri %35'lik bir pay ile Rize Çayeli-Madenköy almaktadır. Türkiye kurşun-çinko rezervlerinin Dünya'daki yeri Tablo 2.1'de gösterilmiştir (Cengiç, 2007).

Tablo 2.1 Türkiye Kurşun-Çinko Rezervlerinin Dünya'daki Yeri (Cengiç, 2007).

Metal	Dünya Rezervi		Türkiye Rezervi		Türkiye Payı (%)	
	Görünür	Toplam	Görünür	Toplam	Görünür	Toplam
Zn	169.000	300.000	1.274	4.956	0,8	1,7
Pb	95.000	135.000	491	958	0,5	0,7
Cd	555	975	4,5	10.7	0,8	1,1

### 2.2.2 Dünya'daki Mevcut Durum

1984 yılı dünya çinko baz rezervleri 290 milyon ton metal çinko civarındadır. 1984-1993 yılları arasında 108.7 milyon ton civarında yeni rezervler bulunmuştur. Aynı yıllar arasında 68.7 milyon ton üretim yapılmış olup, 1994 yılı çinko baz rezervleri 330 milyon ton metal çinko civarındadır. Şu anda Dünya'da bilinen çinko kaynakları 1.8 milyar ton civarında olup, ekonomik olmayan kaynaklarda dikkate alındığında bu miktar 4.4 milyar tona kadar çıkmaktadır. Tablo 2.2'de ise çinko rezerv ve baz rezervleri bakımından önemli bazı ülkeler görülmektedir (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara, 2001).

Tablo 2.2 Çinko Rezerv ve Baz Rezervleri Bakımından Önemli Bazı Ülkeler (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara, 2001).

Ülkeler	Rezervler (x1000 ton)	Baz Rezervler (x1000 ton)
A.B.D	16.000	50.000
Avustralya	17.000	65.000
Kanada	21.000	56.000
Çin	5.000	9.000
Meksika	6.000	8.000
Peru	7.000	12.000
Diğer Ülkeler	77.000	130.000
Dünya Toplamı	140.000	330.000

### 2.3 Dünya’da Yıllık Çinko Üretimi

Dünya’da mevcut çinko ocaklarının hemen hemen hepsi yeraltı işletmesi olarak çalışmaktadır. Buna neden olarak mevcut çinko yataklarının açık işletmeye elverişli derinliklerde olmayışı gösterilmektedir (Cengiç, 2007).

Tablo 2.3’de 1995-1998 yılları arasında kıtalara göre, çinko metali ve çinko cevheri üretim miktarları yer almaktadır (Cengiç, 2007).

Tablo 2.3 Kıtalara Göre 1995-1998 yılları arası çinko cevher ve metali üretimi (Cengiç, 2007).

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

### 2.4 Çinko Hammaddeleri ve Önemi

Çinko, dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir, alüminyum, ve bakırdan sonra gelir. Çinko:

- \* korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde,
- \* pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında,
- \* genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında,
- \* pillerin gövdelerinin yapımında kullanılır.

\* Çinko oksit, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır. Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunur ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler. Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur. Bebeklerin bez bağlanan bölgelerinde çok az

miktarda kullanılarak ciltte meydana gelebilecek kızarıklıklar önlenebilir. Yaşa bağı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılır.

\*Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır.

\*Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında kullanılır.

\*Çinko metil, ( $Zn(CH_3)_2$ ) pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır.

\*Çinko, pek çok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşenidir. Cildin ve kasların erken yaşlanmasını önleyen anti-oksidan özellikler taşıdığına inanılmaktadır (Akdağ, 1992).

## 2.5 Cevherlerden Çinko Üretimi

Doğada çinko içeren birçok mineral bulunmaktadır. Ancak, çinko üretimi en çok sfalerit ( $ZnS$ ), marmetit ( $(ZnFe)S$ ) ve smitzonit ( $ZnO.CO_2$ ) türü cevherlerden yapılmaktadır. Sfaleritle birlikte genellikle galen ( $PbS$ ) de bulunduğundan, flotasyon işlemleri ile bunlar önce ayrı konsantreler haline getirilmektedir. Bir çinko konsantresi ortalama %50-60 Zn tenörlüdür. Tablo 2.4 ve Tablo 2.5'de (DPT, 2001) çinko mineralleri verilmiştir.



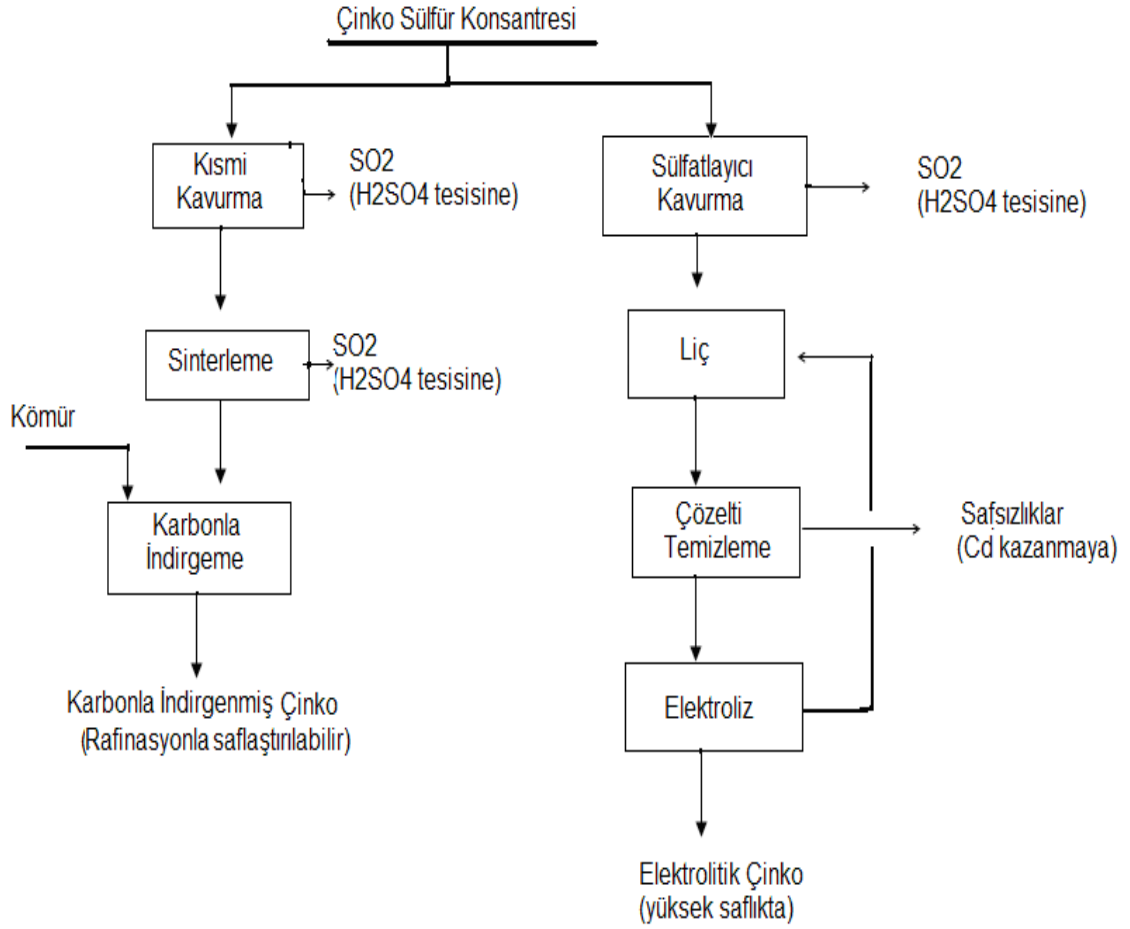
Tablo 2.4 Çinko mineralleri (DPT, 2001).

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

Tablo 2.5 Çinko mineralleri (DPT, 2001).

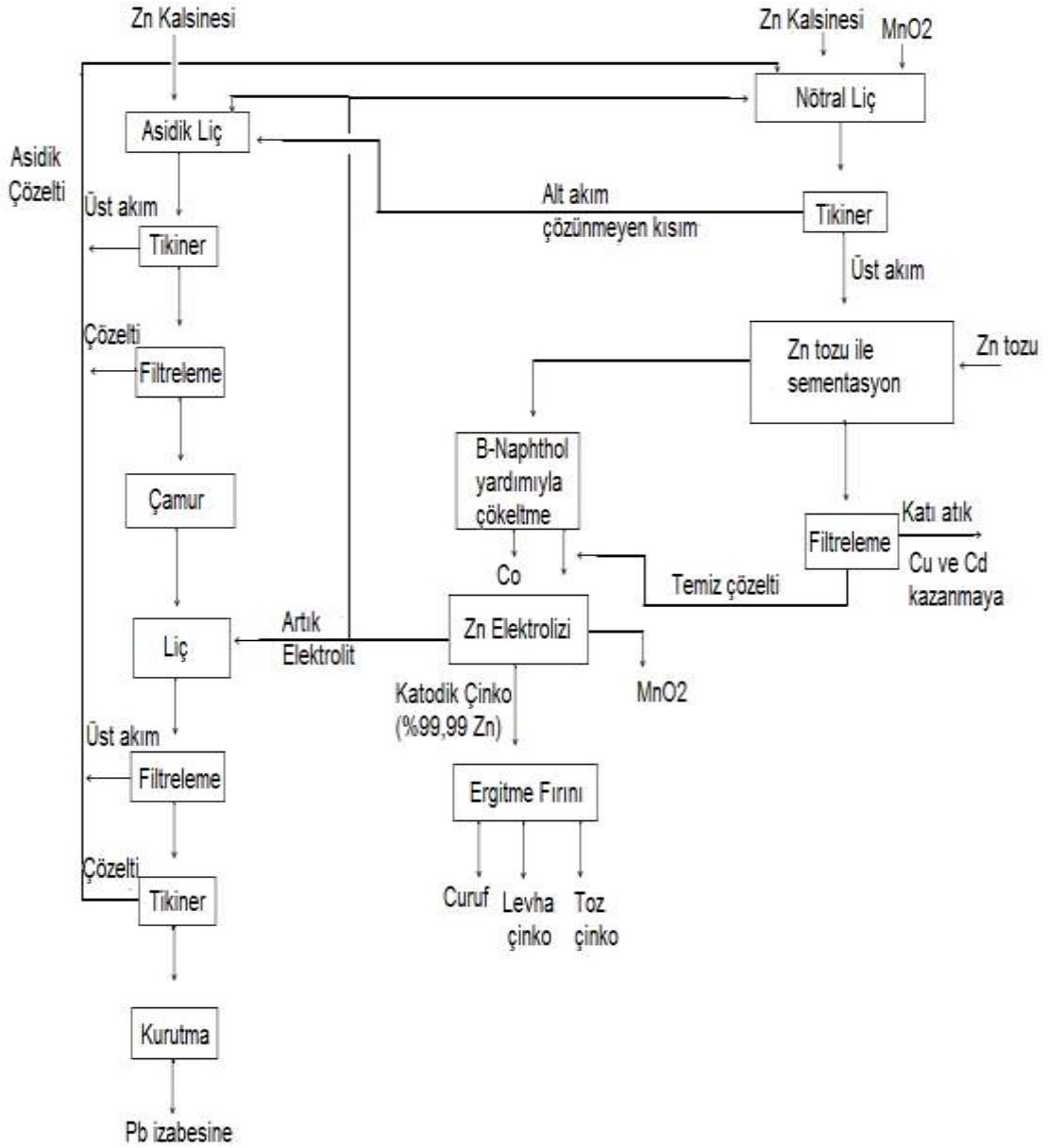
Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Ortalama Yoğunluk	Zn tenörü
Sfalerit	ZnS	4	%67
Wurtzit	(Zn, Fe)S	4	%61
Zink-Teallite	(Pb, Zn)SnS <sub>2</sub>		
Goslarit	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2	%23
Zinc-Melanterit	(Fe, Zn)SO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O		
Zinc-Copper Melanterit	(Fe, Zn)SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O		
Simitsonit	ZnCO <sub>3</sub>	4.5	%52
Hidrozinkit	ZnCO <sub>3</sub> .3Zn(OH) <sub>2</sub>	3.5	%60
Zinkokalsit	(Ca, Zn)CO <sub>3</sub> (Bir kalsit çeşiti)		
Nicholsonite	(Ca, Zn)CO <sub>3</sub> (Bir aragonit çeşiti)		
Aurichalcite	2(Zn,Cu)CO <sub>3</sub> .3(Zn, Cu) OH <sub>2</sub>		
Hemimorfit	H <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (ZnOH) <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3.4	%54
Vilemit	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .2ZnO.SiO <sub>2</sub>	4.1	%59
Zinkit	ZnO	5.5	%80
Zinkspinel	ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.3	%36
Zincdibraunie	ZnO.2MnO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O		%22
Hetaerolite	ZnO.Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	%27
Kreitonite	(Zn, Fe, Mg)O.(Al, Fe) <sub>2</sub>		
Dysluite	(Zn, Fe, Mg)O.(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Fanklinit	(Zn, Fe, Mn).(Fe, Mn <sub>2</sub> )O <sub>4</sub>		
Colusit	(Cu, Fe, Mo, Sn, Zn).4(S, As, Te, Sb)		
Zincaluminit	2ZnSO <sub>4</sub> .4Zn(OH) <sub>2</sub> .6Al(OH) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	2.3	%31
Hopeite	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	3	%43

Çinko üretimi endüstriyel çapta pirometalurjik veya hidrometalurjik proseslerle gerçekleştirilebilir. Şekil 2.1’de pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerle çinko üretim akım şemaları verilmiştir. Çinkonun pirometalurjik proseslerle üretimde sülfürlü mineralin önce kavurma veya sinterleme ile oksit yapıya dönüştürülmesi gerekir. Çinko oksit sonra retort veya düşey fırında, kömürle metalik çinkoya indirgenir. Hidrometalurjik proseslerde ise sülfür bileşimli konsantre kuvvetli sulu çözücü ortam temin edilmek suretiyle doğrudan çözeltir. Çözeltiyeye geçen çinko, her iki yöntemle de elektrolizle kazanılır.



Şekil 2.1 Pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerle çinko üretim akım şeması (Akdağ, 1992).

Çinko kalsineleri (ZnO), oksitli çinko minerallerinin yanısıra sülfürlü cevherlerinden de kavurma yöntemiyle üretilmektedir. Çinko kalsinelerinin (ZnO) liç işlemi için; sülfürik asit, sülfüroz asit, sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit kullanılmaktadır. Zinkit bir miktar kurşun, bakır ve kadmiyum oksitte içermektedir. Bu oksitlerin değerlendirilmesine örnek bir akım şeması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Hidrometalurjik prosesle çinko üretimi akım şeması (Akdağ, 1992).

### 2.5.1 Pirometalurjik Proseslerle Çinko Üretimi Adımları

Çinko üretimi sülfürlü cevherlerden pirometalurjik proseslerle yapılmaktadır. Cevher ilk olarak kavurma işlemine tabi tutularak kükürt içeriği düşürülür, daha sonra izabe işlemine tabi tutularak, izabeden elde edilen ürünü de içerdiği safsızlıklardan arındırmak amacıyla rafinasyon işlemi uygulanır ve çinko metali üretilmektedir.

#### 2.5.1.1 Kavurma

Kavurma işlemindeki amaç; pirometalurjik olarak çinko sülfür konsantrlerine uygulanan sülfür içeriğinin yükseltgeme ile %1'in altına düşürmek ve daha sonraki işlemde oluşan çinko oksiti karbon ile işleme sokup bu üründen çinko metalini

üretilebilir hale getirmektir. Kavurma işlemi sonucunda elde edilen ürüne kalsine adı verilir. Kavurma tepkimesi aşağıda verilmektedir. Bu tepkimeye göre ZnS, ZnO'e ekzotermik bir reaksiyonla yükseltgenmektedir.



#### 2.5.1.2 Ergitme

Çinko metali kalsine karbonla indirgemek suretiyle elde edilmektedir. Çinkonun kaynama sıcaklığı olan 907 °C'nin üstündeki sıcaklıkla bu işlem gerçekleştirilir. Gaz haline gelen çinko karbon ile tepkimeye girerek karbon monoksit gazı ve çinko oluşur. Aşağıda tepkimeler verilmiştir.



Tersinir bir tepkime olan ve çok çabuk gerçekleşerek çinko kaybına yol açabilen yukardaki (3) nolu tepkimedir. Bunun için uygulamada kullanılan bir karbon banyosuyla çinko yoğunlaştırıcıya girmeden önce (4) nolu tepkime gerçekleştirilerek ortamdaki karbondioksit derişimi azaltılır.

#### 2.5.1.3 Rafinasyon

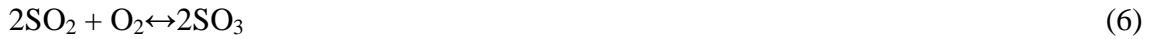
Son adım olan rafinasyon saf metal üretme işlemidir. Kurşunun, çinkonun ve kadmiyumun kaynama sıcaklıklarından yararlanılarak rafinasyon işlemi yapılır. Sırasıyla bu metallerin kaynama sıcaklıkları 1620 °C, 907 °C, 778 °C'dir. Bu ayırma işlemi için rafinasyonda iki ayrı kolon kullanılır. 1220 °C ilk kolondaki sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta çinko ve kadmiyum buhar halinde bulunurken, kurşun eriyik halde kalır. 850 °C'ye düşürülen ikinci kolondaki sıcaklıkta kadmiyum buhar fazında kalırken, çinko eriyikte kalır.

#### 2.5.2 Hidrometalurjik Proseslerle Çinko Üretimi Adımları

Hidrometalurjik proseslerle çinko cevherine uygulanan işlemler kısaca aşağıda verilmiştir. Buna göre; sülfürlü cevherler kavurma işleminden sonra, oksitli cevherler ise doğrudan liç işlemine tabi tutulmaktadır.

### 2.5.2.1 Kavurma

Çinko oksit ve çinko sülfatın sülfürik asit ile çözünebilirlikleri çok daha iyi olduğundan çinko sülfür kavurma ile çinko oksit veya çinko sülfada dönüştürülür. Kavurma, liç işleminden önce iki farklı amaçla yapılır. Birinci amaç; oksidasyon işlemi ile sülfürlerin oksit veya sülfatlara çevirmek, ikincisi ise, klorlayıcı kavurma ile kolay çözünür metal bileşiklerine dönüştürmektir. Aşağıda tepkimeler verilmiştir.



Çinko için yapılan oksidasyon işlemi;



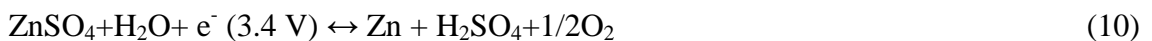
### 2.5.2.2 Liçing

İki amaç doğrultusunda liç işlemi gerçekleştirilir. Birinci amaç; kalsine içinde bulunan çinkonun yüksek verimde çözündürülmesi ve bu çözündürme işleminde kalsine içinde bulunan diğer bileşiklere oranla çinkonun selektif çözündürülmesidir.

Sülfürik asit birçok çinko oksit liç tesisinde kullanılmaktadır. Yaklaşık 700 °C’de kavurmayla elde edilen kalsinelerde küçük miktarlarda bulunan ferritler sülfürik asitte kolaylıkla çözünmektedir. Elektroliz için uygun yüksek saflıkta çinko sülfat çözeltisi Pachuca tanklarında gerçekleştirilen liç işlemiyle elde etmek çok önemlidir. Bu saflık, pH’ın 5.20-6.00 arasında olmasıyla sağlanır. Çözeltideki empüriteler bu pH değerinde hidroksit şeklinde çökelmiş olacak ve elektroliz işleminin hem daha kolay hem de daha ekonomik olmasını sağlayacaktır.

### 2.5.2.3 Elektroliz

Elektrolitik hücrelere, liç işlemi sonucu elde edilen çinko sülfat çözeltisi saflaştırma işleminden sonra verilir. Aşağıdaki reaksiyonla çinko katodik olarak bu hücrelerde çöktürülür.



Çözündürme işlemi için, elde edilen sülfürik asit tekrar liç kademesine beslenerek kullanılır.

Çinko çözeltisinin elektroliz ile çinko üretiminde, mümkün olduğu kadar saf olması istenir. Elektroliz işleminde harcanan enerjinin ve maliyetin minimum olması için çinko çözeltisi mümkün olduğunca saflaştırılmaya çalışılır. Endüstrideki bu saflaştırma işlemlerinden biri solvent ekstraksiyon ile seçimli olarak çinkonun organiğe alınması ve sıyırma işlemi ile elektrolize uygun çözelti hazırlamaktır. Elektroliz ile çinko üretiminde çinko çözeltilerinde ve üretilecek katot çinkoda istenen safsızlık limit değerleri Tablo 2.6’da verilmiştir.

Tablo 2.6 Çinko elektrolizinde, elektroliz çözeltilerinde ve katot çinkoda sınırlamalar (Canbazoglu ve Kul, 2007).

Element	Müsaade Edilen Derişimler		Element	Müsaade Edilen Derişimler	
	Elektroliz çözeltisi mg/l	Katot çinko %		Elektroliz çözeltisi mg/l	Katot çinko %
Zn	>90000	99.995	Pb		0.0015
Mn	2000		Cu		0.001
Cd	<0.05	0.0015	Se	<0.10	
Co	<0.05		Cl	<100	
Ni	<0.05		F	<20	
Sb	<0.02		Sn		0.001
Ge	<0.02		Al		0.001
Fe	<5.00	0.0001			

Çözeltinin yeterli saflıkta olmayışı, liç işlemi sonucu elde edilecek çözeltilerden çeşitli elementlerin çöktürülmesinde karşılaşılan sorunlardan olduğundan dolayı, liç çözeltisi çeşitli yöntemlerle safsızlaştırılmaya çalışılır. Çözelti ne kadar saf olursa çöktürme için gerekli olan enerji azalacağı gibi saf bir ürün de elde etmek mümkündür. Elektroliz işleminde metallerin standart elektrot potansiyellerine bakılarak çöktürme işlemi yapılır. Aşağıda bazı metallerin standart potansiyelleri verilmiştir.



Çökmenin daha kolay olacağı, metallerin standart potansiyelinin yüksek olmasıyla anlaşılmaktadır. Yukarıda da görüldüğü gibi liç sonucu elde edilecek bir çözeltide elektroliz işlemi sırasında önce bakır ve en son çinko çökecektir. Liç çözeltisindeki safsızlıkların ne olması gerektiği bu standart potansiyellerden yararlanarak belirlenir.

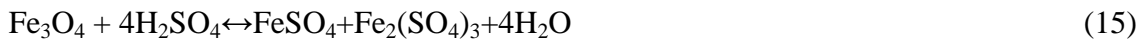
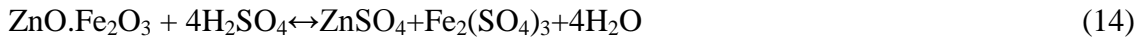
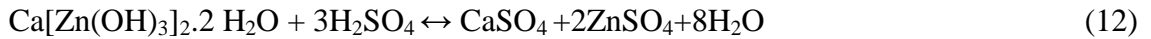
## 2.6 Hidrometalurjik Yöntemler

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

Atıkların hidrometalurjik proseslerinde sülfürik asit, hidroklorik asit, amonyak, sodyum hidroksit gibi çeşitli sıvı çözücüler kullanılarak başarı sağlanmıştır. Liç prosesiyle sıcak ortamda her iki asit ve amonyak çözeltilerde %98 kazanım mümkün olmaktadır (Cengiç, 2007).

### 2.6.1 Sülfürik Asit Liçi

Sülfürik asit çinkonun değişik atıklardan kazanılmasında kullanılmaktadır. Genellikle değişik türleri içeren EAF tozları ile çalışılmaktadır. Bunlar sülfürik asitle (11)'den (15)'e kadar verilmiş olan reaksiyonlara göre davranır.



Kalsiyum oksit veya karbonatlı bileşikler sülfürik asit ile konsantrasyona girerek asit tüketimini arttırırlar. Oluşan kalsiyum sülfat sınırlı sayıda çözünebilir ve artıka kalır.  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün çözünmesi yavaştır ve sıcaklığı arttırmak gerekmektedir. Bazen klorik iyon içeren çinko külü atıkları liçten önce kalsinasyona tabi tutulur ya da yıkanır (Cengiç, 2007).

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



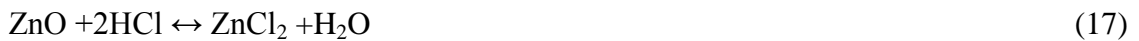
Hidrometalurjik prosesler boyunca istenmeyen ancak ana metalle birlikte çözünen metaller oluşmaktadır. Bunlar seçici çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi veya elektroliz yöntemleri ile uzaklaştırılabilmektedir. Demir ise liç çözeltilisinin pH'ı kontrol edilerek uzaklaştırılabilir.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

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

Atıklardan elde edilen sülfat liç çözeltilerinin temizlenmesinde ayrıca solvent ekstraksiyonu (SX) teknikleri de kullanılır (Cengiç, 2007).

#### 2.6.2 Klor Esaslı Prosesler

Hidroklorik asit çinko içeren atıkların hidrometalurjik proseslerinde de kullanılmaktadır. Klorürlü su veya klor gazları yerine bazen ergimiş çinko da klorürleyici olarak kullanılabilir. Pirit külleri, Waelz oksitleri ve jarosit atıkları gibi değişik artıklarda HCl veya klorin gazıyla çinko kazanımı için işleme tabi tutulurlar. Bu işlem sonucunda (16)'dan (18)'e kadar verilmiş olan reaksiyonlar ortaya çıkar (Cengiç, 2007).



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

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

Çinko, kurşun ve kadmiyum içeren atıklar HCl/Sodyum klorid çözeltisinde liç edilerek; kadmiyum, kurşun ve çinko çözündürülür. Kadmiyum ve kurşun çinko sementasyonu ile ayrılır. Çinko genellikle elektrolitik yolla kazanılır (Cengiç, 2007).

### 2.6.3 Amonyakla Liç Prosesleri

Bu yöntemde amonyak, amonyum karbonat ve amonyum klorid ayırıcı olarak kullanılırlar. EAF tozlarının liç çözeltilerinden çinkonun kazanımında çözünen diğer elementler ve sonradan çöken demir nedeniyle zorluklar yaşanmaktadır. Çözeltiden nikel, kadmiyum, bakır gibi metallerin kazanılması için SX ve çöktürme yöntemleri uygulanır. Bakır ve nikel (LiX64N) kullanılarak amonyaklı çözeltiden kazanılır. Kadmiyum ve çinko çözeltide kalır. Bunlar amonyak distilasyonu ile karbonatlar olarak kazanılır. Bakır, nikel ve çinkonun toplam kazanımı %95'ten fazladır (Cengiç, 2007).

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

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

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

EZINEX Prosesinde, EAF tozları amonyum klorit çözeltilisinde liç edilerek çinko, kurşun, kadmiyum oksitler çözeltiye alınır ve katı-sıvı ayırımından sonra çinko tozu ile sementasyon yapılarak kurşun ve kadmiyum çözeltiden ayrılır. Ardından temiz çözeltiden elektrolitik olarak sıcak daldırma yöntemiyle galvanizleme yapılabilecek

safiyette metalik çinko veya yüksek safiyette metalik çinko üretimi yapılır. Proseste atık olarak nitelendirilecek hiçbir yan ürün oluşmaz (Cengiç, 2007).

#### 2.6.4 Kostik Soda Liç Prosesi

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

Bu proses çinkonun değişik okside olmuş cevherlerinde veya atık malzemelerin çözünmesinde kullanılmaktadır. 1984 yılında EAF tozlarından metal kazanımı için Cebedeau prosesi geliştirilmiştir. Bu proseste çinko ve kurşunu çözmek için 95 °C'de konsantre NaOH ile 1-2 saat liç yapılmaktadır. Bu prosesle çok ince çinko tozu halindeki %20 çinkolu tozların kazanımında ekonomiktir. Fakat bu yöntemde katı sıvı ayırımında bir filtrasyon problemiyle karşılaşmıştır. Çözünmeyen ferrit halinde bulunan çinkoyu kazanmak için EAF tozları liçten önce redükleyici kavurmaya tabi tutulurlar. Fakat kurşun oksit kurşuna dönüştüğünden dolayı kurşun kazanımı düşük olur. Bunun önüne geçmek için yapılması gereken tam çinko ve kurşun kazanımı için orta dereceli redükleyici kavurma uygulanmasıdır (Cengiç, 2007).

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

Yukarıda saymış olduğumuz hidrometalurjik prosesleri incelediğimizde şu sonuçlara varılmaktadır:

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve amonyaklı çözeltiler: Etkili çözücüler.
- NaOH: Seçici çözücü. Sodyum zinkat çözeltisinden elektrolizle metal kazanımı geliştirilmelidir.
- HCl: Ticari uygulaması yok. Seçici olmayan liç yapar, pahalı yapı malzemeleri gerektirir.
- Organik asit, Versatik asit: Ekonomik değildir, Zn ile birlikte Fe'de çözer (Cengiç, 2007).

#### 2.7 Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon terimi, üretim metalurjisinde kullanılan birbirine karışmayan metal içeren sıvı fazla organik fazın karıştırılmasıyla sıvı fazdaki metal iyonlarının organik faza geçmesi işlemidir. Reaksiyon geri dönüşümlüdür ve sonradan yapılacak bir sıyırma işlemi ile metal sıvı faza alınır. Liç işlemi sonucu elde edilmiş çözeltilere genel olarak solvent ekstraksiyon tekniği uygulanır.

Suda çözünmeyen ve yoğunluğu sulu çözeltiliden farklı bir organik madde bu yöntemde kullanılmaktadır. Gaz yağı gibi bir çözücüyle seyreltilmek suretiyle organik maddeler kullanılmaktadır. Organik maddenin akışkanlık derecesini arttırmak, faz ayırmasını hızlandırmak ve organik madde kayıplarını en aza indirmek için bu işlem kullanılır.

### 2.7.1 Yükleme ve Sıyırma Mekanizmaları

Metalin organik faza alınması solvent ekstraksiyon işleminde yükleme (ekstraksiyon), organik faza alınan metalin sulu faza tekrar alınması ise sıyırma (stripping) olarak adlandırılır. RH organik fazı,  $M^{+2}_{(s)}$  ise sulu fazdaki metal iyonlarını ifade eder. Genel olarak solvent ekstraksiyon aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilir:

a) Yükleme (Extraction)



b) Sıyırma (Stripping)



### 2.7.2 Değerlendirme ve Uygulama

#### 2.7.2.1 Dağılım ve sıyırma katsayısı

Dağılım ve sıyırma katsayıları kavramlarını solvent ekstraksiyon işlemlerinin etkinliğinin takibinde açıklamakta fayda vardır. Dağılım katsayısını, organik fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonunun, sıvı fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonuna oranı olarak ifade edebiliriz. D ile gösterilir;

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (21)$$

Sıvı fazdan organik faza metal iyonlarının yüklenmesi D değerinin artmasıyla artar ve kolaylaşır.

Sıyırma katsayısı ise, sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonunun organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonuna oranına denir. D' ile gösterilir;

$$D' = \frac{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (22)$$

Organik fazdan sıvı faza metal iyonlarının sıyırılması  $D'$  değerinin artmasıyla artar ve kolaylaşır.

Sıyırma işlemi iki amaçla yapılmaktadır. Birinci amaç; organik fazdaki metalleri sıvı faza selektif olarak almak, ikinci amaç ise; metalden sıyırılmış organiği yeniden kullanılabilir hale getirmektir (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

#### 2.7.2.2 Ayırma katsayısı

Ayırma katsayısı, karmaşık çözeltilerde uygulanan solvent ekstraksiyon işleminde seçimli olarak yüklemenin ne kadar başarılı olduğunun değerlendirilmesinde uygulanmaktadır. Liç çözeltilisindeki çinko ve bakır dikkate alındığında ayırma faktörü aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$S_{Zn-Cu} = \frac{D_{Zn}}{D_{Cu}} \quad (23)$$

Ayırma katsayısı değeri ne kadar yüksek olursa, seçimli olarak ayırma işlemi de o kadar iyi olur. Diğer bir ifadeyle; liç çözeltilisinin çinko iyonları organiğe geçerken bakır iyonları ya çok az oranda geçmekte ya da hiç organiğe geçmemektedir.

#### 2.7.2.3 Faz oranı

Organik-sıvı faz oranları solvent ekstraksiyon işlemlerinde çok önemli olmaktadır. Solvent ekstraksiyonda iki fazın hacim oranı denilen faz oranı önemli rol oynar. Organik/sıvı faz oranının düşük olması avantajlı gibi görünse de yüksek miktarda organik kaybına sebep olduğu için istenmez. Organik/sıvı faz oranının yüksek olması ise ekonomik olarak sıkıntı yaratır. Yükleme sürecinde iki fazın hacmi de transfer edilen metallere ve birbirleri içinde çözünmelerinden dolayı değişir. Dağılım katsayısı hesaplanırken bu değişme göz önünde tutulmalıdır. Ayrıca, solvent ekstraksiyon işleminde kullanılan cihaz tipi de bu oranın belirlenmesinde önemlidir.

#### 2.7.2.4 Yükleme veriminin hesaplanması (%E)

Yükleme verimi (E), organik faza transfer edilen metal iyonlarının yüzdesini ifade etmektedir. Yükleme yüzdesi aşağıda (24)'de verilen denklemdeki gibi hesaplanabilir.

$$\% \text{ Yüklenen} = \frac{W-W_1}{W} * 100 \quad (24)$$

$W_1$  = Yükleme sonucu sıvı fazda kalan metal içeriği

$W$  = Başlangıçtaki sıvı fazdaki metal içeriği

#### 2.7.2.5 Denge pH'ı

Sulu faz ile organik fazın karıştırılması sonucu elde edilen pH, Solvent ekstraksiyonun yükleme aşamasında geçerli olan denge pH'dır. Daha önce verilen (19). reaksiyonda sulu fazdaki metal iyonları ve organik fazdaki hidrojen iyonlarının yer değiştirmesiyle değişir. Denge pH'ı yüklenmek istenen her metal ve kullanılan organik için farklılık gösterir. Organiğe yüklenmesi istenen metal organiğe denge pH'ı kullanılarak optimum pH'da yüklenir. Her metalin denge pH'ı karmaşık çözeltilerden selektif bir kazanım yapmak için yapılan çalışmalarla belirlenir.

#### 2.7.3 Mc CABE-THILE diyagramları

Solvent akstraksiyon işleminde bu diyagramlar yükleme veya sıyırma işlemlerinin çözeltiden kaç adımda yapılacağını belirlemek amacıyla oluşturulur. Mc Cabe-Thile diyagramını çizmek için yapılan ilk işlem sabit pH'da farklı organik/sulu faz oranlarında (O/S: 1/1, 10/1, 5/1, 2/1, 1/2, 1/5, 1/10) yükleme ve sıyırma çalışmalarının yapılmasıdır. Yükleme ve sıyırma işlemlerinden sonra yapılan analizlerle organik ve sulu fazdaki metal derişimleri g/L olarak belirlendikten sonra grafik üzerine yerleştirilir.

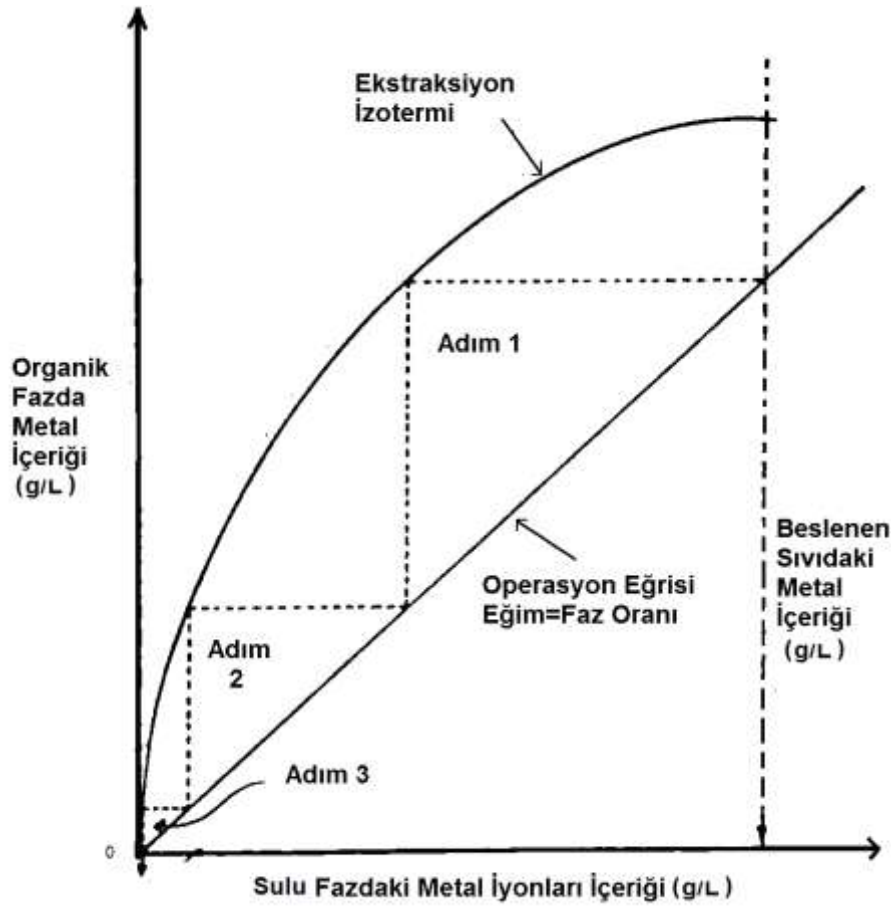
##### 2.7.3.1 Yükleme adımlarının belirlenmesi

Mc Cabe-Thile diyagramları; metal yüklemesinin başarılı bir şekilde kaç adımda yapılacağını belirlemek amacıyla kullanılır.

İlk olarak yükleme izotermi çizilir. Sulu fazdaki metal içeriğini x ekseni, organik fazdaki metal içeriğini ise y ekseni gösterir. X eksenine beslemedeki metal konsantrasyonu miktarından dik bir çizgi çizilir. Orjinden geçen operasyon çizgisinin eğimi faz oranına eşittir. Bu çizgi yükleme basamaklarında organik fazda artan metal

konsantrasyonunun, sıvı fazdaki metal konsantrasyonuna eşit olduğunu gösterir. Operasyon çizgisinde yükleme izotermiyle aynı grafikte gösterilir.

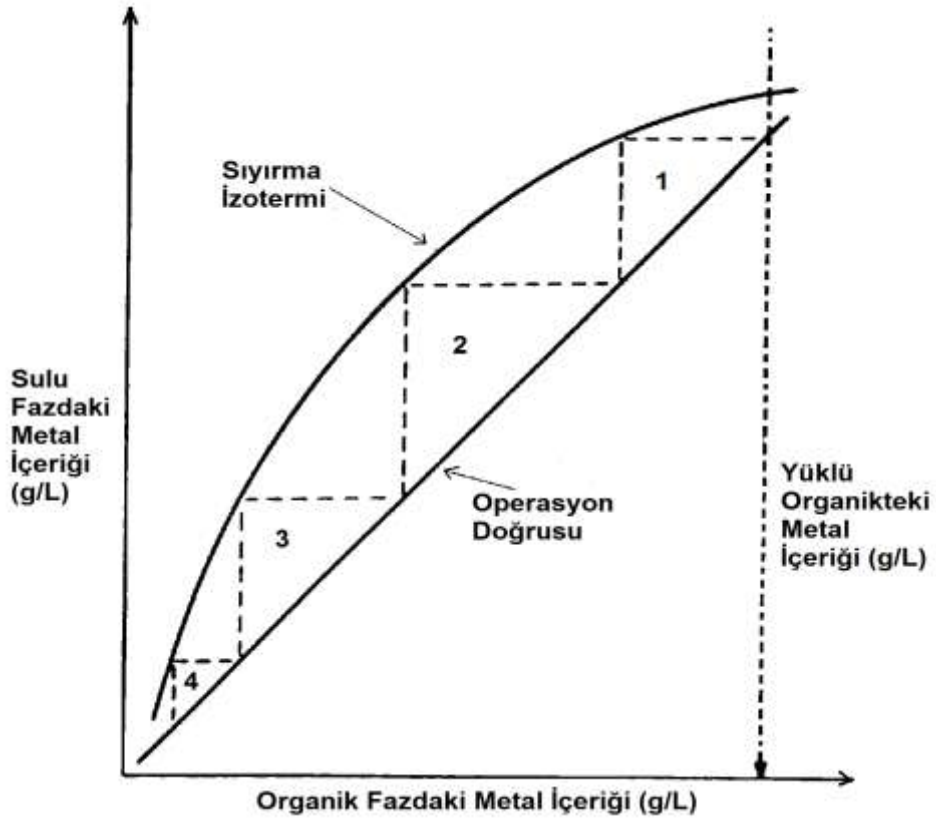
Sonuç olarak teorik yükleme adımları çizgileri çizilir. Başlangıç noktası operasyon çizgisiyle besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonundan çizilen dikey çizgiyle çizilir. Yatay olarak çizilen çizgilerin yükleme izotermiyle kesiştiği noktadan operasyon çizgisiyle kesişecek şekilde tekrar dikey çizgilerin çizilmesiyle basamak şeklinde bir grafik oluşmaktadır. Yükleme adımlarını basamaklar gösterir. Mc Cabe-Thile diyagramının bir örneği Şekil 2.3'de görülmektedir (Ritcey ve Ashbrook, 1979).



Şekil 2.3 Yükleme için Mc CABE-THILE Diyagramı (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

#### 2.7.3.2 Sıyırma adımlarının belirlenmesi

Başarılı bir sıyırma işlemi için kaç adım gerektiği de aynı şekilde görülebilir. Şekil 2.4'de verilen Mc Cabe-Thile diyagramının bir örneği incelendiğinde 4 adımda sıyırma işleminin yapılacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.4 Sıyırma işlemi için Mc CABE-THILE diyagramı (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

#### 2.7.4 Kullanılan organikler ve özellikleri

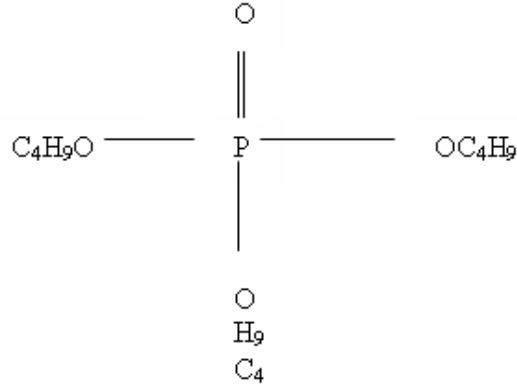
Seçimlilik, yüksek yükleme kapasitesi, kolayca sıyırılması, su ile yıkandığında kolayca ayrılması, asit ve alkali ortamlarda kararlılığı, yükleme ve sıyırmada hidrolize uğramaması ve ucuz olması ideal bir organikte aranan özelliklerdir.

Solventleyiciler, sıvı katyon değıştiriciler ve kıskaçlayıcılar yaygın olarak kullanılan ticari organikleri 3'e ayırmak mümkündür (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

##### 2.7.4.1 Solventleyici organikler

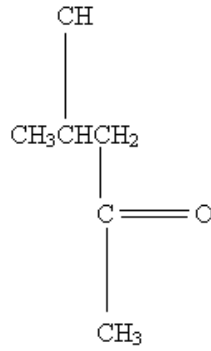
Organik bileşimi genellikle; alkoller, etherler, ketonlar ve esterleri içerir. Tributyl-fosfat ve Methylisobutyl ketone metalurjik olarak kullanılan en önemlileridir. Şekil 2.5'de Tributyl-fosfat ve Şekil 2.6'da Methylisobutyl ketone organiklerinin kimyasal formülleri verilmiştir.





Şekil 2.5 Tributyl-fosfat (TBP)' ın kimyasal formülü (Çokgör, 1991).

TBP nötr organophosphorus bileşiklerinden en iyi bilineni ve en geniş kullanım alanına sahip olanıdır. TBP nötr metal iyon çiftlerini, çift bağlı oksijenini vererek bünyesine alır.

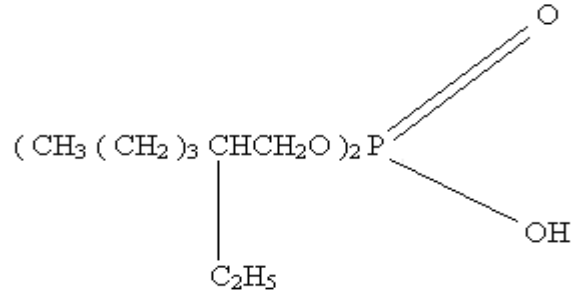


Şekil 2.6 Methylisobutyl Ketone kimyasal formülü (Çokgör, 1991).

MIBK'de metal iyonlarını, çift bağlı oksijenini vererek bünyesine alır (Çokgör, 1991).

#### 2.7.4.2 Sıvı kation değiştirici organikler

Bunlar organik asitler olup, en iyi bilinenleri fosforik asit ve karboksil asitlerdir. D2EHPA ve CYANEX-272'i fosforik asitlerden en çok kullanılanlarıdır. Bileşimlerdeki metal katyonu ile asidik hidrojen yer değiştirerek yükleme işlemi gerçekleşir. D2EHPA'nın (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü Şekil 2.7'de verilmiştir.



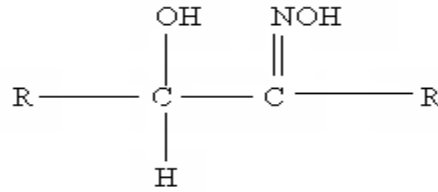
Şekil 2.7 D2EHPA (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü (Çokgör, 1991).

Karboksil asitlerde en çok bilinenleri ise Shell kimya tarafından üretilen versatic ve naphthenic asitlerdir. Yükleme işlemi metal katyonları ile asidik hidrojenler yer değiştirerek gerçekleşir.

#### 2.7.4.3 Kısaçayıcı organikler

Lix organikler en iyi bilinenleri olup, Cytec kimya tarafından üretilirler.

Lix grupları, kısaçayıcı özellikleri á-hydroxyoxime gruplarından gelir.



Şekil 2.8 Lix 63 kimyasal formülü (R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) (Çokgör, 1991).

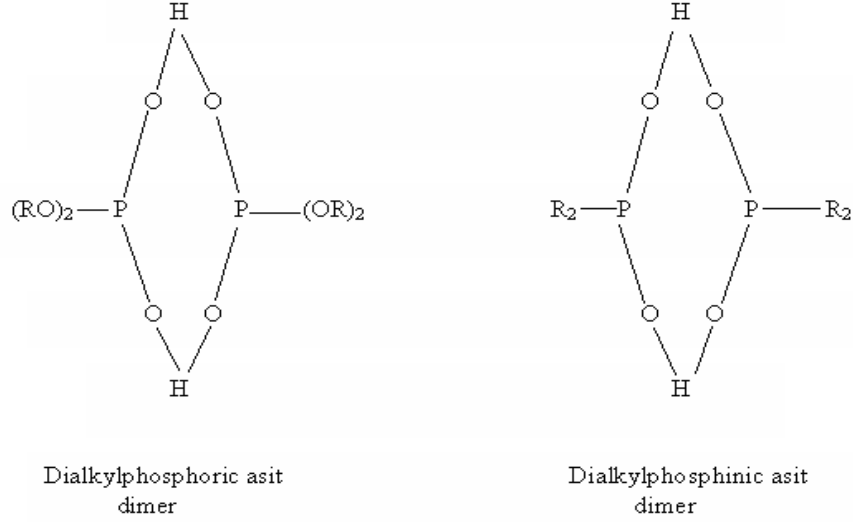
#### 2.7.5 Organik ve sıvı fazın yüklemeye etki eden özellikleri

##### 2.7.5.1 Organik faz

###### 2.7.5.1.1 Organğin polimerisasyonu:

Kollo ideal dispersiyonlara dönüşen bazı aminler polar hidrokarbonlar seyrelticilerle birleşme eğilimindedir. Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asit muhtemelen organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurmaktadır. Şekil 2.9'da organğin polimerisasyonu gösterilmiştir. Uzun polimerlere; Monoalkali fosforik asit, ROPO<sub>3</sub> ve monoalkali

fosforik asit  $RPO_3H_2$  sahiptir. Bu polimerler, direkt kation değişimine etki ederek reaksiyon sırasında organik fazdaki hidrojen atomlarının serbest kalmasını engelleyerek yüklenmenin gerçekleşmesine izin vermezler (Habashi, 1993).



Şekil 2.9 Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asitin organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurması (Habashi, 1993).

#### 2.7.5.1.2 Seyrelticilerin rolü

Sıvı fazdan metal iyonlarını seyrelticiler yüklemeyiz, fakat solventlere yükleme için büyük etki eder. Organiklerle seyrelticiler aynı ortamda birbirlerinden etkileşirler. Ayrıca bazı seyrelticiler organiklerin polimerizasyonu için duyarlıyken diğerlerine değildir. Etkileşimleri ölçmede kalorimatik ölçümler iyi sonuçlar vermektedir. Örnek olarak, tribütül fosfat ile hep tane karıştırıldığında ısıyı absorbe ederken, klorofrom tetraklorid ısı verir.

Birinci durumda endotermik etki yüzünden hidrokarbon seyrelticiden TBP dimerleri ayrılır, ikinci de ise ekzotermik etki yüzünden TBP ile klorlu hidrokarbonlar arasındaki ilişki  $CHCl_3.TBP$  ve  $CCl_4.2TBP$  şeklindedir. Organik fazdaki TBP'nin bu bağları kurması yükleme kapasitesinin azalmasına ve konsantrasyonunun düşmesine neden olur.

Kasyon değiştirme mekanizmasında kerosen ve  $CCl_4$  en iyi sonuçları verirler. Çünkü bu seyrelticiler organik fazdaki hidrojen bağlarını polimerizasyona uğratmaz (Habashi, 1993).

Tablo 2.7 Uranyum sülfatlı ortamda DEHPA ile yüklenmesinde ilave edilen seyrelticilerin etkisi (Habashi, 1993).

	Dielektrik Sabiti	Dağılım Oranı
Kerosen	2.00	135.00
Karbon tetraklorid	2.20	17.00
Benzen	2.30	13.00
Kloroform	4.80	3.00
2-Ethylhexanol	≈10.00	0.10

### 2.7.5.1.3 Organik konsantrasyonunun etkisi

Dağılım katsayısı, organik fazdaki organik konsantrenin artmasıyla artar.



MY: Sulu fazdaki metal

X: Serbest haldeki organik

MY.nX: Organik fazda metal bileşiği

Reaksiyonun denge sabiti aşağıdaki gibidir.

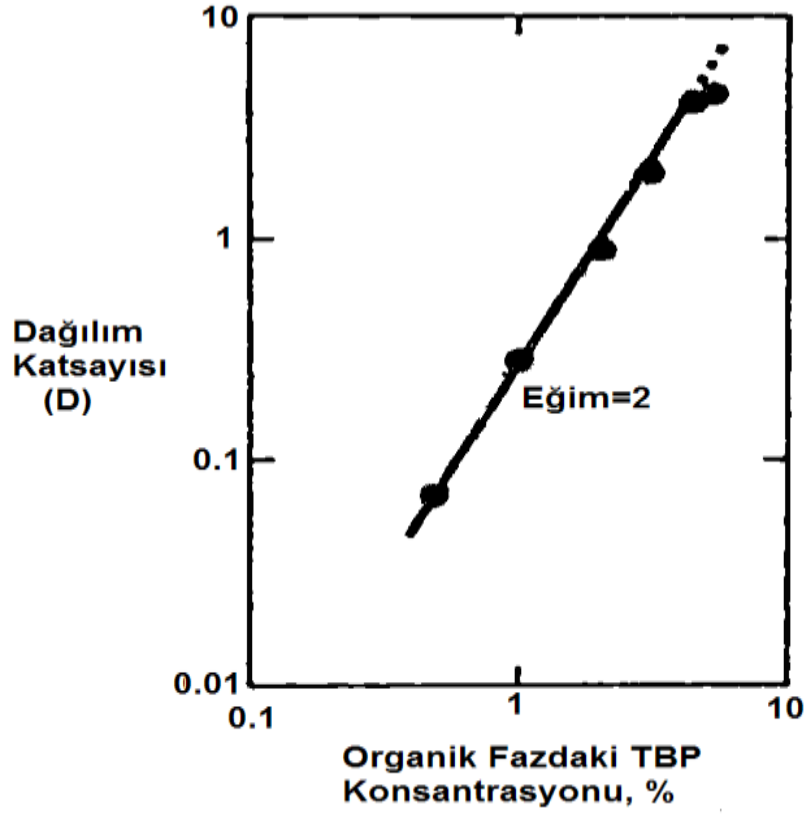
$$K = \frac{(MY.nX)}{(MY) (X)^n} = \frac{D}{(X)^n}$$

$$D = K (X)^n$$

D: Dağılım katsayısı

$$\text{Log}D = n \log (X) + \text{sabit}$$

Bu denklemden organik fazdaki TBP konsantrasyonuna bağlı olarak dağılım katsayısı (D) değerleri eğimi n olan bir doğrudan elde edilmektedir. Şekil 2.10'daki grafikte görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi dağılım katsayısı arttıkça organik konsantrasyonu da artmaktadır (Habashi, 1993).



Şekil 2.10 Uralin nitratın kerosen ile seyreltilmiş TBP ile yüklenmesi (Habashi, 1993).

#### 2.7.5.2 Sıvı faz

##### 2.7.5.2.1 Metal iyon konsantrasyonunun etkisi

Proseste:



MY: Sulu fazdaki metal

X: Serbest haldeki organik

MY.nX: Organik fazda metal bileşiği

Bu reaksiyondan;

$$D = K (X)^n$$

D = Dağılım katsayısı

(X) = Serbest ekstrant konsantrasyonu fakat;

$$(X) = (S) - (MY.nX)$$

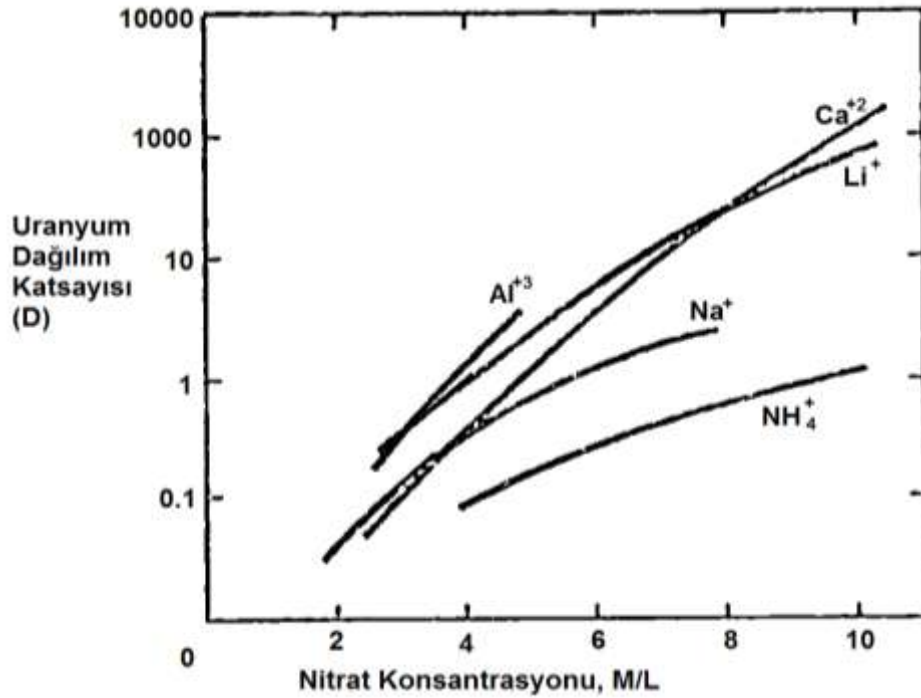
(MY.nX) metal türleriyle bağ kuran organik konsantrasyonu ve (S) toplam organik konsantrasyonu gösteriyor. Sıvı fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla (MY.nX) konsantrasyonu da artar. Bu nedenle (X) ve sonuç olarak D azalır.

Tablo 2.8 Uranil nitratın 2M HNO<sub>3</sub> ve hacimce %40'lık gaz yağı seyreltilmiş TBP ile dağılım katsayısı (Habashi, 1993).

(UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> mol/L	D
0.04	5.70
0.21	2.60
1.68	0.40

#### 2.7.5.2.2 Yabancı iyonların etkisi

İlave edilen yüklenmeyen elektrolitlerin sıvı fazdaki metal iyonlarının yüklenmesinde, iyon çiftlerinin transferinin önemli miktarda arttırdığı bilinmektedir. Örnek olarak Şekil 2.11'de ilave edilen amonyum, alüminyum veya kalsiyum nitrat, nitrit asit çözeltisindeki uranyumun yüklenme kabiliyetinin arttırdığı görülmektedir.

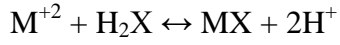


Şekil 2.11 Uranil nitratın ethil etherle kullanılan salting-out ajanlarla yüklenmesi (Habashi, 1993).

Bu elektrolitler ve yüklenmeyen türleri bastırmak için kullanılır ve salting-out ajanları olarak adlandırılır. Yükleme bir iyon değiştirme mekanizmasıdır ve ilave elektrolitler zıt etkiye sahiptir. Yabancı iyonlar organikteki değişebilen iyonlarla etkileşir ve bu yüzden dağılım oranını azaltır.

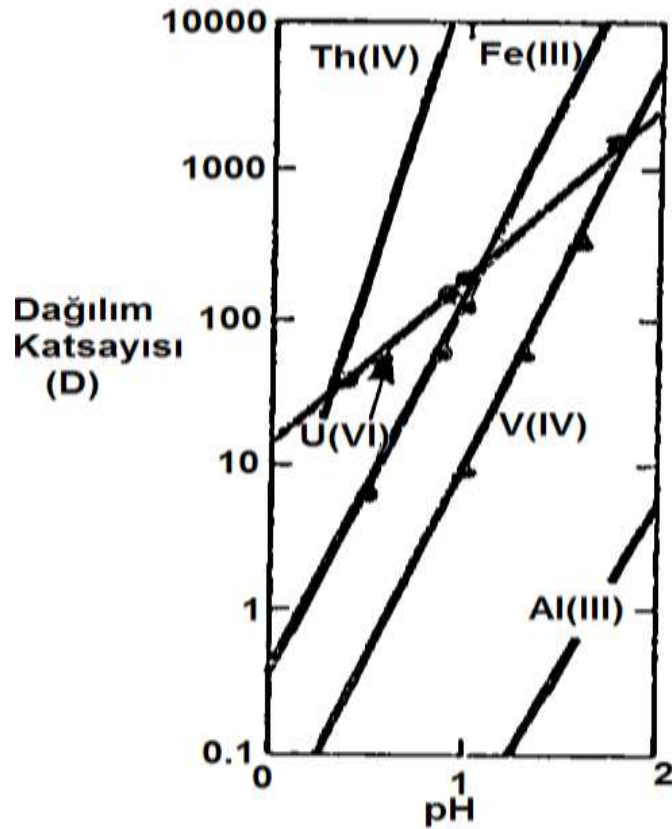
### 2.7.5.2.3 pH'in etkisi

Proseste  $H^+$  iyonlarını sıvı faz alır.



Reaksiyonun soldan sağa doğru ilerlemesine hidrojen iyonlarının konsantrasyonunun azalması neden olur ve pH'ı artırır. pH, Solvent ekstraksiyonda reaksiyonun ilerlemesi için önemli bir değişkendir.

Şekil 2.12'de katyonik çözeltilerde sıvı faza pH'in etkisi verilmiştir. Bir proses dizaynında hangi iyonun hangi pH'da organiğe yüklendiğini ve verimini belirlemede bunun gibi grafiklerden yararlanır.

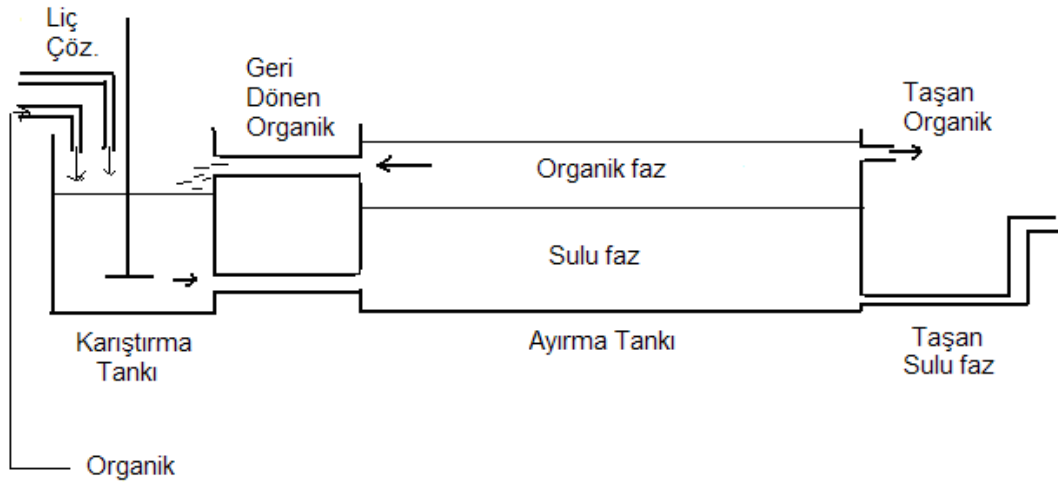


Şekil 2.12 0.50 M sülfat çözeltisi ve kerosen ile seyreltilmiş 0.10 M D2EHPA'ya yükleme (Habashi, 1993).

## 2.7.6 Uygulamada Kullanılan Makinalar

### 2.7.6.1 Mikser setler

Belirli bir zaman sıvı ve organik fazın bir arada pervane ile karıştırıldığı karışma odasından ve karışan iki fazın birbirinden ayrılması için beklenen ayrılma odasından oluşur. Karıştırma tankında organik ve liç çözeltilisi bir arada karıştırılır ve alt kısımdan karışan kısım ayırma tankına geçer. Ayırma tankında organik faz ile liç çözeltilisi birbirinden ayrılır. Üst kısımdan yüklü organik alınırken, alt kısımdan sulu faz alınır. Bu cihazlar endüstride arka arkaya bağlanarak ters akımla daha verimli olarak kullanılır. Bu cihazların verimleri yüksektir. Fazla yer kaplamaları ise en büyük dezavantajlarıdır.



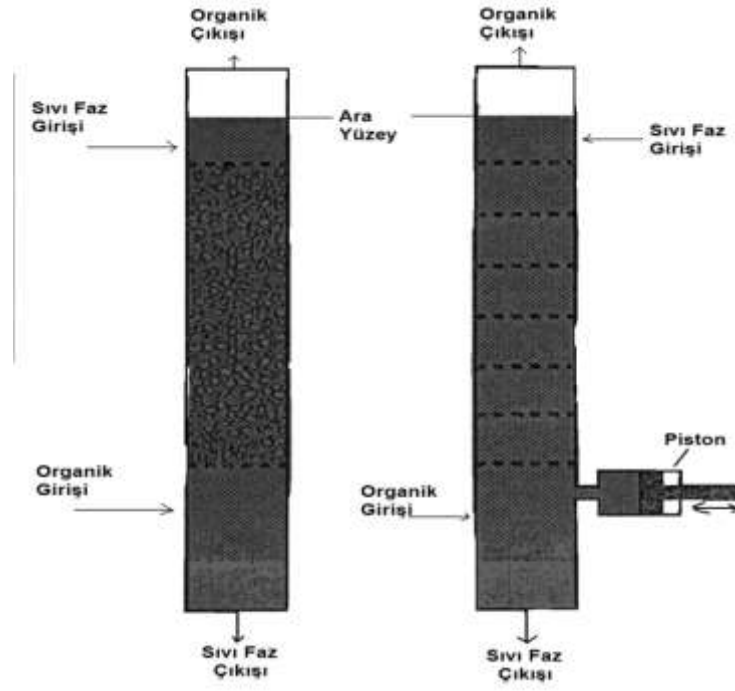
Şekil 2.13 Mikser – Setler (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

### 2.7.6.2 Kolonlar

**Sıkıştırılmış Kolon:** Dizaynı basittir. Dik bir kuleden ve seramik veya plastik yüzüklerden sıkıştırılarak yapılan kolondur. Organik ve sıvı faz içerde birbirine temas eder. Organik faz alttan, sıvı faz üstten beslenir. Metal transferi, organik fazın yukarı çıkması ve sıvı faza temas etmesiyle gerçekleşir.

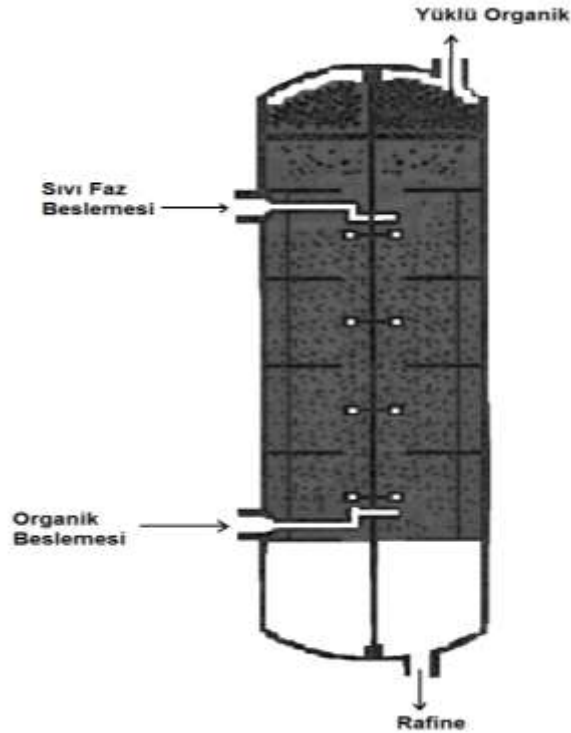
**Titreşimli Kolon:** Sıkıştırılmalı kolonun aynısıdır. İçinde sıralı elekler bulunmaktadır. Verimi arttırmak için kolona pistonla basınç kuvveti verilir ve sıvı fazla organik fazın eleklerden geçerken temas yüzeylerinin genişletilmesi sağlanır.





Şekil 2.14. Kolonlar (Habashi, 1993).

Dönen Disk Kolon: İçinde organikle sıvı faz arasındaki teması arttırmak için kullanılan bir rotardan ve dik bir kuleden oluşur.



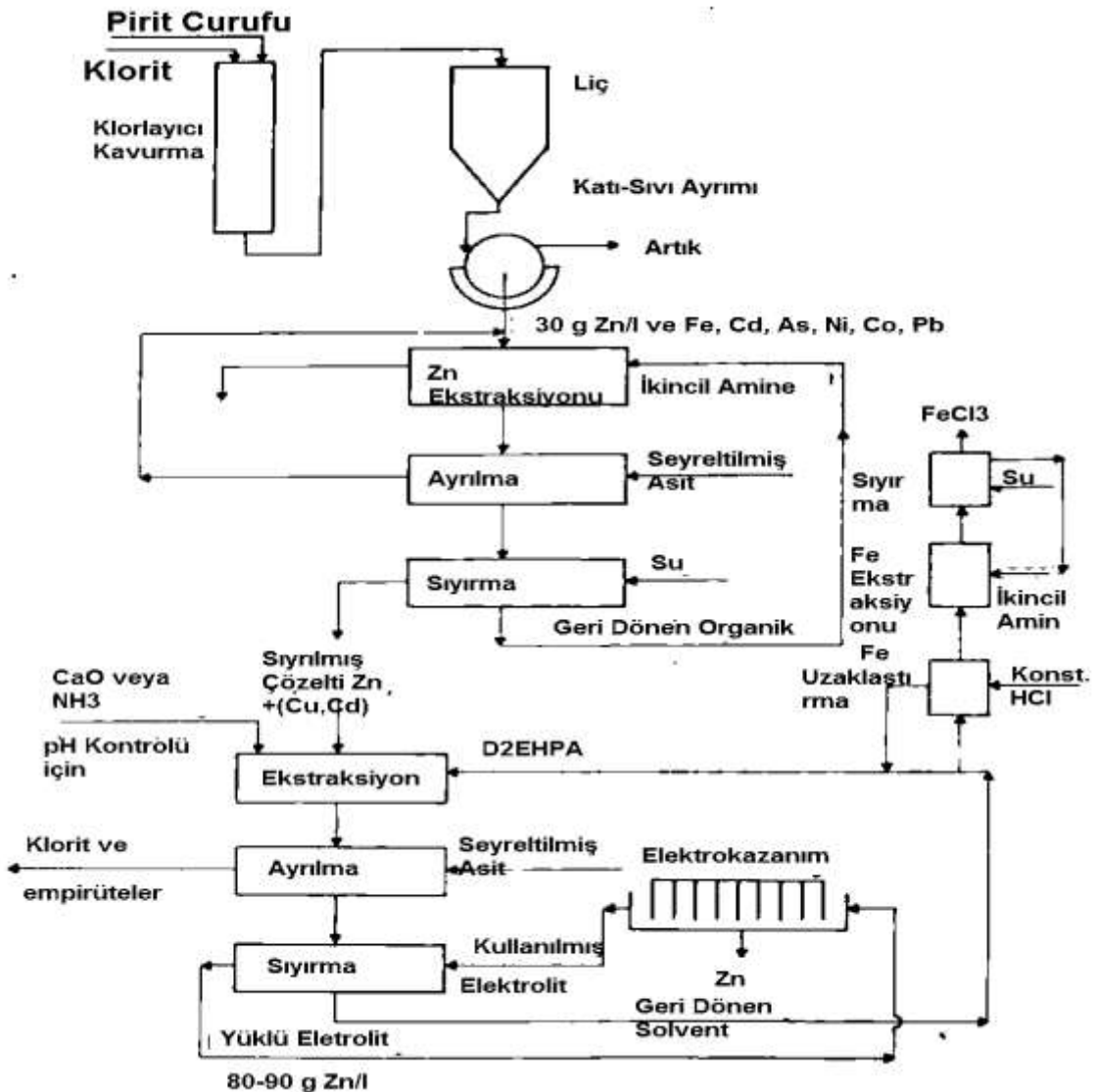
Şekil 2.15 Dönen Disk Kolonu (Habashi, 1993).

## 2.7.7 Endüstriyel uygulamalar

Espindosa çinko prosesi;

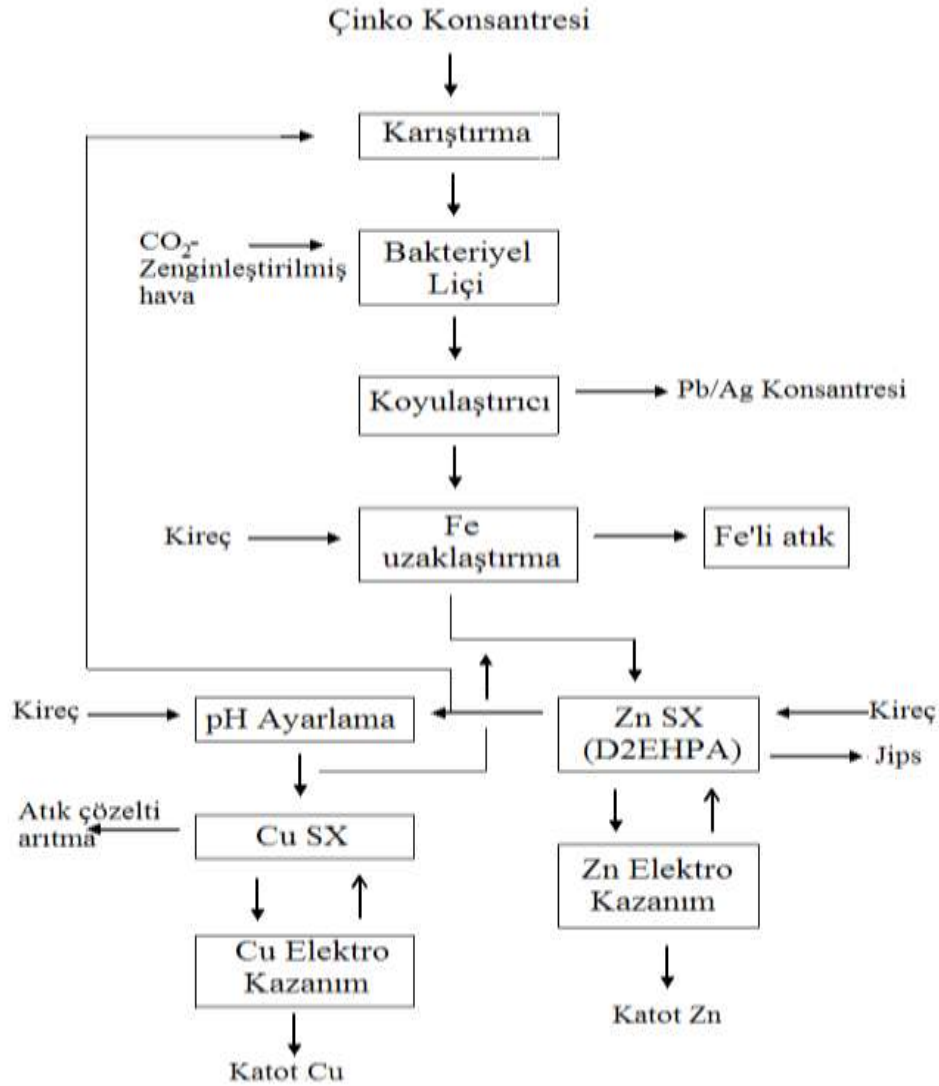
Fabrikada 800 ton/gün çinko plaka üretimine uygun dizayn edilmiştir. Fabrikaya beslenen çözelti pirit curufunun klorlayıcı kavurma sonrası liç görmüş çözeltilisidir. Beslenen çözeltinin içeriği 25-30 g/L çinko, demir, kadmiyum, arsenik, nikel, kobalt ve kurşundur. İkincil amine ekstrantlarla  $ZnCl_4$  gibi anyonik kloridleri solvent ekstraksiyon sonucu yüklenirler. Seyreltik asitle yüklü solvent yıkanarak empirütüler uzaklaştırılır.

Sıyırma sonucu çinko, bakır ve kadmiyum içeren çözelti elde edilir. İkinci bir yükleme ile çözeltinin saflaştırılması gerçekleşir. D2EHPA organik olarak ve amonyak veya kalsiyum oksit ise pH ayarlayıcı olarak kullanılır. Elektro kazanıma sıyrılmış çözelti gönderilir. Elektrolit içeriği 80-90 g/L çinko, 20 ppm demir, 30 ppm Cl ve <1 ppm bakır, kadmiyum, kobalt ve arsenik içerir. Espindosa çinko prosesi akım şeması Şekil 2.16'da verilmiştir.



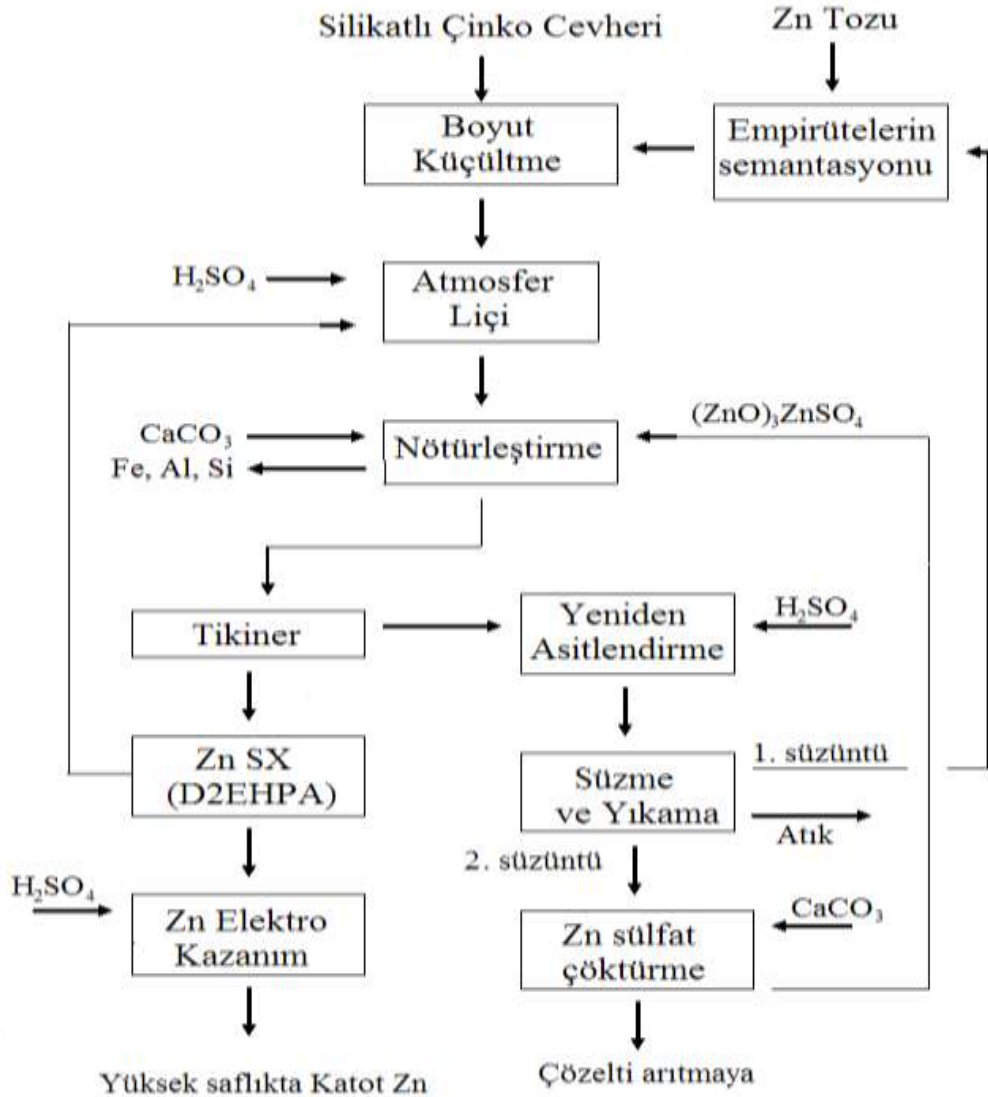
Şekil 2.16 Espindosa çinko prosesi (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

Çinko üretimi Avusturalya’da MIM şirketinde bir pilot çalışma ile sülfürlü çinko cevherlerinden SX uygulamak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.17’de tesis akım şeması verilmiştir. %43-48 Zn ve %11 Pb içeren cevherden çinko biyoliç uygulaması ile %93-96 verimle çözündürülmekte ve kurşun atıkta kalmaktadır. Çözeltideki demir, kireç ile çöktürülmek suretiyle uzaklaştırıldıktan sonra çözeltide 30 g/L derişimindeki çinko ekstraksiyon sonunda 6 g/L’ye düşmektedir. Önce çinko %25’lik Shellsol 2046’da çözünmüş D2EHPA ile daha sonra pH’ı kireç ile ayarlandıktan sonra, bakır organik faza alınmakta ve elektro kazanma işlemi ile de yüksek saflıkta katot ürünler elde edilmektedir. Benzer çalışmalar, D2EHPA ile çinko kazanımının polimetallik cevherlerden bakteriyel liç ile çözündürüldükten sonra elde edilecek çözeltilere ve sülfürlerin basınç altında liç ile elde edilecek çözeltilerine de uygulanabileceğini ortaya koymaktadır (Canbazoğlu ve Kul, 2007).



Şekil 2.17 MIM’de sülfürlü konsantrelerden çinko üretimi pilot tesis akım şeması (Canbazoğlu ve Kul, 2007).

Oksitli, silikatlı ve karbonatlı çinko cevherlerinden SX ile çinko üretimi ilk defa, bir Amerikan-İngiliz şirketi tarafından 2003 yılında Namibya'nın güneyinde Rosh Pinay yakınlarında Skorpion Çinko Rafinerisinde gerçekleştirilmiştir. Prosesin akım şeması Şekil 2.18'de verilmiştir. Liç çözeltilerinden demir, alüminyum ve silika çöktürme yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözeltiden çinko D2EHPA ile yüklenmekte ve sıyırma işleminden sonra elektro kazanmaya verilmektedir. Beslenen cevherde çinko tenörü %10.60 Zn olup liç çözeltisinde çinko 30 g/L'ye ulaşmaktadır. %40'lık D2EHPA kullanılarak çözeltiden çinko yüklenmekte ve daha sonra 180 g/L asit çözeltisiyle sıyırma işlemi ile 90 g/L'lık elektroliz çözeltisi elde edilmektedir. Tesiste çinko ekstraksiyonu Zincex veya bu prosesin geliştirilmiş şekli olan MZP prosesi ile yapılmaktadır. Bu prosesler Tecnicas Reunidas adlı bir şirket tarafından geliştirilmiştir (Canbazoglu ve Kul, 2007).

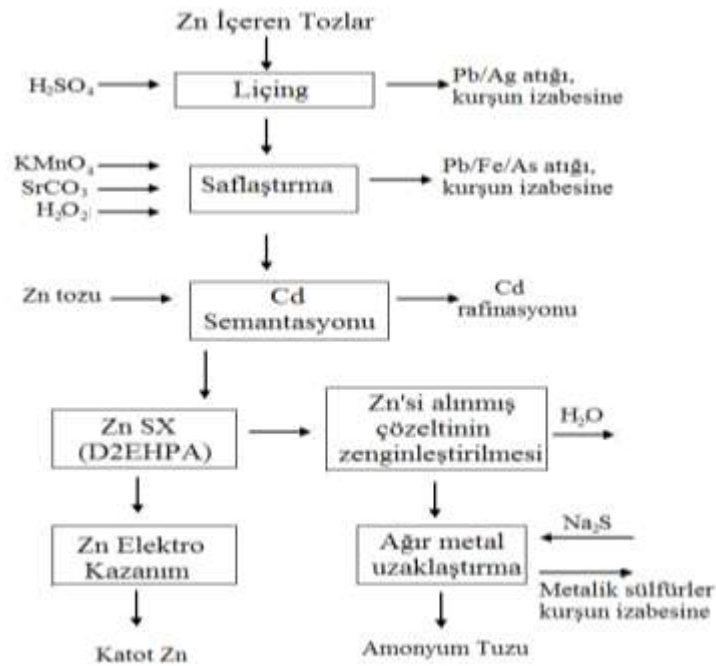


Şekil 2.18 Skorpion'da silikatlı cevherlerden çinko üretimi akım şeması (Canbazoglu ve Kul, 2007).

Oksitli, silikatlı ve karbonatlı çinko cevherlerinden çinkonun SX kazanılabilmesi amacıyla Zincex adını verdiği prosesini Tecnicas Reunidas 1970'li yıllarda geliştirdi. İlerleyen zamanlarda bu prosesini daha da geliştirerek MZP (Moodified Zinc Process) olarak tanıttı. Proses, liç ve çinkoyla beraber çözeltiliye alınan kobalt, bakır, nikel, kadmiyum, magnezyum, mangan, klor, flor ve kalsiyumu organik faza almadan seçici çinko yüklemesine olanak vermekte ve organikten asitle çinkonun sıyrılması sonucu elektrolize uygun çözeltili üretilmektedir. Aynı zamanda bu proses ikincil çinko kaynaklarının değerlendirilmesinde de başarılı olmuştur. MZP, İspanya'da 1977'de 2800 t/y kapasiteli yöresel batarya ve çeşitli pillerden metal kazanımında kullanılmaya başlandı (Cole ve Sole; Ritcey, 2006).

Reverber ve yüksek fırın tozlarının içerdiği çinkonun kazanılması amacıyla 1998 yılında Meksika, Torreon'da Met-Mex Penoles Kurşun İzabe Tesisinde, bir SX tesisi Lurji firması tarafında devreye alınmıştır (Cole ve Sole, 2003).

Sülfürik asit ile çinko içeren tozlar liç edilmektedir. 1. Aşamada;  $KMnO_4$ ,  $SrCO_3$  ve  $H_2O_2$  ile kurşun, demir arsenik çöktürülerek çözeltiliden uzaklaştırılmaktadır. Temizlenen çözeltiliden çinko %12'lik kerozende (gazyağı) çözülmüş D2EHPA ile yüklenmektedir. Ekstraksiyon pH'ı 2,50-3,00 olup  $NH_4OH$  ile dengelenmektedir. Liç çözeltilisinde başlangıçta 8 g/L olan çinko, ekstraksiyon sonunda 0.15 g/L'ye inmektedir. Yüklü organikten çinko asitle yıkanarak 50 g/L çinko derişimde çinko çözeltilisi elektro kazanmaya verilmektedir (Canbazoglu ve Kul, 2007).



Şekil 2.19 Met-Mex Penoles'ta firm baca tozlarından çinko üretimi akım şeması (Canbazoglu ve Kul, 2007).

## 2.8. Çinko Oksit Cevherlerinin Değerlendirilmesi Kapsamında Yapılan Çalışmalar

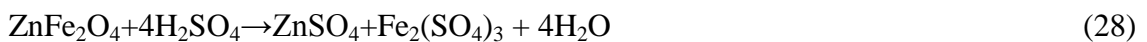
### 2.8.1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi Uygulamaları

#### 2.8.1.1 Waelz klinkerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi

Elektrikli ark fırını (EAF) baca tozlarından wealz prosesi ile oksitli ve karbonatlı çinko cevherleri çinko oksit elde etmek, elektrolitik çinko üretiminin ilk aşamasıdır. Çinko oranı yüksek olan bu ürüne wealz oksit adı verilmektedir. İşlem wealz fırınında gerçekleştirilmektedir. Wealz oksit, Pb ve Cd'un bünyesinden uzaklaştırılması için teksif fırınlarına beslenir. Teksif fırınından alınan ürün de wealz klinker olarak adlandırılır. Klinker sülfürik asit ile 80-90 °C de liç edilmek suretiyle derişimde çinko çözeltileri elde edilmektedir. Liç çözeltileri çinkonun yanında elde edildiği hammaddenin durumuna göre, demir başta olmak üzere diğer elementleri de içermekte olup karmaşık yapı göstermektedir. Bu çözeltiler ya çöktürme ya da solvent ekstraksiyon uygulanmak suretiyle elektroliz işlemlerine uygun hale getirilmektedir (Cole ve ark., 2006; Sole ve ark., 2005; Ritcey, 2006).

Metal oksitler veya ara faz metal oksitler wealz klinkerini içermektedir. Çinko genellikle zinkit (ZnO) formunda bulunmaktadır. Zinkit'ten çinko, sülfürik asitte çözüldürülmek suretiyle çözeltiye alınmaktadır. Liç verimi kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda yapılan liç işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Zinkit'in çeşitli cevherlerden sülfürik asit ve alkali ortamda çözünmesi araştırmaları, bu cevherlerden doğrudan çinko kazanımı amaçlı devam etmektedir (Espiri ve ark., 2006; Abdel-Aal., 2000; Souza ve ark., 2007).

Wealz klinkerinde bulunan metal oksitler (Me<sup>+2</sup> olarak gösterilirse) in sülfürik asitli ortamda çözünmesi aşağıdaki tepkime (27)'de, çinko ferritlerin çözünme tepkime (28)'de verilmiştir (Souza ve ark., 2007).

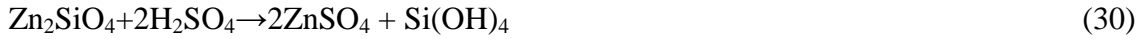
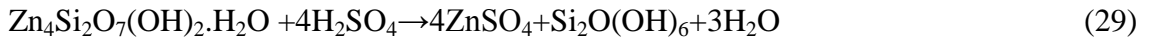


#### 2.8.1.2 Düşük tenörlü ZnCO<sub>3</sub> (simitsonit) cevherlerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi

Günümüzde çinko üretimi ya hidrometalurjik ya da pirometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Hidrometalurjik yöntemlerde liç işlemi ekonomik metal üretiminin ilk ve en önemli adımıdır (Abdel-Aal, 2000).

Çinko üretiminde yaygın yöntem, çinkonun sülfürlü cevherlerden konvensiyonel flotasyon ile zenginleştirilmesi ve daha sonra bu konsantreye piro/hidrometalurjik yöntemleri; karbonatlı çinko cevherlerine ise Wealz Prosesi uygulamak suretiyle kazanılmasıdır. Bugüne kadar kadar değerlendirilemeyen düşük tenörlü oksitli çinko cevherlerinden ise çinkonun kazanılması için yeni çinko üretim prosesleri araştırmaları yoğunlaşarak devam etmektedir. Diğer taraftan sülfürlü olmayan çinko yataklarının metalurjik değerlendirilmesi, sülfürlü olanlarla karşılaştırıldığında, kükürtdioksit emüsyonu gibi önemli bir çevre sorunu oluşturmadığından, daha avantajlı görünmektedir. Asit liçinde ve solvent ekstraksiyon (SX) tekniklerinde ulaşılan yeni gelişmeler de ayrıca sülfür dışı çinko kaynaklarına ilgiyi giderek arttırmaktadır. Görünür gelecekte yıllık çinko üretiminin %10'dan fazlasının sülfür dışı kaynaklardan karşılanması öngörülmektedir.

Oksitli cevherler, çeşitli karbonat ve silikatlı çinko içeren minerallerdir: Bunlar, hemimorfite ( $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ), simitsonit ( $ZnCO_3$ ), hidrozinke ( $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ ), zinkite ( $ZnO$ ), willemit ( $Zn_2SiO_4$ ). Bu mineraller ile birlikte zinkite ( $ZnO$ ) ve kalsite ( $CaCO_3$ ) sülfürik asit ile liç reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Abdel-Aal., 2000; Souza ve ark., 2007).



Abdel-Aal, 2000 düşük tenörlü çinko silikat cevherlerinin sülfürik asit çözeltileri ile 70 °C'de 180 dakika liç sonunda %94'lere ulaşan çinko verimi ile kazanılabileceğini ortaya koymuş ve çözünme kinetiklerini belirlemiştir. Souza ve ark., 2007 ise çinko silikat konsantrelerinin 30-50 °C arasında, 0.2-1 mol/l asit derişimlerinde 5 dakika liç sonunda çinkonun %95'inin çözümlenebileceğini ortaya koymuş ve Willemit'in çözünme mekanizmasını incelemiştir.

### 2.8.1.3 Çinko-mangan cevherlerinin $H_2SO_4$ liçi

Plastik, demir parçaları ve kağıt bileşenlerinden ayrılan alkali ve çinko-karbon pil tozları parçalama ve eleme gibi ön işlemlerden ve nötral liç aşamasından geçirildikten

sonra asidik liç aşamasına tabi tutulmaktadır. Asidik liç aşamasında geri kazanılması istenilen metallerin (çinko ve mangan) solüsyona geçirilmesi için asidik solüsyonu ile liç yapılır. Asidik liç aşamasında, çinko ve mangan geri kazanımında çözünme prosesleri boyunca H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonunda oluşabilecek reaksiyon aşağıda belirtilmiştir. Çinko ve mangan oksitler, (34) ve (35)'deki tepkimelere göre seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonlarında kantitatif olarak çözünebilirler (Sayılğan, 2009).



### 2.8.2 SX Uygulamaları

Solvent ekstraksiyon prosesi kolay işletim koşulları, düşük enerji tüketimi ve iyi ayırma etkisi gibi avantajlara sahiptir. Çinko geri kazanımında yüksek verimler elde edilmektedir. Bununla birlikte bazı solvent ekstraktanların çok pahalı olması, dolayısıyla endüstriyel ölçekte yüksek maliyetlere sebep olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Xu vd., 2008).

Martin vd. (2001) liç solüsyonundan çinko geri kazanımında ekstraktant olarak di-(2- etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) kullanmışlardır. Devi vd. (2000) CYANEX 272 sodyum tuzu kullanarak %5 mangan ve %99 çinko ekstraksiyonu sağlamışlardır. Benzer olarak, El-Nadi vd. (2007) de kerosen içerisinde 0,75 M CYANEX 301 ile Zn ve Mn ekstraksiyonunu sırasıyla %98 ve %7 olarak bulmuşlardır. Ayrıca sülfat solüsyonundan mangan separasyonunda kerosen içerisinde di-(2-etilhekzil) fosfonik asit (NaD2EHPA) ve 2-etilhekzilfosfonik asit mono-2-etilhekzil ester (PC 88A) de kullanılmaktadır. Tüm ekstraktantlarda denge pH'sının artmasıyla metal iyonlarının ekstraksiyon yüzdeleri artmıştır.

Çinko ekstraksiyonu CYANEX 272 ve CYANEX 302 ile pH 3'de etkili olurken, CYANEX 301 ile etkili çinko ekstraksiyonuna pH ≤ 2'de ulaşılmaktadır (Rickelton ve Boyle, 1990; El-Nadi vd., 2007).

#### 2.8.2.1 CYANEX-272 üzerine yapılan çalışmalar

CYANEX-272'nin atık çözeltilerdeki çinkoyu sülfatlı, klorlu ve nitratlı ortamdaki yüklemeleri A.M.I. ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmada incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda CYANEX-272'nin 4 aşamada 0.105 M çinkoyu yüklediği gözlemlenmiştir. Ayrıca CYANEX-272 ve sülfat konsantrasyonunun



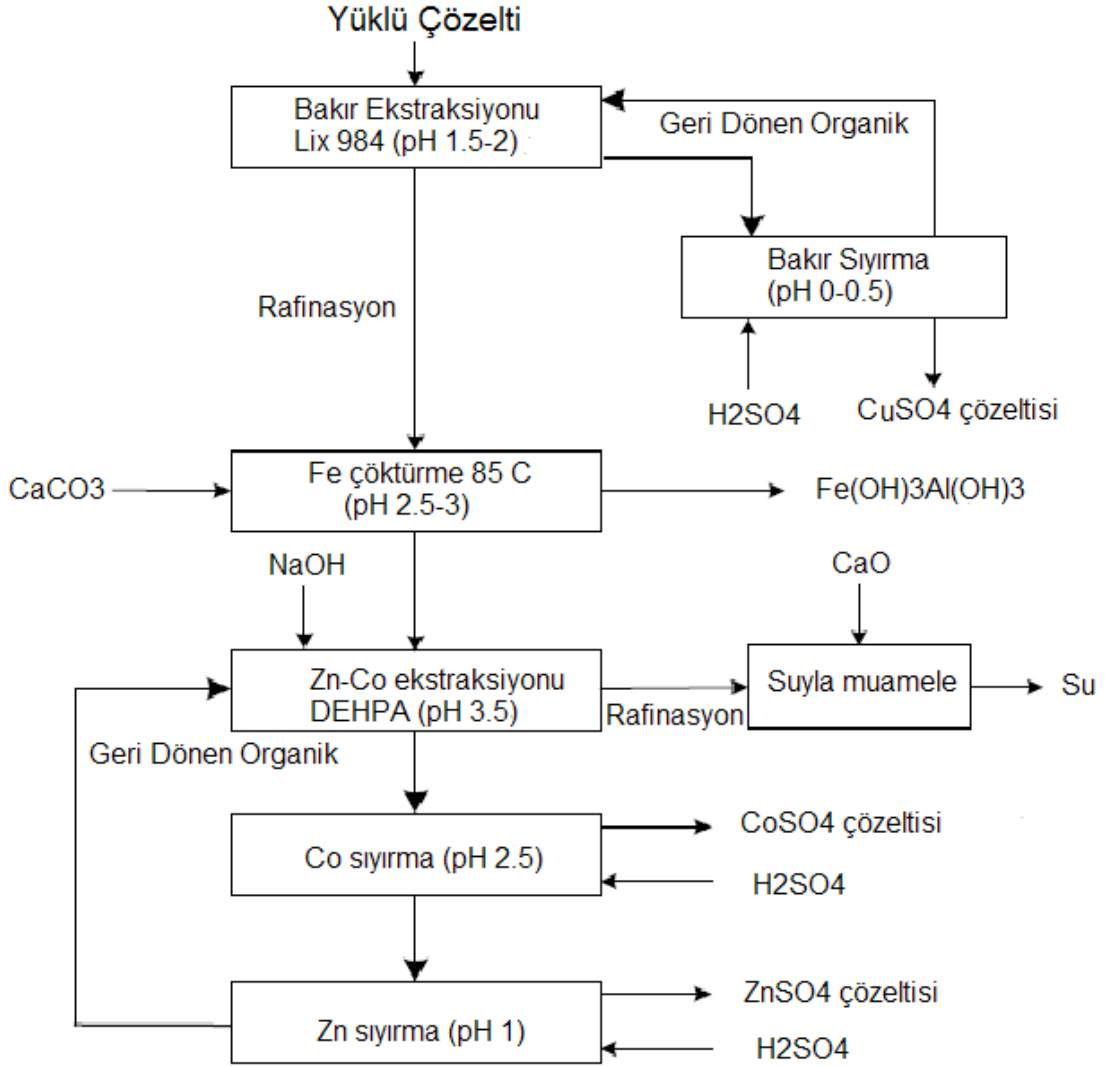
artışıyla çinko yüklenmesinin arttığı, klor ve nitrat konsantrasyonunun artışıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Sıyırma işleminde nitrik asit, hidroklorik ve sülfürik asidin çinkoyu organikten sıyırma etkin olduğunu gözlemlemişlerdir. Çinkonun %94-97'sini organiğe yüklerken, sıyırma %96'sını geri kazanabilmişlerdir (Ali ve ark., 2005).

Kobalt içeren bir çözülden kobaltın kazanılması için besleme çözeltisinin pH'ı, CYANEX-272 konsantrasyonu, besleme çözeltisindeki kobalt iyonları konsantrasyon, sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonu ve dağılım katsayısı gibi parametreler Basudev ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarla pH 6.00 ve 0.75 M CYANEX-272 yükleme için optimum koşul olarak belirlenmişken, 0.25 M sülfürik asit sıyırma için optimum derişim olarak belirlenmiştir. Dağılım katsayısı ise 1136 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda kobalt yükleme kapasitesinin artmasıyla organik konsantrasyonunun arttığını gözlemlemişlerdir (Basudev ve ark., 2006).

Kobalt, nikel ve magnezyum içeren sülfatlı çözülden CYANEX-272 ve CYANEX-302 kullanımıyla kobalt ve nikelin kazanımını Tsakiridis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada çalışılmıştır. Denge pH'ları, sıcaklık, organik konsantresi ve organik fazla sıvı fazın oranları bu çalışmada araştırılmıştır. Yapılan deneylerde CYANEX-272 ile çözüdeki kobalt ve magnezyumun tek aşamada pH 6, sıcaklık 40 °C, organik konsantrasyonu %20 ve S/O oranı 2.50 iken organiğe alındığı ve geriye nikelce zengin bir çözelti elde edilmiştir. Devam eden aşamada 4 M sülfürik asitle, 40 °C'de O/S oranı 2.00 olarak ayarlanıp kobalt ve magnezyum içeren CYANEX-272 3 aşamada sıyırılmıştır. Elde edilen çözülden kobalt ve magnezyum ayrımı pH 5, 40 °C, organik konsantrasyonu %20 ve S/O oranı 2.00 olduğunda CYANEX-302 kullanarak yapılmıştır. Yapılan iki aşama yükleme ile kobalt organiğe alınırken magnezyumun çözüde kaldığı gözlenmiştir. CYANEX-272'nin sıyırılmasıyla elektro kazanıma uygun çözelti elde edilmiştir. Nikelce zengin çözeltinin pH 7.50, 40 °C, organik konsantrasyonu %10 ve S/O oranı 2.40 olduğunda CYANEX-272'ye yüklenip 2 M sülfürik asitle sıyırılmasıyla elektro kazanıma uygun çözelti üretilmiştir (Tsakiridis ve ark., 2004).

Liç çözeltisinden bakır, nikel ve kobaltın kazanımını ise Sahu ve arkadaşları çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada metod olarak önce liç çözeltisinden Lix 84 ile bakır daha sonra ise CYANEX-272 ile kobalt ve nikel ayrımı yapılmıştır. Elde edilen liç çözeltisi 2.80 g/L bakır, 6.16 g/L nikel, 0.156 g/L kobalt ve 5.96 g/L demir

içermektedir. İlk işlem olarak pH 4.50'ye yükseltilerek çözüldüden demir uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ise Lix 84 ile bakır, CYANEX-272 ile kobalt ve ardından yine CYANEX-272 ile nikelin çözüldüden kazanıldığı gözlenmiştir (Sahu ve ark., 2004).



Şekil 2.20 Bakır sülfat çözeltisinden bakır, kobalt ve çinkonun solvent ekstraksiyonla kazanılması (Kongolo ve ark., 2003).

### 2.8.2.2 DEHPA üzerine yapılan çalışmalar

Başlangıç derişimi 0.37 M kadmiyum ve 0.37-0.68 M nikel olan çözeltiden DEHPA ile kazanılmasını Galan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Yapılan çalışmalar sonucunda 0.37 M kadmiyum DEHPA'ya pH 3.50'de 0.22 M'larının yüklendiği ve 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sıyırma çözeltisi ile hepsinin alındığı gözlenmiştir (Galan ve ark., 1997).

Bitmiş nikel-kadmiyum pillerinden solvent ekstraksiyonla nikel ve kadmiyumu geri kazanmasını Nogueira ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. İlk olarak hazırlanan ve 80 g/L nikel, 30 g/L kadmiyum ve 1-3 g/L kobalt içeren asit çözeltisi iki aşamada yüklenmiştir. İlk aşamada 1 M DEHPA ile kadmiyum ve ikinci aşama 0.50 M

CYANEX-272 ile kobalt ayırımı çalışılmıştır. İlk aşamada 1M DEHPA'ya kadmiyumun %99.70'ini yüklemiş ve organiğe yüklenen kadmiyumun yaklaşık 30 g/L'e ulaştığı belirlenmiştir. Daha sonra bu organiğe uygulanan saflaştırma işleminden sonra organik sıyırma işlemine tabi tutulmuş ve 195 g/L kadmiyum, 0.14 g/L kobalt, 0.04 g/L nikel içeren çözelti elde edilmiştir. İkinci aşamada kobaltın ayrılması işleminde, %99.50 oranında kobaltın çözeltilerden alındığı ve organikte 8 g/L kobalt içeriğine ulaştığı belirlenmiştir. Organik sıyırma işleminden sonra 126 g/L kobalt, 0.07 g/L nikel, 0.50 g/L kadmiyum içeren çözelti elde edilmiştir (Nogueira ve ark., 1999).

Çinko ve manganın sülfatlı çözeltilerden sodyum tuzlarıyla karıştırılmış DEHPA, PC88A ve CYANEX-272 kullanımıyla ayırımını Nathsarma ve arkadaşları çalışmışlardır. Yapılan solvent ekstraksiyon çalışmasında 0.01 M çinko ve mangan içeren sülfat çözeltilerinden gerçekleştirmişlerdir. Yükleme denge pH'nın artmasıyla arttığını görmüşlerdir. 0.03 M'dan 0.06 M'a NaDEHPA konsantrasyonunun artmasıyla çinko ve mangan ayırma faktörünün arttığı gözlenmiştir. Çinko ve mangan ayırımının 0.05 M NaPC88 ile maksimum olduğu belirlenmiştir. Sülfat çözeltilerinden çinko ve mangan ayırımının tüm organikler için mümkün olduğu en yüksek verimi ise 0.05 M NaPC88 ile elde ettiklerini gözlemlemişlerdir (Nathsarma ark., 2006).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Materyal

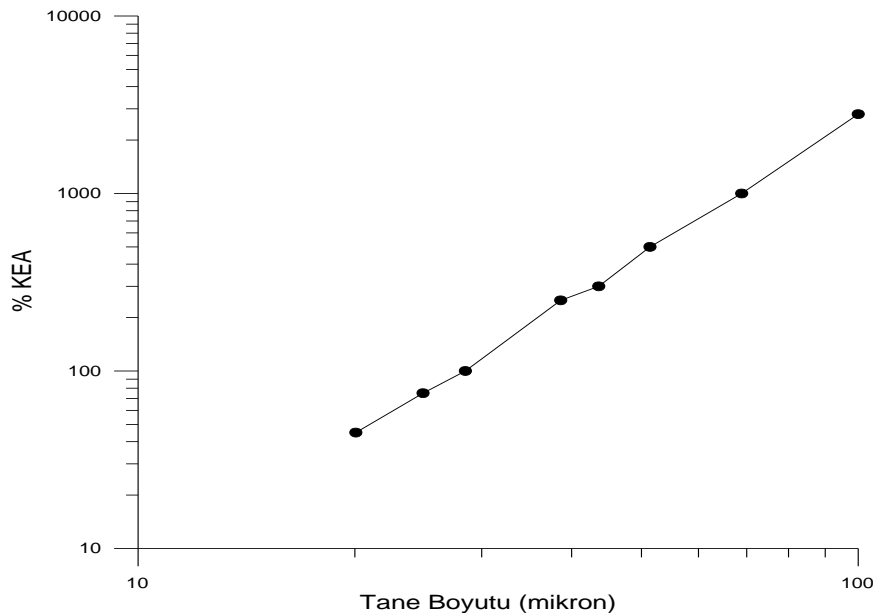
##### 3.1.1 Numunenin Tanımı

Çalışmalarda kullanılmak üzere ‘Hakkari-Üzümlü Oksitli Çinko Cevher’ yatağından numune temin edilmiştir. Cevher numunesi 98 kg olup, yoğunluğu  $4.65 \text{ g/cm}^3$  olarak belirlenmiştir.

Numune önce konileme-dörtleme yöntemi ile azaltılmış daha sonra çeneli kırıcıda -2.80 mm’ye kırılmıştır. Kırılmış numuneler, Jones ızgarası ve numune bölücü kullanmak suretiyle azaltılmış ve bu numunelerin azaltılmış örnekleri üzerinde tane boyutu, kimyasal ve mineralojik analiz çalışmaları yürütülmüştür. Numunenin kırıcı çıkışı elek analizi sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Numunenin kırıcı çıkışı (-2.8 mm) KEA analizi sonuçları.

Tane Boyu (mikron)	Hakkari Oksitli Çinko Cevheri
-2800+1000	100.00
-1000+500	68.89
-500+300	51.39
-300+250	43.62
-250+100	38.62
-100+75	28.48
-75+45	24.87
-45	20.06



Şekil 3.1 (-2.8 mm) Kırıcı çıkışı % KEA eğrisi.

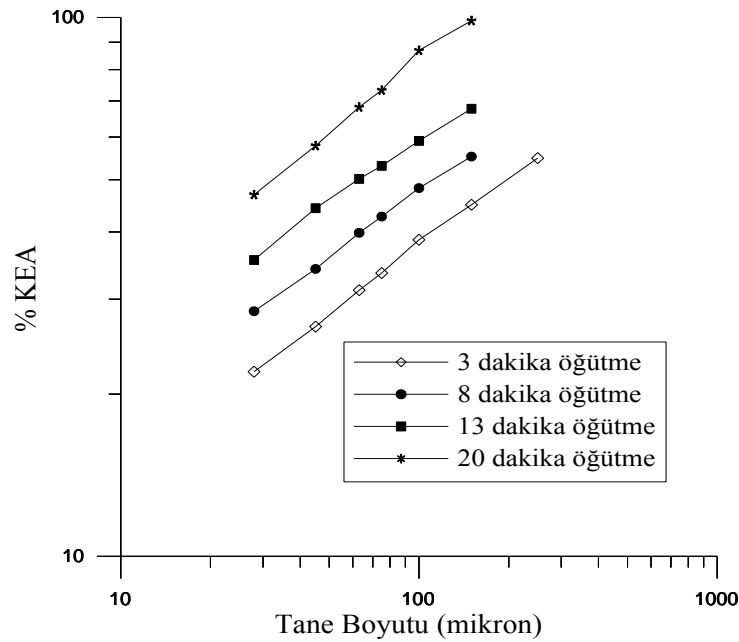
### 3.1.2 Numune Hazırlama

-2.8  $\mu\text{m}$ 'ye kırılmış Hakkari Oksitli Çinko Cevherinin ilgili öğütme süreleri ve sonuçları aşağıda Tablo 3.2 ve Şekil 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Hakkari oksitli çinko cevherinin değişik sürelerde öğütme % KEA sonuçları.

Değirmen koşulları: (değirmen dönüş hızı = 14.5 rpm, öğütülen cevher miktarı = 1 kg, toplam çubuk ağırlığı = 29 kg, çubuk sayısı = 13,  $d_{80} = -250 \mu\text{m}$ )

Tane İriliği (mikron)	KEA, (%)			
	3 (dakika)	8 (dakika)	13 (dakika)	20 (dakika)
-250+150	54.82			
-150+100	44.92	55.19	67.70	98.64
-100+75	38.68	48.24	59.02	86.86
-75+63	33.55	42.71	53.05	73.29
-63+45	31.19	39.84	50.16	68.19
-45+28	26.69	34.15	44.26	57.82
-28	22.01	28.50	35.48	46.90



Şekil 3.2 Hakkari oksitli çinko cevherinin farklı sürelerde öğütülmüş ürünlerin % KEA eğrileri.

### 3.1.3 Kimyasal Bileşim

Tablo 3.3'de Hakkari-Üzümlü Oksitli Çinko Cevher numunelerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir. Analizler Ekin Maden A.Ş.'nin Ankara laboratuvarında yaptırılmıştır.

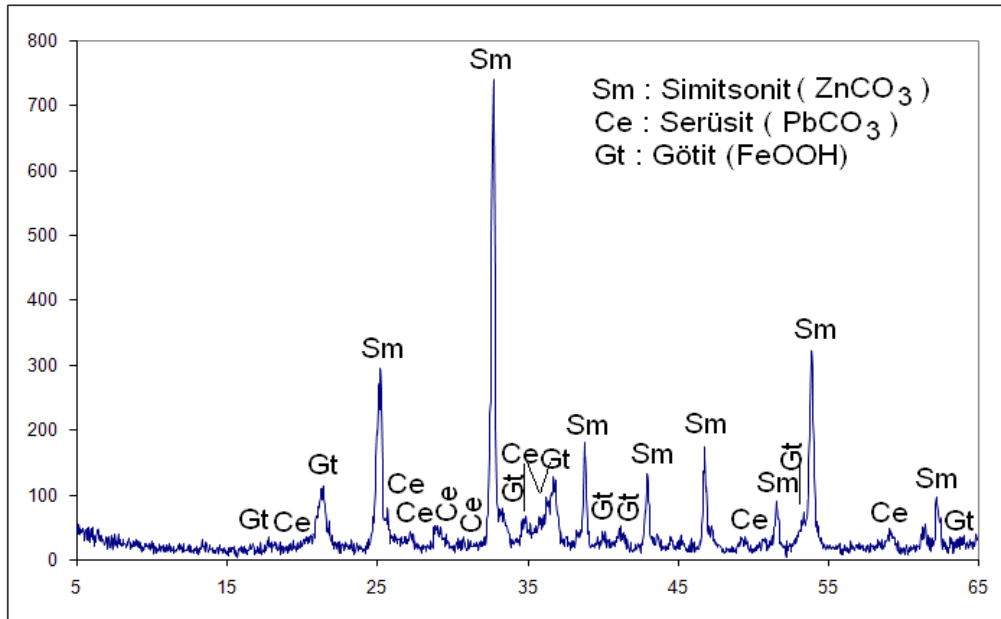
Tablo 3.3 Hakkari oksitli çinko numuneninin kimyasal bileşimi.

İçerik	Hakkari-Üzümlü Oksitli Çinko Cevheri (%)
Zn	25.44
Fe	21.20
Pb	4.20
Cu	<0.01
Mn	0.17
Ca	0.47
Cd	0.09
Ni	<0.01
SiO <sub>2</sub>	3.68
S	0.18
As	0.28
K	<0.10
Na	<0.10
Nem	0.51

### 3.1.4 Mineralojik Bileşim

Oksitli çinko numunelerinden parlatma ile temiz yüzey elde etmek mümkün olmadığı için mineralojik determinasyon çalışmaları XRD ile yapılabilmektedir. XRD analizleri, C.Ü Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde bulunan Rigaku DMAX III model X-ray diffractometer (XRD) ile Cu K $\alpha$ ' radition 35 kV ve 15 mV koşullarında yapılmıştır.

Bu numuneninin XRD analiz sonucu Şekil 3.3'de verilmiştir. Belirlenen başlıca mineraller; simitsonit (ZnCO<sub>3</sub>), götit (FeOOH) ve serüsit (PbCO<sub>3</sub>) dir.



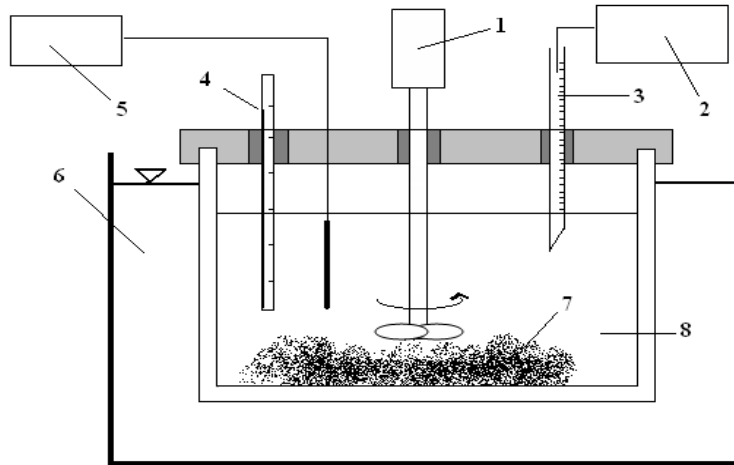
Şekil 3.3 Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevher numunesinin XRD analizi.

## 3.2 Metod

### 3.2.1 Liçing Araştırmaları

Sülfürik asit liç işleminde; karıştırma hızı, liç süresi, asit derişimi, liç sıcaklığı, tane boyutu ve katı/sıvı (cevher/çözücü) oranı liç parametreleri incelenmiştir.

Liç araştırmalarında kullanılan düzenek Şekil 3.4’de verilmiştir. 1000 ml’lik cam beher liç işleminde liç kabı olarak kullanılmıştır. Ortam sıcaklığı, sıcaklığı ayarlanabilen bir su banyosu kullanılmak suretiyle kontrol altında tutulmuştur. Liç sırasında beher, 4 deliği olan kauçuk bir kapakla kapatılmıştır. Bu kapak deliklerinden bir tanesi karıştırma işlemini sağlayan karıştırıcı için, ikincisi termometre ile sıcaklığı kontrol etmek için, üçüncüsü ihtiyaç duyulması halinde buharlaşmayı önlemek üzere geri için ve dördüncüsü liç sırasında numune almak için kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan liç deney düzeneği (Ursavaş, 2008).

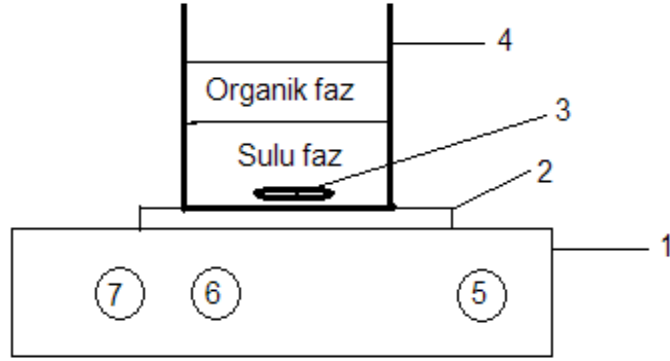
(1- Karıştırıcı, 2- Asit deposu, 3-Mezür, 4- Termometre, 5- pH metre, 6- Su banyosu, 7- Cevher, 8- Liç çözeltisi)

### 3.2.2 Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları

Organik faza yükleme işlemi deneyleri, hazırlanmış organiklerle yine sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerin belirli oranlarda kullanılarak, diğer bir ifadeyle sıvı ve organik fazların bir beherde belirlenen bir süre (20 dakika) karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yükleme sonrası organik-sulu faz ayırımı bir karni yardımı ile yapılmıştır. Yükleme sonunda sulu fazın dengeye ulaşmış pH’ı ölçülmüştür ve 100 ml lik bir balon jøjeye alınmıştır. Sulu fazda kalan, organiğe yüklenememiş element miktarı AAS de belirlenmiştir. Organiğe yüklenen miktar, başlangıçtaki sulu fazdaki element miktarı ile yükleme sonunda sulu fazda geriye kalan miktar farkını oluşturmaktadır. Yükleme

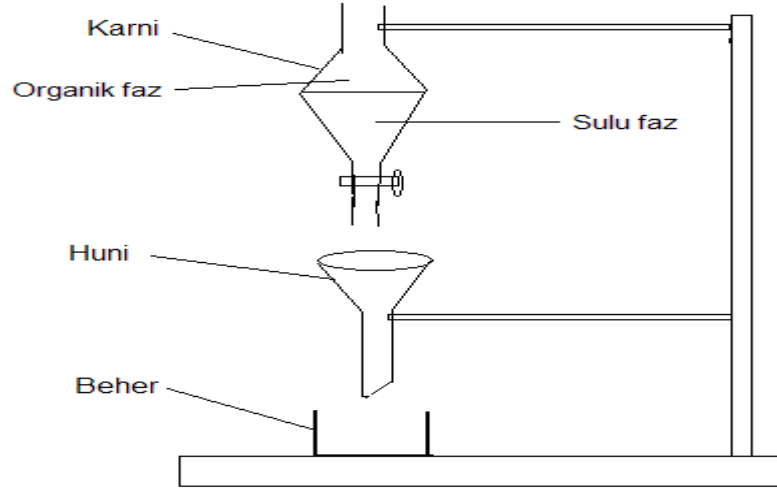
dengelenmiş pH eğrilerinin pH'ını belirleyebilmek için, başlangıç sulu faz çözeltisine 2.50 M ve 1 M NaOH çözeltilerinden uygun miktarlarda ilave edilmiştir. Sulu fazda yükleme sonrası meydana gelebilecek çökelmelerin sulu faz analizini etkilememesi için ortam asitlendirilmiştir.

Solvent ekstraksiyon deneylerinin yapılışında kullanılan düzenekler Şekil 3.5 ve 3.6'da verilmiştir (Ursavaş, 2008).



Şekil 3.5 Solvent ekstraksiyon yükleme ve sıyırma deney karıştırma düzeneği (Ursavaş, 2008).

(1- Manyetik karıştırıcı, 2- Manyetik tabla, 3- Manyetik balık, 4- Beher, 5- Açma kapama tuşu, 6- Hız ayar tuşu, 7- Sıcaklık ayar tuşu)



Şekil 3.6 Solvent ekstraksiyon organik ve sulu faz ayırma düzeneği (Ursavaş, 2008).



## 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

### 4.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçi Araştırmaları

Çözünme kinetiğinin belirlenmesi amacıyla liç işleminin; karıştırma hızı, liç süresi, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi, liç sıcaklığı, tane boyutu ve katı/sıvı oranları parametreleri incelenmiştir.

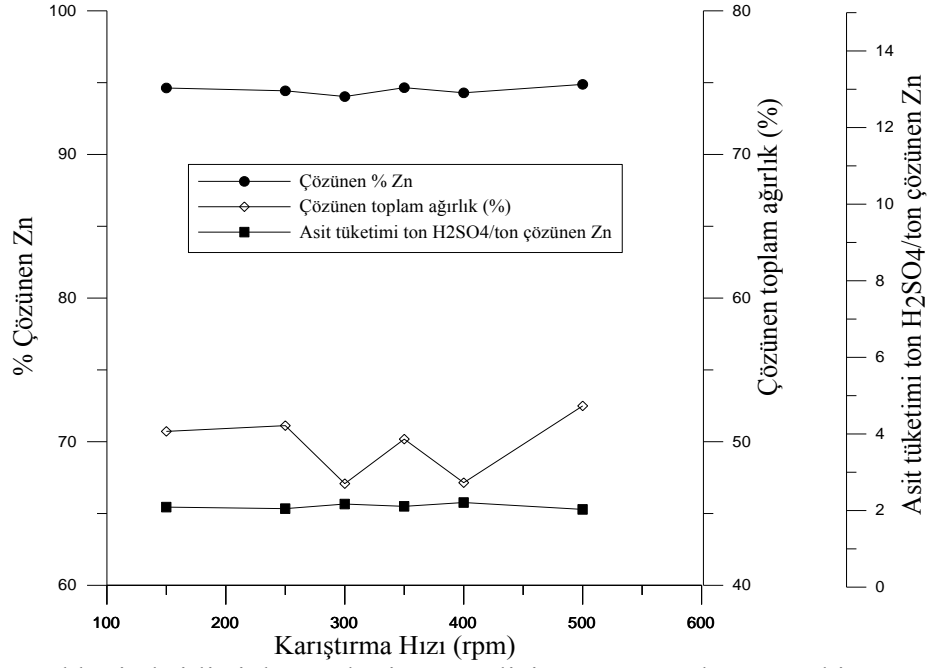
#### 4.1.1 Karıştırma Hızının Etkisi

150, 250, 300, 350, 400 ve 500 rpm'de karıştırma hızının incelendiği deneyler yapılmıştır. Liç sonrası pülp süzölmüştür. Çözünmeyen kısımdan, toplam çözünen miktar ve çözünen elementlerin analizleri yapılmıştır. Çözelti analizinden ise asit tüketimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir

Tablo 4.1 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Karıştırma hızının etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 60 °C, süre = 120 dak., K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 75 g/l, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Karıştırma Hızı (rpm)	Çözünen			Asit Tüketimi	
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Miktar (g)	tonH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Çözünen (g/g)	ton Zn (M/M)
150	50.72	94.63	19.41	1.67	2.09
250	51.12	94.43	19.23	1.60	2.05
300	47.08	94.03	20.10	1.68	2.17
350	50.18	94.65	19.66	1.63	2.11
400	47.15	94.29	20.52	1.71	2.21
500	52.49	94.88	21.54	1.78	2.03



Şekil 4.1 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Karıştırma hızının etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 60 °C, süre = 120 dak., K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 75 g/l, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Karıştırma hızının etkisiyle ortaya çıkan sonuçları şöyle sıralayabiliriz;

Karıştırma hızının 150 rpm'den 500 rpm'e artmasıyla çinko çözünürlüğünde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. En uygun karıştırma hızının 350 rpm olduğu anlaşılmıştır. Toplam çözümlenen ağırlık miktarı için de benzer durum söz konusudur. Çözünen toplam ağırlık %50 civarında olmaktadır. Ayrıca, demir çözünmesi tespit edilememiştir.

Çözümlenen ton çinko başına tüketilen sülfürik asit miktarı (mol/mol olarak) 2 civarında olup bu sonuç çinko dışında çözümlenen diğer minerallerinde oldukça az olduğunu saptanmıştır.

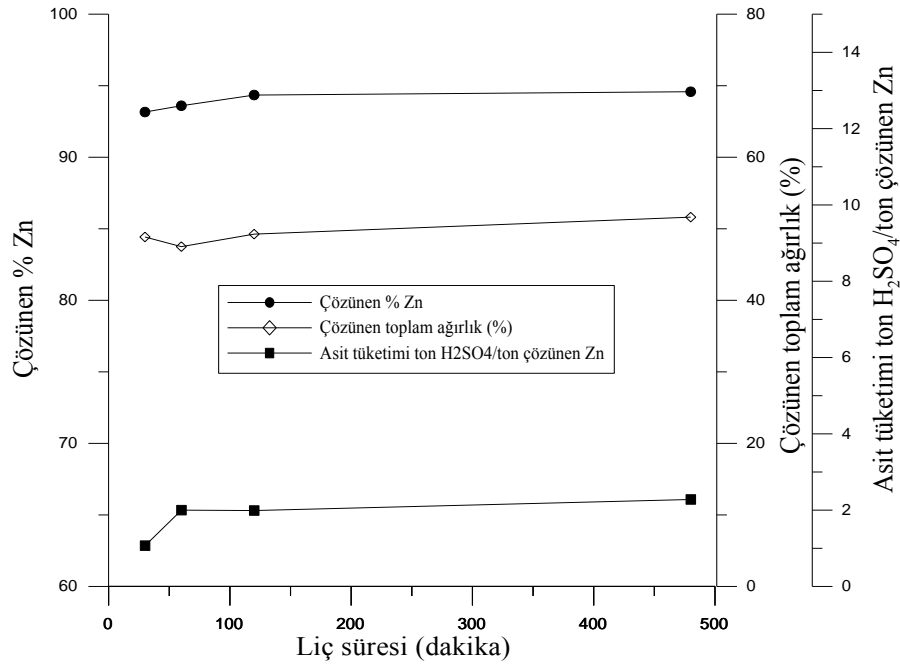
#### 4.2.2 Liç Süresinin Etkisi

30, 60, 120 ve 480 dakikada liç süresinin incelendiği deneyler yapılmıştır. Tablo 4.2 ve Şekil 4.2'de elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.2 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Liç süresinin etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 75 g/l, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Liç Süresi (dakika)	Çözünen			Asit Tüketimi	
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Miktar (g)	tonH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / (g/g)	Çözünen ton Zn (M/M)
30	48.85	93.16	9.798	0.83	1.07
60	47.50	93.60	18.42	1.55	2.00
120	49.25	94.35	18.48	1.54	1.99
480	51.62	94.58	20.97	1.74	2.28



Şekil 4.2 Hakkari oksitli çinko cevherinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Liç süresinin etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 75 g/l, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Liç süresinin etkisiyle ortaya çıkan sonuçları şöyle sıralayabiliriz;

Liç süresinin 30 dakikadan 480 dakikaya kadar arttırıldığı koşullarda çinkonun çok az etkilenerek %93.16'dan %94.58'e yükseldiği, toplam çözünen ağırlığında yine %48.85'den %51.62'ye ulaştığı görülmektedir. Çinko verimi sürenin artmasıyla çok fazla etkilenmemiştir. Böylece liç süresi 60 dakika seçilmiştir. Çinko verimi bu koşullarda %93.60 daha az asit tüketilerek gerçekleşmektedir.

Yine çözüldürülen ton çinko başına tüketilen asit miktarının (mol/mol) 2 civarında olduğu ancak asit tüketiminin liç süresi uzadıkça arttığı görülmektedir.

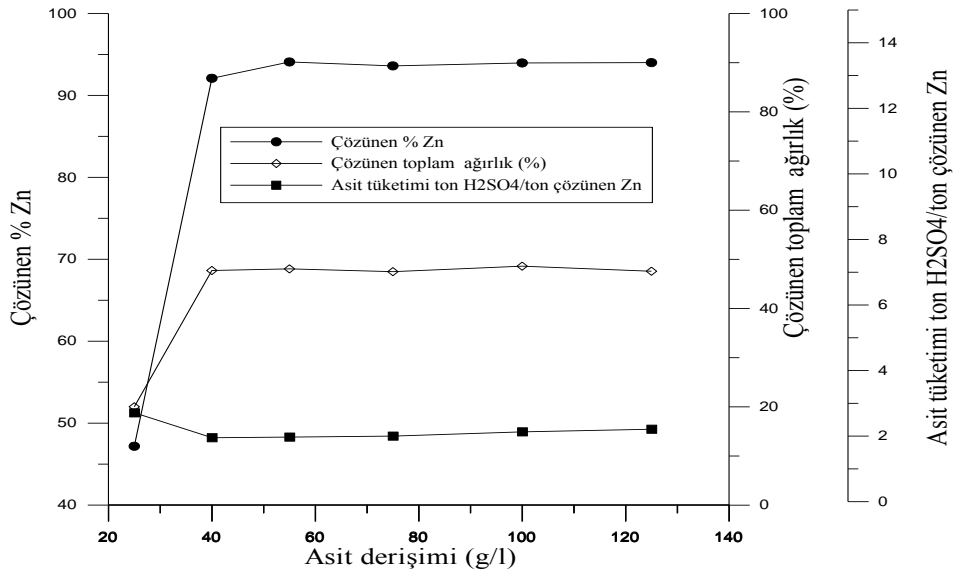
#### 4.2.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Derişiminin Etkisi

25, 40, 55, 75, 100 ve 125 g/l asit derişimlerinde sülfürik asit derişiminin etkisinin incelendiği deneyler yapılmıştır. Tablo 4.3 ve Şekil 4.3’de elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.3 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Asit Derişimi (g/l)	özünen			Asit Tüketimi	
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Miktar (g)	tonH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / çözünen ton Zn (g/g)	(M/M)
25	20.01	47.18	12.50	2.08	2.71
40	47.74	92.09	17.55	1.50	1.95
55	48.07	94.08	18.29	1.53	1.97
75	47.50	93.60	18.42	1.55	2.00
100	48.61	93.96	19.63	1.64	2.13
125	47.59	94.00	20.33	1.70	2.21



Şekil 4.3 Hakkari oksitli çinko cevherinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Asit derişiminin etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Asit derişiminin etkisiyle ortaya çıkan sonuçları şöyle sıralayabiliriz;

Asit derişimi 25 g/l’den, 125 g/l’ye arttıkça girdiye göre toplam çözünmenin %20.01’den %47.59’a arttığı görölmektedir. Tüketilen asit miktarının ton cevher başına yine 2 M civarında olduğu görölmektedir.

Çinko özünmesinin de asit derişimine bağlı olarak 25 g/l asit derişiminde %47.18 ve 125 g/l’de %94.00 olduğu görölmektedir. Böylece asit derişimi 75 g/l de yüksek

verimlerde çinko çözünmesini sağladığı için uygun olacağı için uygun görülmüştür. Bu koşullarda cevherden %93.60 oranında çinko, 18.42 gram asit tüketilerek elde edilmiştir.

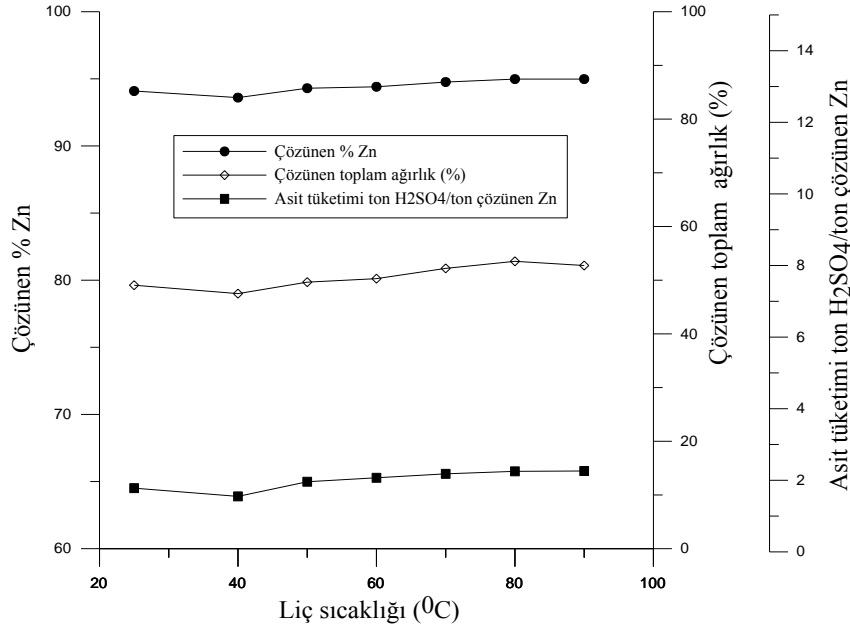
#### 4.2.4 Liç Sıcaklığının Etkisi

25, 40, 50 60, 70,80 ve 90 °C sıcaklıklarda liç sıcaklığının etkisinin incelendiği deneyler yapılmıştır. Tablo 4.4 ve Şekil 4.4’de elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.4 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Liç sıcaklığının etkisi.

Koşullar : (süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Liç Sıcaklığı (°C)	Çözünen			Asit Tüketimi	
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Miktar (g)	tonH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Çözünen ton Zn (g/g)	(M/M)
25	49.07	94.09	16.46	1.38	1.78
40	47.50	93.60	18.42	1.55	1.55
50	49.63	94.30	19.15	1.60	1.96
60	50.29	94.41	19.15	1.59	2.07
70	52.20	94.76	20.27	1.68	2.18
80	53.52	94.98	20.99	1.74	2.25
90	52.73	94.98	21.20	1.75	2.26



Şekil 4.4 Hakkari oksitli çinko cevherinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Liç sıcaklığının etkisi.

Koşullar: (süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d<sub>80</sub> = -250 µm)

Liç sıcaklığının etkisiyle ortaya çıkan sonuçlar şöyle sıralayabiliriz;

Çözünmenin liç sıcaklığına bağlı olarak artmadığı sabit kaldığı görülmektedir. Çözünen çinko oranı %94 olup liç sıcaklığının artışına bağlı olarak sadece gang çözünmesi artmaktadır. Bu da kısmi bir asit tüketimi artışına karşı gelmektedir.

Diğer taraftan ise, liç sıcaklığı 25 °C olarak seçilmiştir. Bu koşullarda gang daha az çözünmektedir. Ancak, çinko çözünmesi %94.09 olup asit tüketimi de 16.46 gramda kalmaktadır.

#### 4.2.5 Tane Boyutunun Etkisi

3, 8 ve 20 dakika öğütülmüş cevher üzerinde tane boyutunun etkisinin incelendiği deneyler yapılmıştır. Tablo 4.5 ve Şekil 4.5’de elde edilen sonuçlar verilmiştir

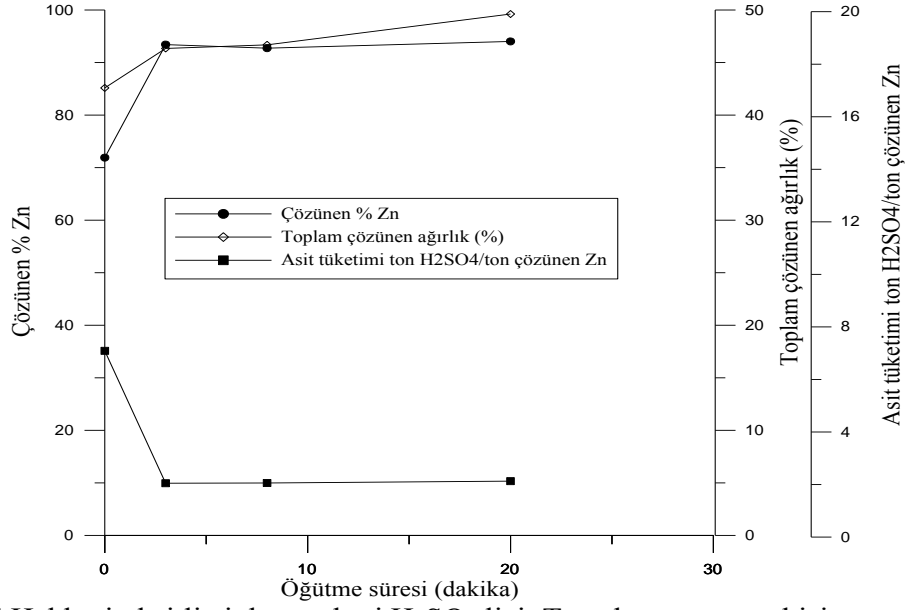
Tablo 4.5 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Tane boyutunun etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 25 °C, süre = 120 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55 g/l, cevher miktarı = 50 g)

Öğütme Süresi (dakika)	% 80’in Geçtiği Tane Boyutu (µm)	Çözünen			Asit Tüketimi	
		Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Miktar (g)	tonH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Çözünen (g/g)	ton Zn (M/M)
0*	1050	46.58	71.90	17.45	5.48	7.09
3	780	46.34	93.42	18.78	1.58	2.05
8	430	46.68	92.73	18.78	1.59	2.06
13**	250	49.07	94.09	16.46	1.38	1.78
20	90	49.62	94.02	19.61	1.64	2.13

(\*) -2.8 mm’ye kırılmış cevher.

(\*\*) Liç süresi farklı olup 60 dakikadır.



Şekil 4.5 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Tane boyutunun etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 25 °C, süre = 120 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55 g/l, cevher miktarı = 50 g)

Tane boyutunun etkisiyle ortaya çıkan sonuçları şöyle sıralayabiliriz;

Tane boyutu küçüldükçe çinko çözünmesi artmaktadır. %80'in -1050 µm olduğu durumda (kırıncı çıkışı) çözündürülen çinko miktarı %71.90 iken %80'in -90 µm' ye ulaştığı koşullarda çinkonun çözüm verimi % 94'e ulaşmaktadır. Çözündürülen toplam ağırlıkta ise kısmi bir artış olmaktadır.

Katı/sıvı oranında ise, 3 dakika öğütme, %80'i -780 µm tane iriliği seçilmiştir. Bu tane iriliğinde %93 çinko çözündürülmektedir.

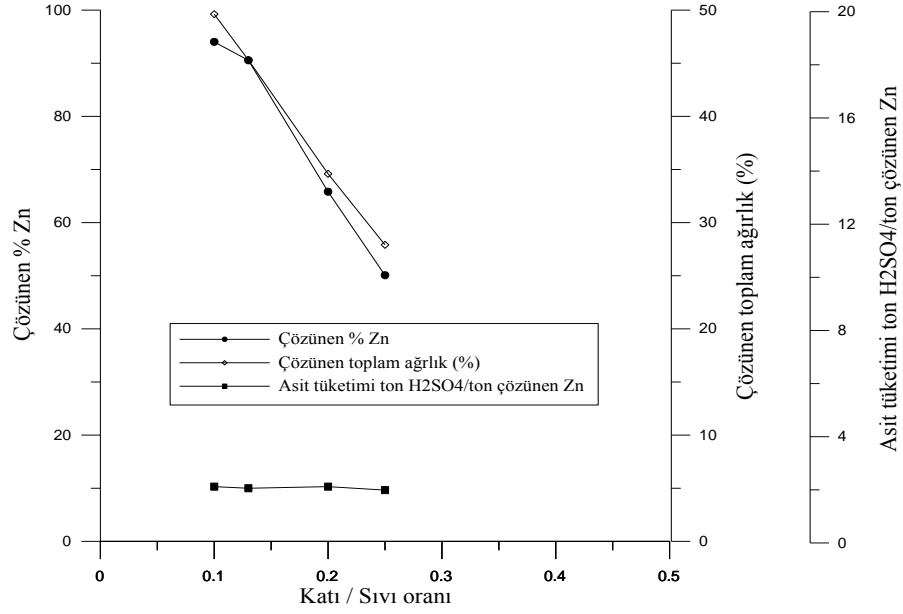
#### 4.2.6 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

1/4, 1/5, 1/7.5 oranlarında katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneyler yapılmıştır. Liç deneylerinde çözelti miktarı sabit tutulup, cevher miktarı artırılarak katı/sıvı oranları belirlenmiştir. Tablo 4.6 ve Şekil 4.6'da elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.6 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Katı/sıvı oranının etkisi.

Koşullar: (sıcaklık = 25 °C, süre = 120 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55 g/l, d<sub>80</sub> = -780 µm)

Katı/Sıvı Oranı	Çözünen			Asit Tüketimi	
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Miktar (g)	tonH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Çözünen ton Zn (g/g)	(M/M)
1/4	27.91	50.09	27.5	1.54	1.99
1/5	34.59	65.82	27.5	1.64	2.12
1/7.5	45.31	90.55	24.12	1.59	2.06
1/10	49.62	94.02	19.61	1.64	2.12



Şekil 4.6 Hakkari oksitli çinko cevheri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi: Katı/sıvı oranının etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 25 °C, süre = 120 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55 g/l, cevher miktarı = 50 g, d<sub>80</sub> = -780 µm)

Katı/sıvı oranının etkisiyle ortaya çıkan sonuçları şöyle sıralayabiliriz;

Katı/sıvı oranı azaldıkça toplam çözünmenin arttığı görülmektedir. Çinko çözünmesinin 1/10 katı/sıvı oranında %94.02 olduğu belirlenmiştir.

1/10 katı/sıvı oranında toplam çözüldürülen ağırlık %49.62 olup 19.61 gram asit tüketilmektedir.

#### 4.3 Optimum Liç Koşulları

Hakkari oksitli çinko cevheri için yukarıda incelenen parametrelerin ışığında optimum liç koşulları olarak;

Liç karıştırma hızı: 350 rpm

Liç süresi: 120 dakika

Liç asit derişimi: 55 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> g/l

Liç sıcaklığı: 25 °C

Cevher tane iriliği: %80'i -780 µm

Katı/sıvı (cevher / çözelti) oranı: 1/10 belirlenmiştir.

Optimum koşullarda çinko ve demir ile beraber çözeltiye alınmış olan minerallerin çözünme verimleri Tablo 4.7'de verilmiştir.

Çözeltiye alınan elementlerin liç verimleri dikkate alındığında çinko ile beraber; kalsiyumun (%98), kadmiyumun (%94) ve alüminyumun (%55) oranlarında çözüldürülmüş olduğu dikkat çekmektedir. Bununla birlikte demir ise %2.8 oranında



çözünmektedir. Bu sonuçlar ışığında; beslenen cevher ve liç kekinin analizlerinden yapılan hesaplardan hareketle, çinkonun liç çözeltilerinden kazanma araştırmaları için liç çözeltilisinde çinko ile beraber demir ile kalsiyum da önemli oranlarda çözeltide bulunduğu görülmektedir. Diğer safsızlıkla ise; alüminyum, kadmiyum ve arseniktir.

Tablo 4.7 Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevheri: Optimum koşullarda çözünme verimleri ve muhtemel çözelti bileşimi.

Elementler	İçerik		Çözünme Verimi (%)	Muhtemel Çözelti Bileşimi (mg/l)
	Liç Öncesi (%)	Liç Sonrası (%)		
Zn	25.44	3.02	94.02	23918.68
Pb	4.20	9.88	-	
Fe	21.20	40.90	2.80	593.60
Cu	<0.01	<0.1	-	
Mn	0.17	0.34	-	
Ca	0.47	<0.01	98.93	464.97
Cd	0.09	0.01	94.40	84.96
Ni	<0.01	0.01	46.62	4.26
As	0.28	0.42	24.43	68.40
K	<0.10	0.09	54.67	54.67
Al	0.17	0.15	55.29	94.00
SiO <sub>2</sub>	3.68	4.74	35.11	1292.05

#### 4.4 Sülfürik Asit Liç Araştırmalarının Değerlendirilmesi

Cevher numunesinin XRD analizi ve asit liçi sonucu elde edilen liç kekinin XRD analizi Şekil 4.7’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre;

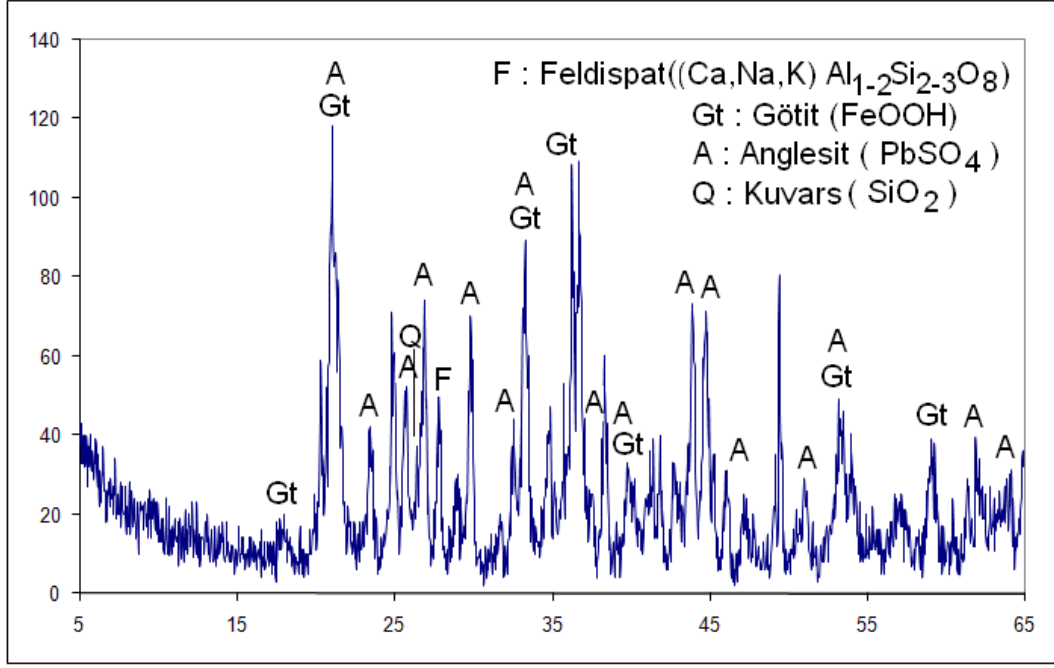
Çinko minerali simitsonit, sülfürik asit ile liç sonucu %94.02 oranında çözümlenmektedir.

Cevherde %21 oranında bulunan demir çok az çözünmektedir. Burada çözümlenen demirin XRD de saptanamamıştır. Ayrıca dolomit ve/veya az miktarda götitin çözünmesi sonucu çözeltiye alınmış olabileceği düşünülmektedir.

Bu cevherde de %4.20 oranında bulunan kurşun (serüzit), sülfürik asit ile çözünmekte ve anglesit oluşturarak çökmektedir.

Liç kekinde tespit edilen silikatlı yapının, muhtemelen feldispat olduğu tahmin edilmektedir. Ağır liç koşullarında bu mineralin asitle reaksiyona girmiş olması beklenirdi.

Optimum koşullarda çözümlenen mol çinko başına 2.12 M sülfürik asit tüketilmektedir. Bu sonuç liç sırasında tüketilen 1.12 M sülfürik asitin gang minerallerini çözümlenmekte tüketildiğini ortaya koymaktadır.

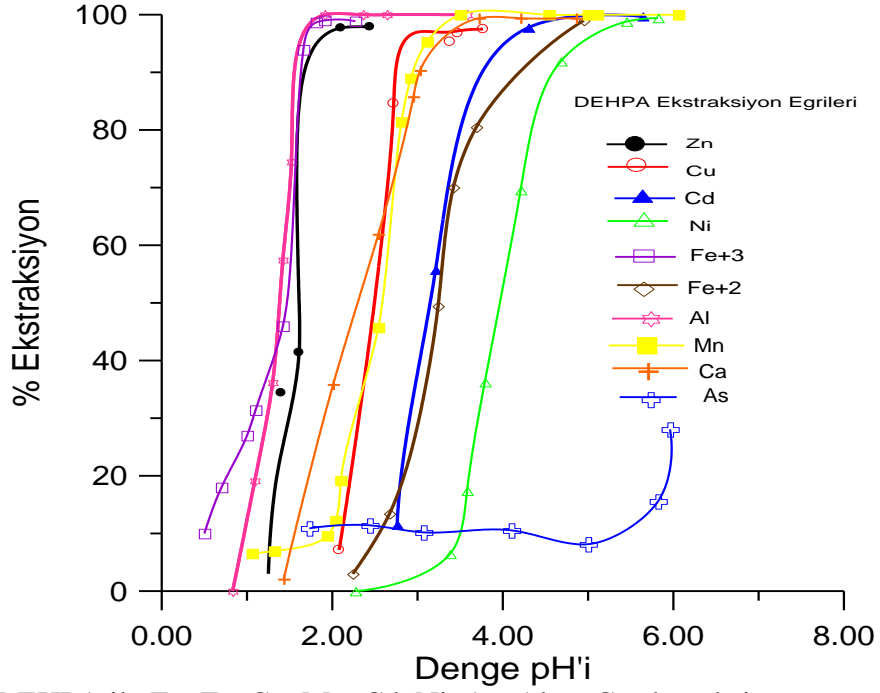


Şekil 4.7 Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevheri optimum koşullarda liç sonucu XRD analizi.

#### 4.5 Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları

##### 4.5.1 Yükleme Eğrilerinin Belirlenmesi

Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevheri liç çözeltilerinde bulunan Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca elementlerinin DEHPA ve CYANEX-272 solventlerine (organiklerine) yüklenebilirlik davranışları araştırılmıştır. Liç çözeltilerinde bulunan Al, As ve Mn'ın DEHPA ve CYANEX-272 solventlerine yüklenebilirliği yapmış olduğumuz bu çalışmada belirlenmiştir. Liç çözeltilerinde bulunan Zn, Fe, Cu, Cd, Ni ve Ca'un bu solventlere yüklenebilirliği Çinkur'da Üretilen Klinkerden Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Ge ve In'un Solvent Ekstraksiyonla Seçimli Kazanılması (Canbazoglu, M., Kul, M., Kaya, Ö., Ursavaş, C., Kulaksız, İ., TÜBİTAK Proje No: 106M285, Bitiş Tarihi: 01.12.2008) başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında yapılan çalışmalar ile daha önce belirlenmiştir. Liç çözeltilerinde bulunan Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca iyonlarının yükleme-dengelenmiş pH eğrileri toplu olarak DEHPA için Şekil 4.8'de, CYANEX-272 için Şekil 4.9'da verilmiştir.

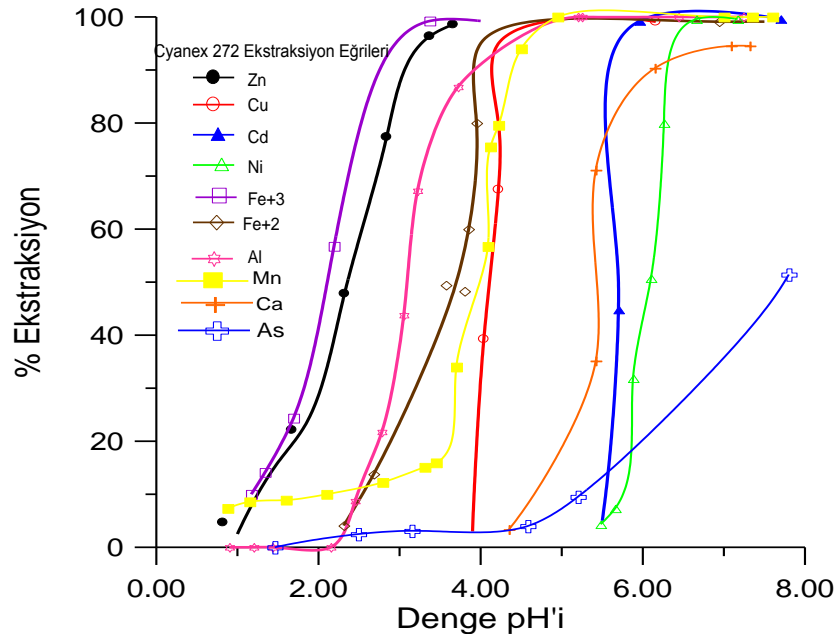


Şekil 4.8 DEHPA ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu.

Elde edilen veriler incelenen elementlerin yüklemdeki sıralamasının pH1/2 değerlerine göre aşağıdaki gibi olduğunu ortaya koymaktadır. Buna göre:

DEHPA için:  $Fe^{+3} > Zn^{+2} \geq Al^{+3} > Ca^{+2} > Cu^{+2} > Mn^{+4} > Cd^{+2} > Fe^{+2} > Ni^{+2} > As^{+3}$

CYANEX-272 için:  $Fe^{+3} > Zn^{+2} > Al^{+3} > Fe^{+2} > Mn^{+4} > Cu^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > As^{+3}$



Şekil 4.9 CYANEX-272 ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu.

Elektroliz ile çinko üretiminde çinko çözeltilerinin mümkün olduğu kadar saf olması istenir. Elektroliz ile çinko üretiminde çinko çözeltilerinde ve üretilecek çok yüksek saflıkta katot çinkoda istenen safsızlık limitleri Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8 Çinko elektrolizinde, elektroliz çözeltilerinde ve katot çinko da sınırlamalar (Canbazoğlu ve Kul, 2008).

Element	Müsaade Edilen Derişimler		Element	Müsaade Edilen Derişimler	
	Elektroliz çözeltisi (mg/l)	Katot çinko (%)		Elektroliz çözeltisi (mg/l)	Katot çinko (%)
Zn	> 90 000	99.995	Pb		0.0015
Mn	2 000		Cu		0.001
Cd	<0.05	0.0015	Se	<0.10	
Co	<0.05		Cl	<100	
Ni	<0.05		F	<20	
Sb	<0.02		Sn		0.001
Ge	<0.02		Al		0.001
Fe	<5.00	0.001			

Tablodan çinko elektrolizinde çözeltideki demir miktarının 5 mg/l’den düşük olması gerektiği görülmektedir. Denge pH’ı değerlerine bağlı olarak elementlerin DEHPA ve CYANEX-272 solventlerine yüklenebilirlikleri incelendiğinde; öncelikle çözeltideki demir iyonlarının uzaklaştırılmasının gerekli olduğu görülmektedir. Bu nedenle önce çözeltilerden demir uzaklaştırma araştırmaları yapılmıştır.

#### 4.6 Solvent Ekstraksiyon İçin Çözelti Üretimi

Hakkari-Üzümlü oksitli çinko cevher numunesinde belirlenen optimum liç koşullarında yapılan deneyler sonucu, endüstriyel uygulamalarda önem taşıyan optimum verim ve minimum asit tüketimi parametreleri dikkate alınarak, aşamalı liç işlemleri ile çözelti üretimi yapılmıştır.

Hakkari oksitli çinko cevher numunesi için, optimum liç koşullarında yapılan iki aşamalı karıştırmalı liç deneyleri sonucu, solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılmak üzere yaklaşık 15 L liç çözeltisi üretilmiştir. Liç aşamalarının koşulları Tablo 4.9’da verilmiştir. 2 aşama liç sonucu elde edilen çözeltideki elementlerin analizi ise Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.9 Hakkari oksitli çinko cevheri optimum koşullarda çözelti üretimi.

Liç İşlemi	Sıcaklık (°C)	K/S Oranı	Süre (dakika)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Derişimi (g/l)	Liç Sonu pH
1. aşama	25	1/10	120	55	0.90
2. aşama	25	1/10	120	-	1.90

Tablo 4.10 Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltisi element içerikleri.

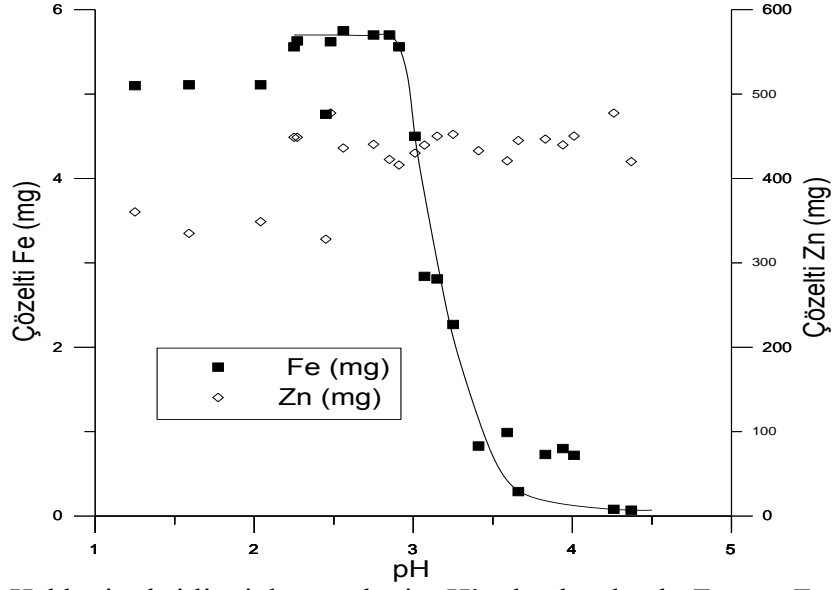
Elementler	Miktar, (mg/l)
Zn	31900
Fe	230.00
Cu	0.12
Mn	93.00
Cd	162.00
Ni	1.37
As	2.09
Al	54.50
Ca	52.40

Liç çözeltilerinden demirin uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın yöntem, uygun pH'larda demir iyonlarının hidroksitler oluşturmak suretiyle çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Endüstriyel uygulamalarda kireç sütü kullanılmakta olup, laboratuvar çalışmalarında ise genellikle NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Çöktürme işleminde ortam pH'sı ve sıcaklığı, çöktürülecek demirin hangi bileşik oluşturarak çökeceği hususunda belirleyici parametrelerdir. Örneğin; pH = 4 civarında oda sıcaklığında demir iyonları, hidroksitler (Fe(OH)<sub>3</sub>), 60 °C sıcaklıkta ise götit (FeOOH) şeklinde çökmektedir (Davey ve Scott, 1976; Claassen ve Sandenberg, 2007).

#### 4.7 Liç Çözeltisinden Demir İyonlarının Uzaklaştırılması Araştırmaları

##### 4.7.1 NaOH Kullanılarak Demir İyonlarının Uzaklaştırılması

Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltisinden demir iyonlarının uzaklaştırılması pH'a bağlı olarak incelenmiştir. NaOH kullanılarak pH ayarlamak suretiyle çözeltide demir iyonlarının ve demir çöktürme işlemi sırasında çözeltideki çinkonun da çökme durumu araştırılmıştır. pH'a bağlı olarak Fe ve Zn çökme değerleri Tablo 4.11 ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Demir iyonlarının çökmesi incelendiğinde pH 4'den sonra demir iyonlarının tamamen çökeceği ve çözeltiden uzaklaştırılabileceği ve selektif çinko yüklemesinin yapılabileceği görülmektedir.



Şekil 4.10 Hakkari oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi.

Tablo 4.11 Hakkari oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak demir ve çinko iyonlarının çökmesi.

Koşullar: (çözelti = 20 ml, Fe = 7.02 mg/20 ml, Zn = 540 mg/20 ml, sıcaklık = 25 °C)

pH	Çözelti (mg)		Çöken (mg)		Çöken (%)	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn
1.25	5.10	360.40	1.92	179.60	27.35	33.26
1.59	5.11	335.00	1.91	205.00	27.21	37.96
2.04	5.11	348.80	1.91	191.20	27.21	35.41
2.25	5.56	448.80	1.46	91.20	20.80	16.89
2.27	5.63	448.80	1.39	91.20	19.80	16.89
2.45	4.76	328.10	2.26	211.90	32.19	39.24
2.48	5.62	477.50	1.40	62.50	19.94	11.57
2.56	5.75	436.10	1.27	103.90	18.09	19.24
2.75	5.70	440.50	1.32	99.50	18.80	18.43
2.85	5.70	422.50	1.32	117.50	18.80	21.76
2.91	5.56	416.00	1.46	124.00	20.80	22.96
3.01	4.50	430.10	2.52	109.90	35.90	20.35
3.07	2.84	439.60	4.18	100.40	59.54	18.59
3.15	2.81	450.20	4.21	89.80	59.97	16.63
3.25	2.27	452.40	4.75	87.60	67.66	16.22
3.41	0.83	432.90	6.19	107.10	88.18	19.83
3.59	0.99	420.90	6.03	119.10	85.90	22.06
3.66	0.29	445.00	6.73	95.00	95.87	17.59
3.83	0.73	446.70	6.29	93.30	89.60	17.28
3.94	0.80	439.80	6.22	100.20	88.60	18.56
4.01	0.72	450.30	6.30	89.70	89.74	16.61
4.26	0.08	477.50	6.94	62.50	98.86	11.57
4.37	0.07	420.00	6.95	120.00	99.00	22.22
5.83	-	467.00	7.02	73.00	100.00	13.52
Ana	7.02	540.00				

#### 4.7.2 NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> Kullanılarak Demir İyonlarını Uzaklaştırmada Sıcaklığın Etkisi

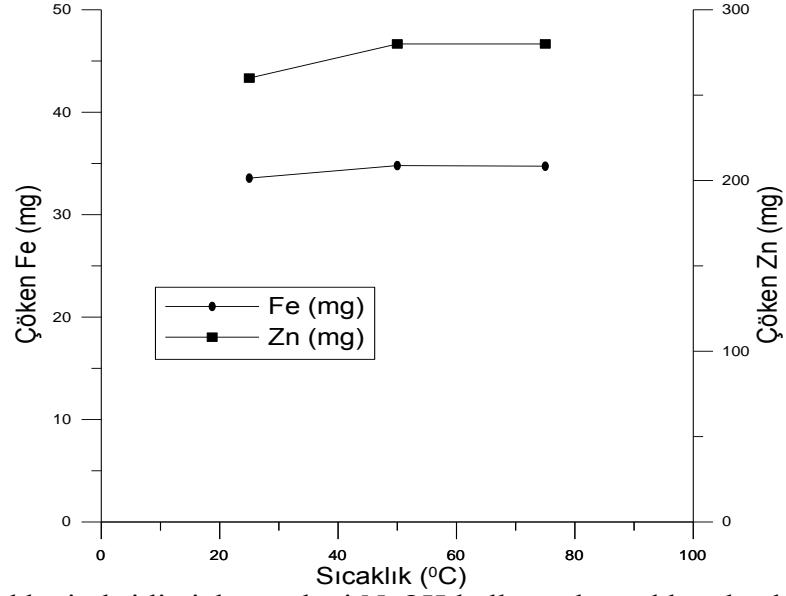
Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltilisinden NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> kullanımı ile demir iyonlarının uzaklaştırılmasında sıcaklığın etkisi incelenmiştir. NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılarak pH ayarlamak suretiyle 25 °C, 50 °C ve 75 °C sıcaklıklarda çözeltide demir iyonlarının çökme durumu araştırılmıştır. Demir iyonlarını uzaklaştırma sırasında çözeltideki çinkonun da çökme durumu araştırılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak NaOH kullanımı ile Fe ve Zn iyonlarının çökme değerleri Tablo 4.12 ve Şekil 4.11’de, Ca(OH)<sub>2</sub> kullanımı ile Fe ve Zn iyonlarının çökme değerleri ise Tablo 4.13 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

Hakkari oksitli çinko cevherinde NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> kullanarak sıcaklığa bağlı olarak demir iyonlarının çökme durumu incelendiğinde; çöktürücü olarak NaOH kullanıldığında sıcaklık artışına bağlı olarak ortalama çöken %Fe oranının %95’den %99.23’e ulaştığı görülmektedir. Çöktürücü olarak Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılması durumunda ise sıcaklık artışına bağlı olarak ortalama çöken %Fe oranının %100’den %98.40’a düştüğü görülmektedir. Çözeltideki Zn iyonlarının çökmesinin ise %9.63-%17 oranlarında olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi bu cevher için de NaOH kullanarak Fe iyonlarının 25 °C ortam sıcaklığında uzaklaştırılması mümkündür.

Tablo 4.12 Hakkari oksitli çinko cevheri NaOH kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi.

Koşullar: (çözelti = 100 ml, Fe = 35 mg/100 ml, Zn = 2700 mg/100 ml)

Sıcaklık (°C)	pH	Çöktürücü (NaOH)					
		Çözelti (mg)		Çöken (mg)		Ortalama Çöken (%)	
		Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe
25	3.93	2440.00	1.43	260.00	33.57	9.63	95.91
50	3.89	2420.00	0.21	280.00	34.79	10.37	99.40
75	3.89	2420.00	0.27	280.00	34.73	10.37	99.23

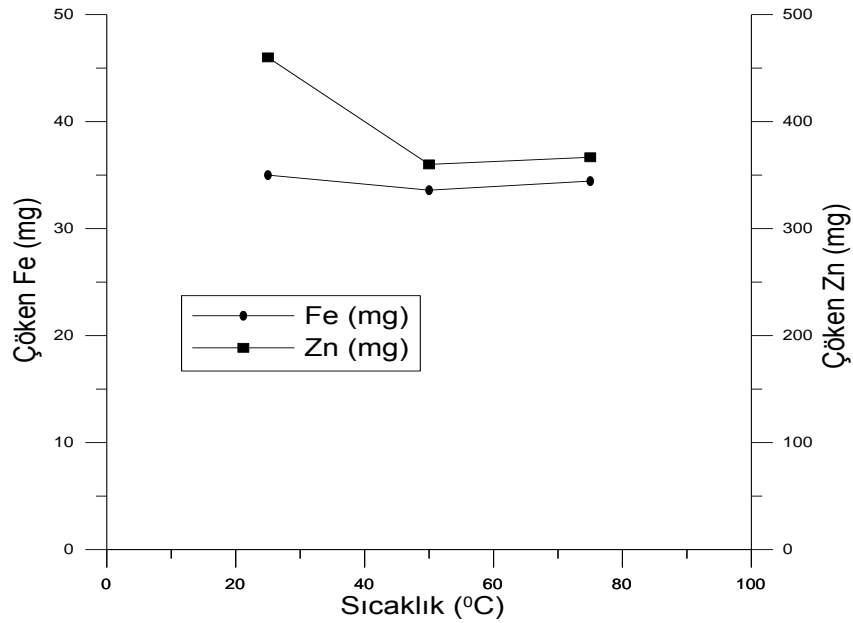


Şekil 4.11 Hakari oksitli çinko cevheri NaOH kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi.

Tablo 4.13 Hakari oksitli çinko cevheri  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi.

Koşullar: (çözelti = 100 ml, Fe = 35 mg/100 ml, Zn = 2700 mg/100 ml)

Sıcaklık (°C)	pH	Çöktürücü ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )					
		Çözelti (mg)		Çöken (mg)		Ortalama Çöken (%)	
		Zn	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe
25	3.95	2240.00	-	460.00	35.00	17.03	100.00
50	3.99	2340.00	1.41	360.00	33.59	13.33	95.97
75	3.89	2333.33	0.56	366.67	34.44	13.58	98.40



Şekil 4.12 Hakari oksitli çinko cevheri  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kullanarak sıcaklığa bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi.



#### 4.8 Liç Çözeltilerinden Demir İyonlarını Uzaklaştırarak Çözelti Üretimi

Hakkari oksitli çinko cevherinden, optimum koşullarda üretilen liç çözeltisinden demir çöktürme deneyleri sonucu solvent ekstraksiyon deneyleri için çözelti üretimi gerçekleştirilmiştir. Demir çöktürme deney koşulları Tablo 4.14’de verilmiştir.

Tablo 4.14 Hakkari oksitli çinko cevheri demir çöktürme koşulları.

Demir Çöktürme	Sıcaklık (°C)	Liç Çözeltisi (ml)	Süre (dak)	5M NaOH (ml)	%35 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml)	Fe Çöktürme Sonu pH
1. aşama	25	8000	120	115	-	3.92
2. aşama**	25	7550	120	1.5	600	3.89

\* Çöktürme işlemi sonucu 3.89 olan pH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek 2.51’e düşürülmüştür.

\*\* 2. aşamada demir çökeleğini kolay ayırmak için çözeltiye 2’şer damla %0.5 U-1835 ve A-120 flokülantları ilave edilmiştir

Hakkari oksitli çinko cevher numunesinden 2 aşama demir çöktürme sonucu elde edilen çözeltideki elementlerin analizi Tablo 4.15’de verilmiştir.

Tablo 4.15 Hakkari oksitli çinko cevheri demir çöktürme sonrası çözelti element içerikleri.

Elementler	Miktar, (mg/l)
Zn	23510
Fe	0.96
Cu	0.073
Mn	63.70
Cd	117.53
Ni	0.92
As	0.61
Al	30.68
Ca	206.36

#### 4.9 Liç Çözeltisinden Elementlerin Organik Faza Yüklenmesi ve Sıyırılması

Çinko elementinin DEHPA ve CYANEX-272 solventlerine yükleme izotermeleri incelendiğinde, çinkonun bu organiklere yüklenebilirliği pH1/2 değerlerine göre sırasıyla ~2.00 ve ~2.60 olarak bulunmuştur. Hakkari-Üzümlü çinko oksit cevherinden; demiri uzaklaştırılmış liç çözeltilerinden çinko yüklenebilirliği araştırılmıştır. Çinko ekstraksiyonunda 1.14M/l’lik DEHPA ve CYANEX-272 organikleri kullanılmıştır. Organik faz sabit tutularak çinko çözeltisinin miktarı arttırılmak suretiyle organiklere çinko yükleme işlemi uygulanmış ve organiğe yükleme adımları sayısı ve bu işlem sırasında derişimi bilinen organik faza yüklenebilecek çinko miktarı da belirlenmiştir. Daha sonra yüklü DEHPA ve CYANEX-272 organiklerden çinkonun sıyırılması

araştırılmıştır. Sıyırma işlemlerinde sulu faz sabit tutulmuş organik faz oranı artırılmak suretiyle sıyırma adımları sayısı ve sıyırılan çinko miktarı belirlenmiştir.

#### 4.9.1 Yükleme Aşamalarının Belirlenmesi

##### 4.9.1.1 DEHPA'ya yükleme

Organik faz hacmi sabit tutularak çözelti hacminin belirli oranlarda arttırıldığı koşullarda organik fazda ve sulu fazda çinko ve diğer elementlerin derişimleri g/l olarak Tablo 4.16'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, çözeltideki toplam çinko miktarı arttıkça, yükleme işlemi sonunda organik faza yüklenen çinko miktarının da arttığını ortaya koymaktadır. Örneğin; 1/10 S/O oranında yüklenen çinko miktarı 2.34. g/l, 1/2 S/O oranında 11.12 g/l, 1/1 S/O oranında 19.56 g/l'ye ulaşmaktadır. Daha yüksek S/O oranlarında organik faz miktarı az, sulu faz miktarı fazla olduğundan dolayı çinko organiğe çok daha fazla yüklenmiş gibi gözükmektedir. Daha yüksek S/O oranlarında elde edilmiş olan organikteki bu çinko değerleri gerçekçi değerler değildir. Her ne kadar analiz sonuçları organikteki g/l olarak yüklenebilecek çinko miktarını daha yüksek olarak gösterse de, çözeltideki çinko ve organik fazın mol değerleri dikkate alındığında, yüklenmiş görünen çinkonun daha yüksek değerlerde organik bünyesinde olamayacağını ancak iyonların organik fazda kıskaçlanmış olabileceği düşünülmektedir. Zira bu derişimdeki bir organiğe ~25 g/l çinkodan fazla yüklemek mümkün değildir.

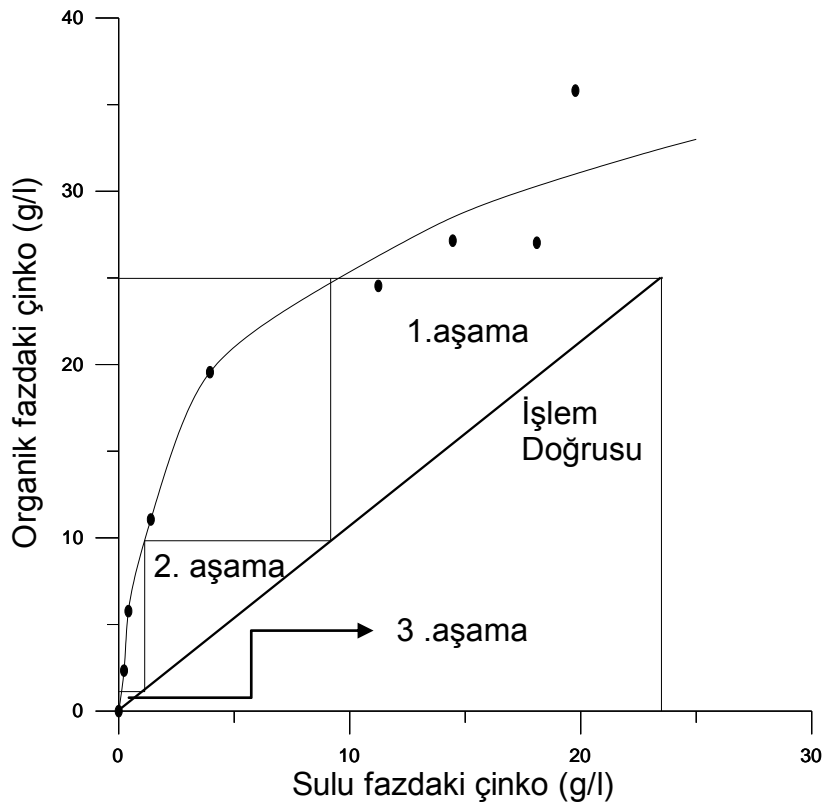
Tablo 4.16 DEHPA'ya Zn ve diğer elementlerin yüklemesi: yükleme kapasitesi ve yükleme adımının belirlenmesi.

(Sulu Faz: Hakkari Çözeltisi; 23510 mg/l Zn, 0.96 mg/l Fe, 0.073 mg/l Cu, 63.70 mg/l Mn, 117.53 mg/l Cd, 0.92 mg/l Ni, 0.61 mg/l As, 30.68 mg/l Al, 206.36 mg/l Ca  
Organik Faz; 1.14 M/l DEHPA (%40'lık), Hacim = 25 ml  
Ekstraksiyon Süresi = 20 dakika, Denge pH'ı ~2.00)

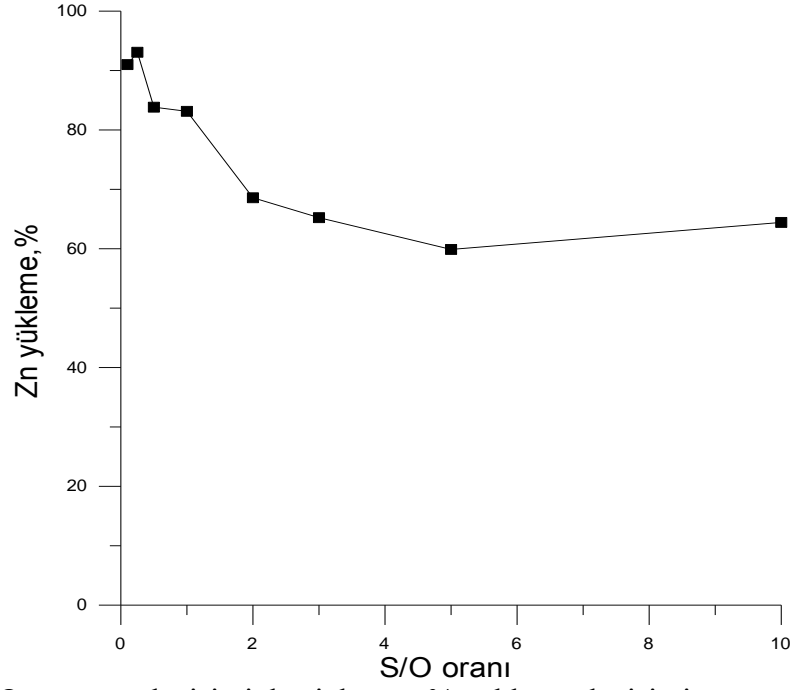
Element	(S/O)	1/10	1/4	1/2	1/1	2/1	3/1	5/1	7/1	10/1
Zn (g/l)	O Faz	2.34	3.18	11.12	19.56	25.78	21.64	27.03	0.57	35.81
	S Faz	0.23	0.37	1.28	3.94	10.62	16.30	18.00	23.43	19.77
Fe (mg/l)	O Faz	0.38	0.48	0.96	0.96	1.92	2.88	4.80	6.72	9.60
	S Faz									
Mn (mg/l)	O Faz		11.29	17.13					232.90	2.04
	S Faz	94.50	18.22	43.40	72.90	72.42	69.81	71.92	35.73	68.80
Cu (mg/l)	O Faz									
	S Faz					0.32	0.25	0.23		
Cd (mg/)	O Faz	10.19	22.18	29.36	36.95	67.46	83.31	159.90	535.71	389.06
	S Faz	15.60	32.00	58.00	80.58	87.60	89.76	84.94	41.00	78.62
Ni (mg/l)	O Faz									
	S Faz	1.80	1.68	1.50		1.26	1.18	1.54	2.46	1.53
Al (mg/l)	O Faz					37.20	48.28	43.00		4.90
	S Faz					5.20	7.71	15.21		21.84

Şekil 4.13’de demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisinden DEHPA’ya çinko yüklemesinde Mc Cabe-Thiele diyagramı verilmiştir. Diyagramdan 23510 mg/l çinko içeren Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltisinden, 3 aşama yükleme sonucu çinkonun tamamen organik faza yüklenebileceği görülmektedir.

S/O oranına bağlı olarak çinkonun % yükleme eğrisi Şekil 4.14’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, % çinko yüklemesi S/O oranı arttıkça azalmakta ve %50-60 civarında sabit bir değere ulaşmaktadır. Seçimli bir yükleme yapabilmek için S/O oranının mümkün olan en düşük değerde tutulması gerektiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre S/O = 1 olduğunda 3 kademe yükleme ile sonuca ulaşılabileceği görülmektedir.



Şekil 4.13 DEHPA ile çinko yükleme: Mc Cabe-Thiele diyagramı.

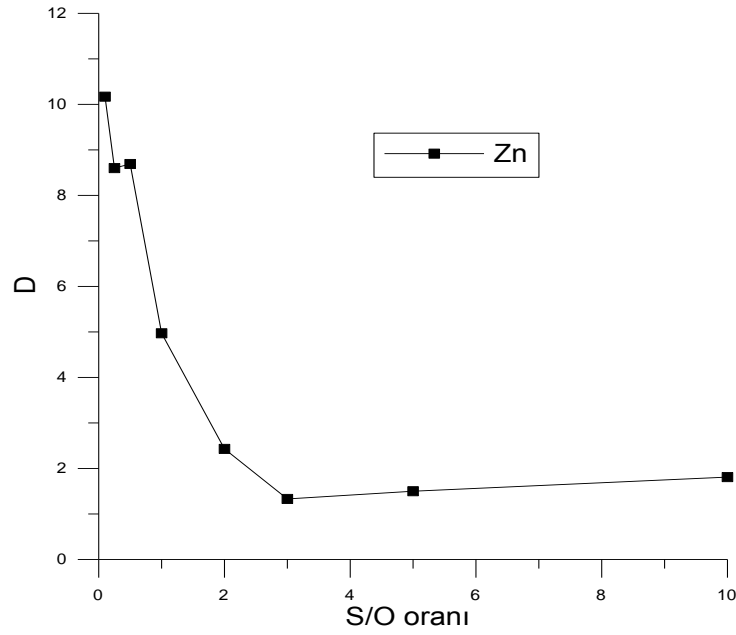


Şekil 4.14 S/O oranının değişimiyle çinkonun % yükleme değişimi.

Tablo 4.17’de S/O’nun değişimi ile metallerin dağılım katsayıları verilmiştir. S/O oranına bağlı olarak çinkonun dağılım katsayıları değişim eğrisi Şekil 4.15’de verilmiştir. S/O oranı artışıyla dağılım katsayısının düştüğü görülmektedir. Dağılım katsayısı (D) değeri ne kadar yüksekse sulu fazdan organik faza metal iyonlarının yüklenmesi o kadar yüksek ve kolaydır. Bu sonuçlar dikkate alındığında da seçimli bir yükleme yapmak için S/O oranının düşük tutulması gerektiği görülmektedir.

Tablo 4.17 S/O değişimi ile metaller için dağılım katsayılarının değişimi.

S/O	$D_{Zn}$	$D_{Fe}$	$D_{Mn}$	$D_{Cu}$	$D_{Cd}$	$D_{Ni}$	$D_{Al}$
1/10	10.17	-	-	-	0.65	-	-
1/4	8.60	-	0.62	-	0.69	-	-
1/2	8.69	-	0.40	-	0.51	-	-
1/1	4.97	-	-	-	0.46	-	-
2/1	2.43	-	-	-	0.77	-	7.15
3/1	1.33	-	-	-	0.93	-	6.26
5/1	1.50	-	-	-	1.88	-	2.83
7/1	-	-	6.52	-	-	-	-
10/1	1.81	-	0.03	-	4.95	-	0.22



Şekil 4.15 S/O oranının artışıyla  $D_{Zn}$  değişimi.

Tablo 4.18’de ise S/O’nun değişimi ile ayırma katsayılarındaki değişim verilmiştir. Ayırma katsayısı değeri ne kadar yüksek olursa seçimli olarak ayırma işleminin o kadar iyi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir ifadeyle, liç çözeltilisinden çinko iyonları organiğe geçerken diğer iyonlar ya hiç organiğe geçmemekte ya da çok az oranda geçmektedir. Tablo 4.18 incelendiğinde S/O oranı arttığında ayırma faktörünün azaldığı görülmektedir. Yüksek S/O oranlarında yapılacak yükleme işlemlerinde temiz organik elde etmenin mümkün olamayacağı görülmektedir.

Tablo 4.18 S/O değişimi ile ayırma katsayılarındaki değişim.

S/O	$S_{Zn/Fe}$	$S_{Zn/Mn}$	$S_{Zn/Cu}$	$S_{Zn/Cd}$	$S_{Zn/Ni}$	$S_{Zn/Al}$
1/10	-	-	-	15.65	-	-
1/4	-	-	-	12.46	-	-
1/2	-	-	-	17.04	-	-
1/1	-	13.87	-	10.80	-	-
2/1	-	21.73	-	3.16	-	0.34
3/1	-	-	-	1.043	-	0.21
5/1	-	-	-	0.80	-	0.53
7/1	-	-	-	-	-	-
10/1	-	60.33	-	0.37	-	8.23

#### 4.9.1.2 CYANEX-272’ye yükleme

Organik faz hacmi sabit tutularak çözelti hacminin belirli oranlarda arttırıldığı koşullarda organik fazda ve sulu fazda çinko ve diğer elementlerin derişimleri g/l olarak Tablo 4.19’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, çözeltildeki toplam çinko miktarı

arttıkça, yükleme işlemi sonunda organik faza yüklenen çinko miktarının da arttığını ortaya koymaktadır. Örneğin; 1/10 S/O oranında yüklenen çinko miktarı 2.36 g/l, 1/2 S/O oranında 11.54 g/l, 1/1 S/O oranında 15.91 g/l'ye ulaşmaktadır. Daha yüksek S/O oranlarında elde edilmiş olan organikteki çinko değerleri gerçekçi değerler değildir. Her ne kadar analiz sonuçları organikteki g/l olarak yüklenebilecek çinko miktarını daha yüksek olarak gösterse de, çözeltideki çinko ve organik fazın mol değerleri dikkate alındığında, yüklenmiş görünen çinkonun daha yüksek değerlerde organik bünyesinde olamayacağını ancak iyonların organik fazda kıskaçlanmış olabileceği düşünülmektedir. Zira bu derişimdeki bir organiğe ~25 g/l çinkodan fazla yüklemek mümkün değildir.

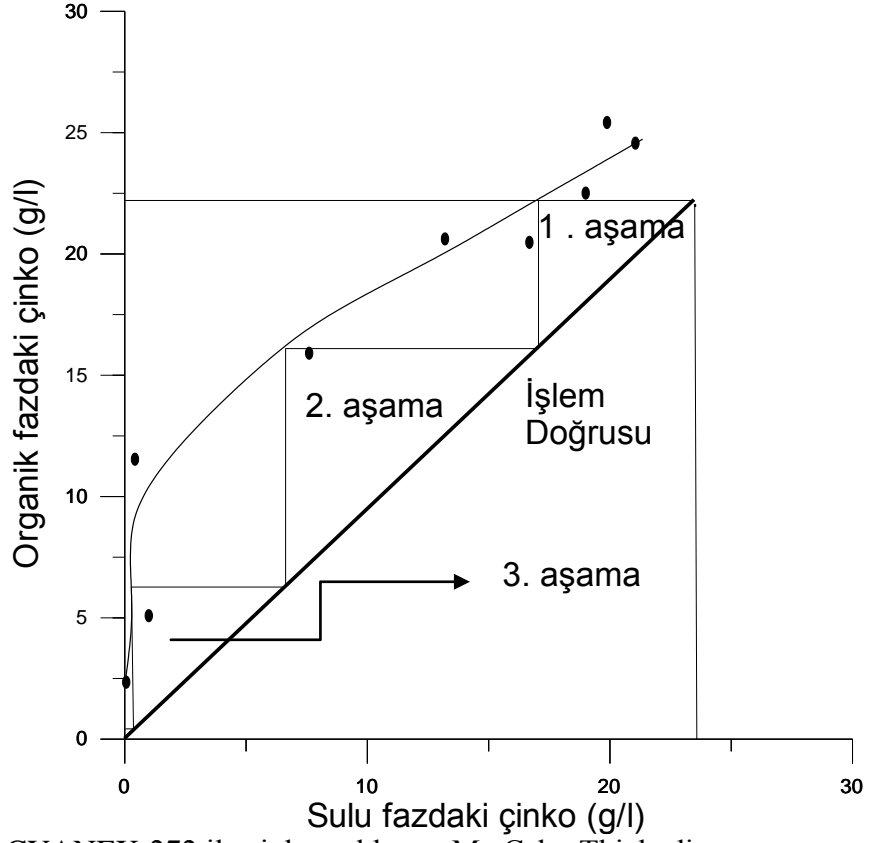
Tablo 4.19 CYANEX-272'ye Zn ve diğer elementlerin yüklemesi: yükleme kapasitesi ve yükleme adımının belirlenmesi.

(Sulu Faz: Hakkari Çözeltisi; 23510 mg/l Zn, 0.96 mg/L Fe, 0.073 mg/l Cu, 63.70 mg/l Mn, 117.53 mg/l Cd, 0.92 mg/l Ni, 0.61 mg/l As, 30.68 mg/l Al, 206.36 mg/l Ca  
Organik Faz; 1.14 M/l CYANEX-272 (%40'lık), Hacim = 25 ml  
Ekstraksiyon Süresi = 20 dakika, Denge pH'ı ~2.60)

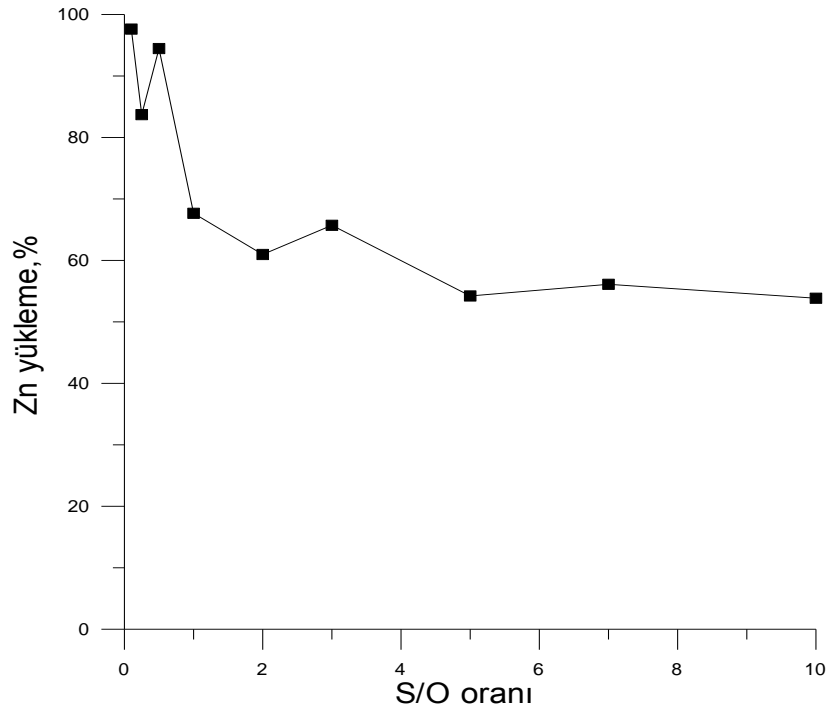
Element	(S/O)	1/10	1/4	1/2	1/1	2/1	3/1	5/1	7/1	10/1
Zn (g/l)	O Faz	2.36	5.09	11.54	15.91	27.02	19.59	18.19	25.42	24.57
	S Faz	0.06	1.04	0.42	7.60	10.00	16.98	19.88	19.75	21.40
Fe (mg/l)	O Faz	0.38	0.48	0.96	0.96	1.92	2.88	4.80	6.72	2.84
	S Faz									0.68
Mn (mg/l)	O Faz									
	S Faz	1.05	33.60	68.40	72.04	72.20	52.26	35.47	69.00	72.17
Cu (mg/l)	O Faz									
	S Faz				0.62	0.22	0.295	0.224	0.246	0.215
Cd (mg/)	O Faz	11.47	19.78	21.16	35.12	66.26	160.09	377.78	250.62	331.09
	S Faz	2.8	38.40	72.5	82.40	84.40	64.17	41.98	81.73	84.42
Ni (mg/l)	O Faz									
	S Faz	1.50	1.92	1.32	1.56	1.32	1.18	1.13	1.11	1.05
Al (mg/l)	O Faz		4.20	9.00		7.60	3.92	9.54	21.92	34.80
	S Faz		16.80	18.00	24.00	20.00	22.67	21.89	22.03	22.29

Şekil 4.16'da demiri uzaklaştırılmış liç özeltisinden CYANEX-272'ye çinko yüklemesinde Mc Cabe-Thiele diyagramı verilmiştir. Diyagramdan 23510 mg/l çinko içeren bir çözeltiden, 3 aşama yükleme sonucu çinkonun tamamen organik faza yüklenebileceği görülmektedir.

S/O oranına bağlı olarak çinkonun % yükleme eğrisi Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, % çinko yüklemesi S/O oranı arttıkça azalmakta ve %50-60 civarında sabit bir değere ulaşmaktadır. Seçimli bir yükleme yapabilmek için S/O oranının mümkün olan en düşük değerde tutulması gerektiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre S/O = 1 olduğunda 3 kademe yükleme ile sonuca ulaşılacağı görülmektedir



Şekil 4.16 CYANEX-272 ile çinko yükleme: Mc Cabe-Thiele diyagramı.



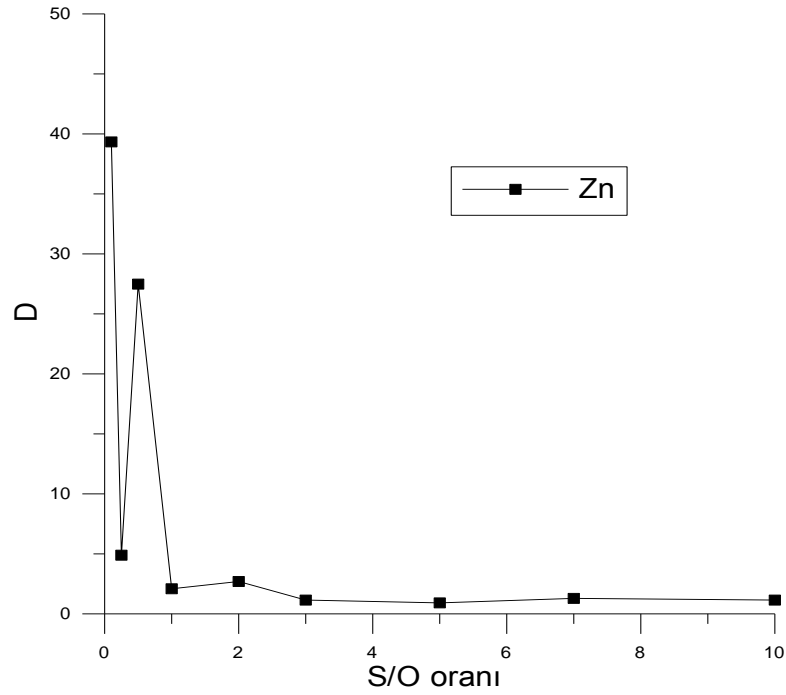
Şekil 4.17 S/O oranının değişimiyle çinkonun % yükleme değişimi.

Tablo 4.20'de S/O'nun değişimi ile metallerin dağılım katsayıları verilmiştir. S/O oranına bağlı olarak çinkonun dağılım katsayıları değişim eğrisi Şekil 4.18'de

verilmiştir. S/O oranı artışıyla dağılım katsayısının düştüğü görülmektedir. Dağılım katsayısı (D) değeri ne kadar yüksekse sulu fazdan organik faza metal iyonlarının yüklenmesi o kadar yüksek ve kolaydır. Bu sonuçlar dikkate alındığında da seçimli bir yükleme yapmak için S/O oranının düşük tutulması gerektiği görülmektedir.

Tablo 4.20 S/O değişimi ile metaller için dağılım katsayılarının değişimi.

S/O	$D_{Zn}$	$D_{Fe}$	$D_{Mn}$	$D_{Cu}$	$D_{Cd}$	$D_{Ni}$	$D_{Al}$
1/10	39.33	-	-	-	4.10	-	-
1/4	4.89	-	-	-	0.52	-	0.25
1/2	27.48	-	-	-	0.29	-	0.50
1/1	2.09	-	-	-	0.43	-	-
2/1	2.70	-	-	-	0.79	-	0.38
3/1	1.15	-	-	-	2.50	-	0.17
5/1	0.92	-	-	-	9.00	-	0.44
7/1	1.29	-	-	-	3.07	-	1.00
10/1	1.15	-	-	-	3.92	-	1.56



Şekil 4.18 S/O oranının artışıyla  $D_{Zn}$  değişimi.

Tablo 4.21’de ise S/O’nun değişimi ile ayırma katsayılarındaki değişim verilmiştir. Ayırma katsayısı değeri ne kadar yüksek olursa seçimli olarak ayırma işleminin o kadar iyi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir ifadeyle, liç çözeltisinden çinko iyonları organiğe geçerken diğer iyonlar ya hiç organiğe geçmemekte ya da çok az oranda geçmektedir. Tablo 4.21 incelendiğinde S/O oranı arttığında ayırma faktörünün



azaldığı görülmektedir. Yüksek S/O oranlarında yapılacak yükleme işlemlerinde temiz organik elde etmenin mümkün olamayacağı görülmektedir.

Tablo 4.21 S/O değişimi ile ayırma katsayılarındaki değişim.

S/O	S <sub>Zn/Fe</sub>	S <sub>Zn/Mn</sub>	S <sub>Zn/Cu</sub>	S <sub>Zn/Cd</sub>	S <sub>Zn/Ni</sub>	S <sub>Zn/Al</sub>
1/10	-	-	-	9.59	-	-
1/4	-	-	-	9.40	-	19.56
1/2	-	-	-	94.76	-	54.96
1/1	-	-	-	4.86	-	-
2/1	-	-	-	3.42	-	7.10
3/1	-	-	-	0.46	-	6.77
5/1	-	-	-	0.10	-	2.09
7/1	-	-	-	0.42	-	1.29
10/1	-	-	-	0.29	-	0.74

#### 4.10 Kademeli Yükleme

##### 4.10.1 DEHPA'ya Yükleme

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltilisinden DEHPA'ya çinkonun kademeli yüklenmesi incelenmiştir. DEHPA'ya yükleme sırasında çinko ve alüminyumun her kademe sonunda organiğe yüklenen ve sulu fazda kalan miktarları Tablo 4.22'de verilmiştir. Sonuçlar, 3 kademe yükleme sonunda çözeltiden çinkonun tamamına yakın miktarının organiğe yüklendiğini ve bu yükleme sırasında alüminyumunda 1. kademe sonunda tamamen organiğe yüklendiğini göstermektedir.

Uygulanan yükleme koşullarında başlangıçta 23.51 g/l olan çinko derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 0.0101 g/l'ye düşmektedir. 1. kademe sonunda organik fazdaki çinko derişimi ise 20.3914 g/l'ye ulaşmaktadır. Bu sonuç Mc Cabe-Thiele diyagramında seçtiğimiz değer ile de uyumludur.

Tablo 4.22 Hakkari oksitli çinko cevheri DEHPA'ya elementlerin kademeli yüklenmesi.  
(Organik faz: 1.14 M/l DEHPA, Vorganik = 100 ml  
Sulu faz: Vsulu faz = 100 ml; 23510 mg/l Zn, 30.68 mg/l Al)  
(Her kademe sonrası kısmen çinkosu organiğe yüklenen sulu faz, takip eden kademe devresine beslenmiştir.)

Kademe Sayısı	Yükleme Sonrası pH	Zn		Al	
		Organik Faz (g/l)	Sulu Faz (g/l)	Organik Faz (g/l)	Sulu Faz (g/l)
1	1.95	20.3914	3.1186	0.03068	-
2	1.98	3.0454	0.0732	-	-
3	1.95	0.0631	0.0101	-	-
4	1.96	0.0036	0.0065	-	-
5	1.96	0.0062	0.0003	-	-

#### 4.10.2 CYANEX-272'ye Yükleme

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltisinden CYANEX-272'ye çinkonun kademeli yüklenmesi incelenmiştir. CYANEX-272'ye yükleme sırasında çinko ve alüminyumun her kademe sonunda organiğe yüklenen ve sulu fazda kalan miktarları Tablo 4.23'de verilmiştir. Sonuçlar, 3 kademe yükleme sonunda çözeltiden çinkonun tamamına yakın miktarının organiğe yüklendiğini ve bu yükleme sırasında alüminyumunda ilk kademe sonunda tamamen organiğe yüklendiğini göstermektedir.

Uygulanan yükleme koşullarında başlangıçta 23.51 g/l olan çinko derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 0.1527 g/l'ye düşmektedir. 1. kademe sonunda organik fazdaki çinko derişimi ise 17.0100 g/l'ye ulaşmaktadır. Bu sonuç Mc Cabe-Thiele diyagramında seçtiğimiz değer ile de uyumludur.

Tablo 4.23 Hakkari oksitli çinko cevheri CYANEX-272'ye elementlerin kademeli yüklenmesi.

(Organik faz: 1.14 M/l CYANEX-272, Vorganik = 100 ml  
Sulu faz: Vsulu faz = 100 ml; 23510 mg/l Zn, 30.68 mg/l Al)  
(Her kademe sonrası kısmen çinkosu organiğe yüklenen sulu faz, takip eden kademe devresine beslenmiştir.)

Kademe Sayısı	Yükleme Sonrası pH	Zn		Al	
		Organik Faz (g/l)	Sulu Faz (g/l)	Organik Faz (g/l)	Sulu Faz (g/l)
1	2.57	17.0100	6.5000	0.03068	-
2	2.56	6.0114	0.4886	-	-
3	2.58	0.3359	0.1527	-	-
4	2.56	0.1478	0.0049	-	-
5	2.60	0.0043	0.0006	-	-

#### 4.11 Sıyırma İşleminde Asit Derişiminin Belirlenmesi

Genellikle endüstriyel uygulamalarda yüklü organikten metallerin sıyırılması işleminde 150-250 g/l derişimlerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmaktadır. Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltilerinin kademeli yüklemesi sonucu elde edilmiş yüklü DEHPA ve CYANEX-272 organikleri, 50-500 g/l aralığındaki değişik derişimlerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri ile sıyırma işlemlerine tabi tutulmuştur.

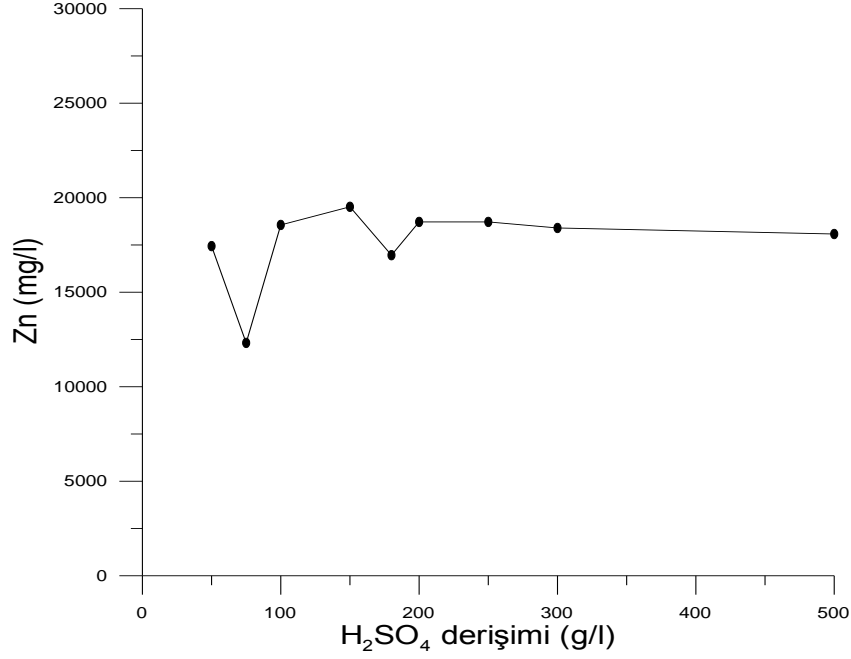
##### 7.11.1 DEHPA'dan Sıyırma

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltilerinin kademeli yüklenmesi sonucu elde edilmiş yüklü DEHPA organikleri 50-500 g/l aralığındaki değişik derişimlerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri ile sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 4.24 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar sıyırma işleminde kullanılan asit derişimi arttıkça sıyırılan çinko miktarının çok fazla değişmediğini göstermektedir. Buna göre; bu cevher için yüklü DEHPA organiklerini sıyırma işleminde 180 g/l asit derişimi kullanılmasının uygun olacağı görülmektedir.

Tablo 4.24 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırmada asit derişiminin etkisi.

(Organik faz: 1.14 M/l DEHPA, Vorganik = 50 ml, 23510 mg/l Zn, 30.68 mg/l Al  
Sıyırma çözeltileri: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Vsulu faz = 50 ml; Sıyırma Süresi = 20 dakika)

Sıyırma Çözeltileri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (g/l)	Sulu Faz	
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)
50	17440	-
75	12320	-
100	18560	-
150	19520	-
180	16960	-
200	18720	6.40
250	18720	7.80
300	18400	7.80
500	18080	11.40



Şekil 4.19 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırma asit derişiminin etkisi.

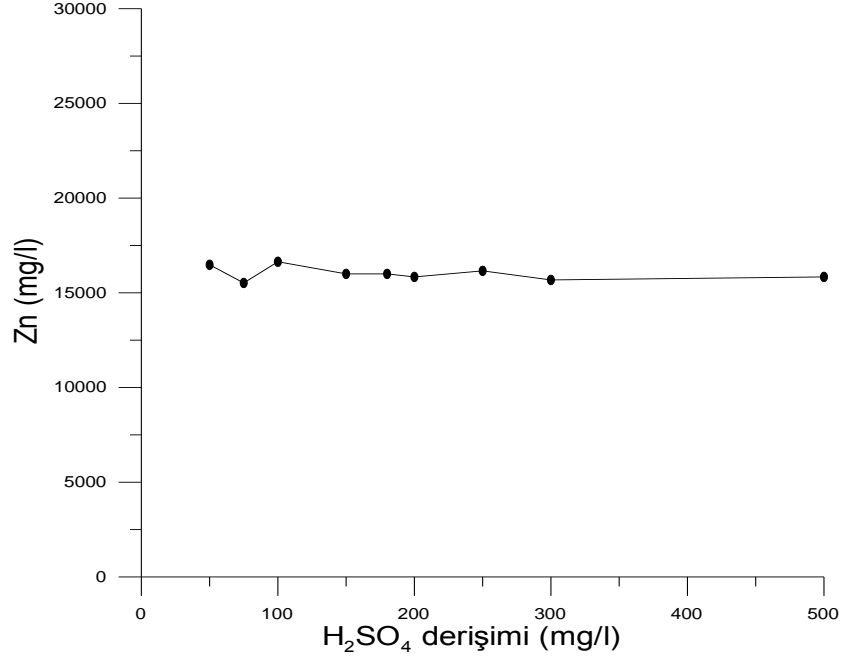
#### 4.11.2 CYANEX-272'den Sıyırma

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltilisinin kademe yüklenmesi sonucu elde edilmiş yüklü CYANEX-272 organiğı 50-500 g/l aralığındaki değışik derişimlerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri ile sıyırma işleme tabi tutulmuştur. Sonuçlar Tablo 4.25 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar sıyırma işleminde kullanılan asit derişimi arttıkça sıyrılan çinko miktarının çok fazla değışmediğini göstermektedir. Bu nedenle; bu cevher için yüklü CYANEX-272 organiğini sıyırma işleminde 180 g/l asit derişimi kullanılmasının uygun olacağı görülmektedir.

Tablo 4.25 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırma asit derişiminin etkisi.

(Organik faz: 1.14 M/l DEHPA, Vorganik = 50 ml, 23510 mg/l Zn, 30.68 mg/l Al  
Sıyırma çözeltilisi: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Vsulu faz = 50 ml, Sıyırma Süresi = 20 dakika)

Sıyırma Çözeltilisi H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (g/l)	Sulu Faz	
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)
50	16480	6.60
75	15520	9.20
100	16640	11.80
150	16000	8.40
180	16000	8.60
200	15840	10.20
250	16160	10.40
300	15680	11.80
500	15840	9.80



Şekil 4.20 Hakkari oksitli çinko cevheri sıyırma da asit derişiminin etkisi.

#### 4.12 Sıyırma Aşamalarının Belirlenmesi

##### 4.12.1 DEHPA'dan Sıyırma

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevherinin kademeli yüklemesi sonucu elde edilen çinko yüklü DEHPA organiği sıyırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Sıyırma çözeltileri olarak 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Bu işlemlerde sulu faz sabit tutulmuş organik faz oranı artırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.26'da gösterilmiştir. Sonuçlara göre; 1/5 O/S oranında sıyırılan çinko miktarı 4.32 g/l, 1/2 O/S oranında sıyırılan çinko miktarı 9.76 g/l, 1/1 O/S oranında ise sıyırılan çinko miktarı 19.20 g/l'ye ulaşmaktadır.

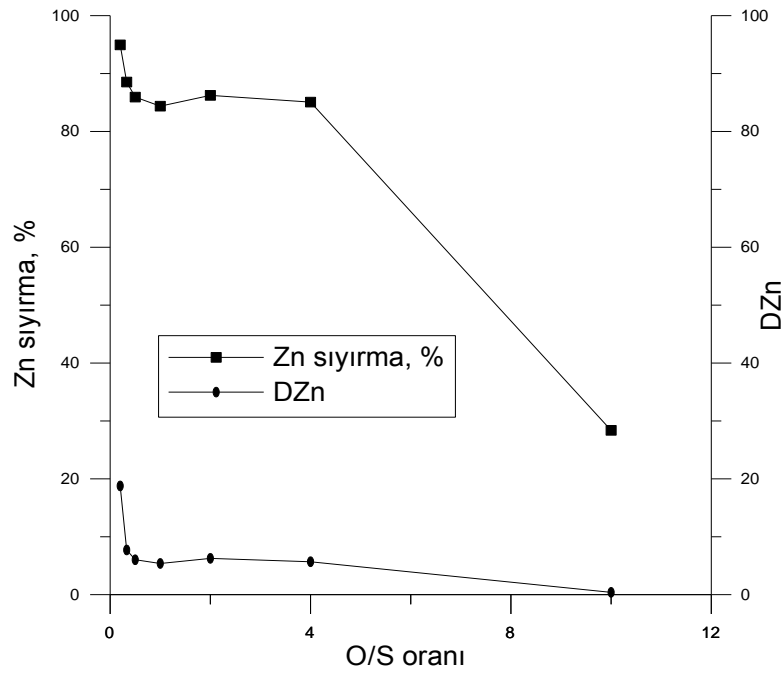
Tablo 4.26 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü DEHPA'dan elementlerin sıyırılması.  
(Sulu Faz: Sıyırma çözeltileri 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Hacim = 25 ml  
Organik Faz: 1.14 M/l (%40'lık DEHPA), 22760 mg/l Zn, 34.20 mg/l Al, Sıyırma Süresi = 20 dakika)

Element	(O/S)	1/5	1/3	1/2	1/1	2/1	4/1	10/1
Zn (g/l)	O Faz	0.23	0.87	1.62	3.56	6.28	13.60	163.00
	S Faz	4.32	6.72	9.76	19.20	39.36	77.44	64.60
Al (mg/l)	O Faz	6.84	11.40	17.10	34.20	68.40	136.80	342.00
	S Faz	-	-	-	-	-	-	-

Hakkari oksitli çinko cevheri için yüklü DEHPA'dan sıyırma adımlarının belirlenmesi için elde edilen sonuçlar ile Mc Cabe-Thiele diyagramları oluşturulmuş

ancak sıyırma adımlarının düzgün olarak belirlenmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle de sıyırma ihtiyacı duyulabilecek adım sayısı Mc Cabe-Thiele diyagramı ile belirlenememiş olsa da 2 kademe sıyırmanın yeterli olabileceği düşünülmektedir.

O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi Şekil 4.21’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre O/S oranı arttıkça sıyırma verimi ve dağılım katsayısının azaldığı görülmektedir. Buna göre, Hakkari oksitli çinko cevheri için O/S = 1 olduğunda 2 kademe sıyırma ile sonuca ulaşılabileceği görülmektedir.



Şekil 4.21 O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi.

#### 4.12.2 CYANEX-272’den Sıyırma

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevherinin kademeli yüklemesi sonucu elde edilen çinko yüklü CYANEX-272 organığı sıyırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Sıyırma çözültisi olarak 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Bu işlemlerde sulu faz sabit tutulmuş organik faz oranı artırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.27’de gösterilmiştir. Sonuçlara göre; 1/5 O/S oranında sıyırılan çinko miktarı 4.48 g/l, 1/2 O/S oranında sıyırılan çinko miktarı 9.92 g/l, 1/1 O/S oranında ise sıyırılan çinko miktarı 19.84 g/l’ye ulaşmaktadır.

Tablo 4.27 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü CYANEX-272'dan elementlerin sıyırılması.

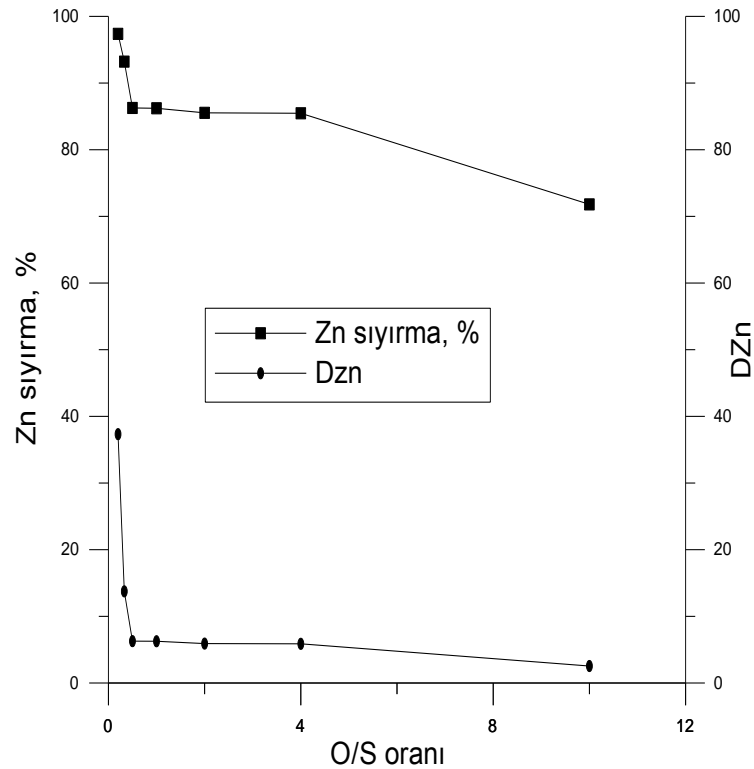
(Sulu Faz: Sıyırma çözeltisi 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Hacim = 25 ml

Organik Faz: 1.14 M/l (%40'lık DEHPA), 23010 mg/l Zn, 34.20 mg/l Al; Sıyırma Süresi = 20 dakika)

Element	(O/S)	1/5	1/3	1/2	1/1	2/1	4/1	10/1
Zn (g/l)	O Faz	0.12	0.52	1.58	3.17	6.66	13.60	26.40
	S Faz	4.48	7.15	9.92	19.84	39.36	80.00	67.20
Al (mg/l)	O Faz	7.04	-	-	-	-	-	140.80
	S Faz	-	12.80	17.60	35.20	72.00	158.40	-

Hakkari oksitli çinko cevheri için yüklü CYANEX-272'den de sıyırma adımlarının belirlenmesi için elde edilen sonuçlar ile Mc Cabe-Thiele diyagramları oluşturulmuş ancak sıyırma adımlarının düzgün olarak belirlenmesi mümkün olmamıştır. Bu nedenle de sıyırma ihtiyacı duyulabilecek adım sayısı Mc Cabe-Thiele diyagramı ile belirlenememiş olsa da 2 kademe sıyırmanın yeterli olabileceği düşünülmektedir.

O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre O/S oranı arttıkça sıyırma verimi ve dağılım katsayısının azaldığı görülmektedir. Buna göre, Hakkari oksitli çinko cevheri için O/S = 1 olduğunda 2 kademe sıyırma ile sonuca ulaşılabileceği görülmektedir.



Şekil 4.22 O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi.

#### 4.13 Kademeli Sıyırma

##### 4.13.1 DEHPA'dan Sıyırma

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevherinin kademeli yüklemesi sonucu elde edilen çinko yüklü DEHPA'dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Yüklü DEHPA'ya her kademedede H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sıyırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen kademeli sıyırma sonuçları Tablo 4.28'de verilmiştir. 21.010 g/l çinko içeren DEHPA'dan 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 1. kademe sonunda çinkonun 19.20 g/l'si sıyrılarak çözeltiliye alınmış organik fazda ise 1.810 g/l çinko kalmıştır. 2. kademe sonunda ise organikten sıyrılan toplam çinko miktarı 19.60 g/l'ye ulaşmış ve organikte 1.410 g/l çinko kalmıştır. Sonuçlar, 2 kademe sıyırma sonunda organikten çinkonun tamamına yakın miktarının sıyrılabildiğini ve aynı şekilde alüminyumun da 2. kademe sonunda tamamen sıyrılabildiğini göstermektedir.

Tablo 4.28 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü DEHPA'nın kademeli sıyırılması.  
(Sıyırma çözeltisi: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/l, Vçözelti = 50 ml  
Yüklü organik: 1.14 M/l (%40'lık DEHPA), Vorganik = 50 ml, 21010 mg/l Zn,  
34.20 mg/l Al, Sıyırma Süresi = 20 dakika)

Kademe Sayısı	Zn		Al	
	Sulu Faz (g/l)	Organik Faz (g/l)	Sulu Faz (g/l)	Organik Faz (g/l)
1	19.200	1.810	0.012	0.0222
2	0.400	1.410	0.022	-
3	0.014	1.396	-	-
4	0.012	1.384	-	-

##### 4.13.2 CYANEX-272'den Sıyırma

Demiri uzaklaştırılmış Hakkari oksitli çinko cevherinin kademeli yüklemesi sonucu elde edilen çinko yüklü CYANEX-272'den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Yüklü CYANEX-272'ye her kademedede H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sıyırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen kademeli sıyırma sonuçları Tablo 4.29'da verilmiştir. 21.010 g/l çinko içeren CYANEX-272'den 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 1. kademe sonunda çinkonun 19.84 g/l'si sıyrılarak çözeltiliye alınmış organik fazda ise 1.170 g/l çinko kalmıştır. 2. kademe sonunda ise organikten sıyrılan toplam çinko miktarı 20.21 g/l'ye ulaşmış ve organikte 0.794 g/l çinko kalmıştır. Sonuçlar, 2 kademe sıyırma sonunda organikten çinkonun tamamına yakın miktarının sıyrılabildiğini ve aynı şekilde alüminyumun da 2. kademe sonunda tamamen sıyrılabildiğini göstermektedir.



Tablo 4.29 Hakkari oksitli çinko cevheri yüklü CYANEX-272'nin kademeli sıyırılması.  
(Sıyırma çözeltisi: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 g/l, Vçözelti = 50 ml  
Yüklü organik: 1.14 M/l (%40'lık CYANEX-272), Vorganik = 50 ml, 21010 mg/l  
Zn, 34.20 mg/l Al, Sıyırma Süresi = 20 dakika)

Kademe Sayısı	Zn		Al	
	Sulu Faz (g/l)	Organik Faz (g/l)	Sulu Faz (g/l)	Organik Faz (g/l)
1	19.840	1.170	0.028	0.0062
2	0.376	0.794	0.0062	-
3	0.019	0.775	-	-
4	0.005	0.770	-	-

## 5. AKIM ŞEMASI GELİŞTİRME

### 5.1 CYANEX-272'ye Zn, Al ve Mn'nin Yüklenmesi

#### 5.1.1 Çinkonun CYANEX-272'ye Yüklenmesi

CYANEX-272 ile Zn yükleme pH 2.60'da 3 aşamada yapılmıştır. İlk aşamada Zn'nin büyük bir kısmı olan 15072.30 mg/l'si organiğe yüklenmiştir. Geriye kalan Zn ise ikinci ve üçüncü aşamalarda yüklenmiştir. Al'un ilk aşamada 0.10 mg/l'si, ikinci aşamada ise tamamı organiğe geçmiştir. Mn'nin ilk aşamada 2.50 mg/l, ikinci aşamada 4.00 mg/l, üçüncü aşamada 8.50 mg/l'si ve Cd'un da üç aşama sonunda toplam 57.45 mg/l'si organiğe geçmiştir.

CYANEX-272'ye çinko yükleme sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 5.2'de D (dağılım katsayısı) değişimi ve Tablo 5.3'de de S (ayırma katsayısı) değişimi sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.1 CYANEX-272'ye çinko yükleme.

Sulu faz: Fe'si uzaklaştırılmış çözelti Vsulu faz = 100 ml

Organik faz: 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex 272 Vorganik = 100 ml

Yükleme süresi: 20 dakika, başlangıç pH = 2.40

Kademe	Sulu Faz			
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cd (mg/l)
Girdi	23510	30.70	63.70	117.50
1. aşama kalan	8437.70	30.60	61.20	70.80
2. aşama kalan	759.00	-	57.20	61.10
3. aşama kalan	22.60	-	48.70	60.05

Tablo 5.2 CYANEX-272'ye çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	D <sub>Zn</sub>	D <sub>Al</sub>	D <sub>Mn</sub>	D <sub>Cu</sub>	D <sub>Cd</sub>
Girdi	1.79	-	0.04	-	0.66

Tablo 5.3 CYANEX-272'ye çinko yükleme sırasında S (ayırma katsayısı) değişimi.

Ayırma Faktörü	Girdi
S <sub>Zn/Al</sub>	-
S <sub>Zn/Mn</sub>	44.75
S <sub>Zn/Cu</sub>	-
S <sub>Zn/Cd</sub>	2.71

### 5.1.2 Alüminyumun CYANEX 272'ye Yüklenmesi

CYANEX-272 ile Al yüklemesi pH 3.24'de yapılmıştır. Al'un tamamı Zn yüklemeye organiğe geçtiği için bu aşamada Al'a rastlanmamıştır. İlk aşamada Mn'ın 28.60 mg/l ve Cd'un 31.35 mg/l'si organiğe geçmiştir.

CYANEX-272'ye Al yükleme sonuçları Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4 CYANEX-272'ye alüminyum yükleme.

Sulu faz: Fe ve Zn'si uzaklaştırılmış çözelti Vsulu faz = 100 ml  
Organik faz: 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex 272 Vorganik = 100 ml  
Yükleme süresi: 20 dakika

Kademe	Sulu Faz			
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cd (mg/l)
Girdi		-	48.70	60.05
1.aşama kalan		-	20.10	28.70

### 5.1.3 Manganın CYANEX 272'ye Yüklenmesi

CYANEX-272 ile Mn yüklemesi pH 3.77'de yapılmıştır. Mn'ın ilk aşamada hemen hemen tamamı ve Cd'un 17.40 mg/l'si organiğe geçmiştir.

CYANEX-272'ye Mn yükleme sonuçları Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5 CYANEX-272'ye mangan yükleme.

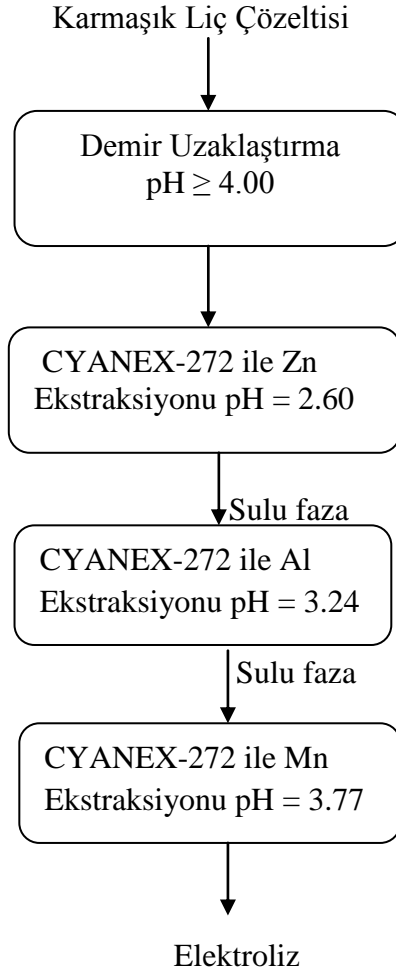
Sulu faz: Fe ve Zn'si uzaklaştırılmış çözelti Vsulu faz = 100 ml  
Organik faz: 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex 272 Vorganik = 100 ml  
Yükleme süresi: 20 dakika

Kademe	Sulu Faz			
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cd (mg/l)
Girdi		-	20.10	28.70
1.aşama kalan		-	3.00	11.30

### 5.1.4 Önerilen Akım Şeması

Optimum koşullarda hazırlanan demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisinden elementlerin selektif olarak organiğe yüklenebilmesi için Şekil 5.1'de verilen akım şeması, 4.5.1 bölümlerinde verilmiş olan metallerin organiklere yükleme eğrilerinin ışığında geliştirilmiş ve uygulanmış olup sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

Akım şemasına göre; çinko, alüminyum, mangan içeren çözeltilerden önce çinko CYANEX-272 ile denge pH'ı 2.60'da, sonra alüminyum CYANEX-272 ile denge pH'ı 3.24'de, daha sonra mangan CYANEX-272 ile denge pH'ı 3.77'de yüklenmiştir. Yükleme işlemi sonunda geri kalan çözeltilerde ise sadece kadmiyum bulunmaktadır.



Şekil 5.1 CYANEX-272 için önerilen akım şeması.

## 5.2 DEHPA'ya Zn, Al, Mn'nın Yüklenmesi

### 5.2.1 Çinkonun DEHPA'ya Yüklenmesi

DEHPA ile Zn yüklemesi pH 2.00'de üç aşamada yapılmıştır. İlk aşamada Zn'nin büyük bir kısmı olan 21825.20 mg/l'si organiğe yüklenmiştir. Geriye kalan Zn ise diğer aşamalarda organiğe yüklenerek, üçüncü aşamada 8.65 mg/l'si kalmıştır. Al'un tamamı organiğe geçmiştir. Mn'nın ilk aşamada 5.20 mg/l, ikinci aşamada 46.40 mg/l, üçüncü aşamada ise 8.70 mg/l ve Cd'da 3 aşama sonunda toplam 110.50 mg/l'si organiğe geçmiştir.

DEHPA'ya Zn yükleme sonuçları Tablo 5.6'da verilmiştir. Ayrıca Tablo 5.7'de D (dağılım katsayısı) değişimi ve Tablo 5.8'de de S (ayırma katsayısı) değişimi sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.6 DEHPA'ya çinko yükleme.

Sulu faz: Fe'si uzaklaştırılmış çözelti Vsulu faz = 200 ml

Organik faz: 1.14 mol/l (%40'lık) DEHPA Vorganik = 200 ml

Yükleme süresi: 20 dakika, başlangıç pH = 0.98

Kademe	Sulu Faz			
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cd (mg/l)
Girdi	23510	30.70	63.70	117.50
1. aşama kalan	1684.80	-	58.50	96.70
2. aşama kalan	55.40	-	12.10	22.30
3. aşama kalan	8.65	-	3.40	7.00

Tablo 5.7 DEHPA'ya çinko yükleme sırasında D (dağılım katsayıları) değişimi.

Kademe	$D_{Zn}$	$D_{Al}$	$D_{Mn}$	$D_{Cd}$
1.Girdi	12.95	-	0.13	0.21

Tablo 5.8 DEHPA'ya çinko yükleme sırasında S (ayırma kaysayısı) değişimi.

Ayırma Faktörü	Girdi
$S_{Zn/Al}$	-
$S_{Zn/Mn}$	99.62
$S_{Zn/Cd}$	61.67

### 5.2.2 Manganın DEHPA'ya Yüklenmesi

DEHPA ile Mn yüklemesi pH 2.80'de yapıldı. Mn ilk aşamada yüklenmiştir. Cd'un hemem hemen tamamı organiğe geçmiştir.

DEHPA'ya Mn yükleme sonuçları Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9 DEHPA'ya mangan yükleme.

Sulu faz: Fe ve Zn'si uzaklaştırılmış çözelti Vsulu faz = 200 ml

Organik faz: 1.14 mol/l (%40'lık) DEHPA Vorganik = 200 ml

Yükleme süresi: 20 dakika

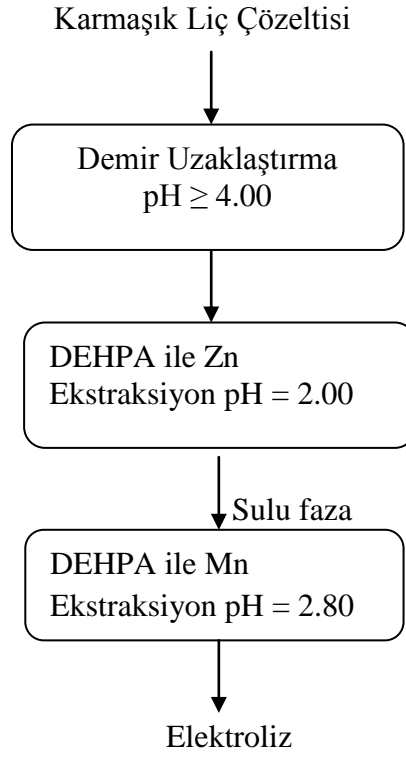
Kademe	Sulu Faz			
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cd (mg/l)
Girdi	-	-	3.40	7.00
1. aşama kalan	-	-	-	0.02

### 5.2.3 Önerilen Akım Şeması

Optimum koşullarda hazırlanan demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisinden elementlerin selektif olarak organiğe yüklenebilmesi için Şekil 5.2'de verilen akım şeması, 4.5.1 bölümlerinde verilmiş olan metallerin organiklere yükleme eğrilerinin ışığında geliştirilmiş ve uygulanmış olup sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

Akım şemasına göre; çinko, alüminyum, mangan içeren çözeltilerden önce çinko DEHPA ile denge pH'ı 2.00'de, daha sonra mangan DEHPA ile denge pH'ı 2.80'de

yüklenmiştir. Yükleme işlemi sonunda geri kalan çözültide ise sadece kadmiyum bulunmaktadır.



Şekil 5.2 DEHPA için önerilen akım şeması.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Liç deneylerinde yüksek verim elde etmek için en uygun liç koşulları araştırılmıştır. İncelenen parametreler; cevher tane iriliği, liç karıştırma hızı, liç süresi, liç asit derişimi, liç sıcaklığı ve katı/sıvı (cevher / çözelti) oranıdır. Optimum liç koşulları; cevher tane iriliği: %80'i -780 µm, liç karıştırma hızı: 350 rpm, liç süresi: 120 dakika, liç asit derişimi: 55 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> g/l, liç sıcaklığı: 25 °C ve katı/sıvı (cevher / çözelti) oranı: 1/10 olarak belirlenmiştir.

Solvent ekstraksiyon araştırmaları için optimum liç koşullarında çözelti üretimi gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltilerinde bulunan Al, As ve Mn elementlerinin ekstraksiyon denge pH izotermeleri belirlenmiştir. Çünkü çözeltide bulunan Zn, Cu, Cd, Ni, Ca ve Fe elementlerinin DEHPA ve CYANEX-272 organikleri için ekstraksiyon denge pH'ı izotermeleri 2008 yılında Canbazoğlu ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. İzotermelerin değerlendirilmesinden öncelikle Fe'nin çöktürülmesi gerektiği görülmüştür. Bu nedenle Hakkari oksitli çinko cevherinden NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> kullanarak Fe iyonlarının çöktürülebilirliği incelenmiş, Fe çöktürme araştırmaları sonucu pH ≥ 4.00 ve 25 °C ortam sıcaklığında, demirin uzaklaştırılarak selektif çinko yüklemesinin yapılabileceğini görülmüştür. Daha sonra 1.14 M/l lik (%40 lık) DEHPA ve CYANEX-272 organiklerine çinkonun yükleme kapasitesi ve yükleme adımları araştırılmış, Mc Cabe-Thiele diyagramları oluşturulmuştur. Demiri uzaklaştırılmış 23510 mg/l çinko içeren Hakkari oksitli çinko cevheri liç çözeltilerinden; S/O = 1 oranında 3 kademeli yükleme sonucu çinkonun tamamen organik faza yüklenebileceği görülmüştür. Çinko yüklü 1.14 M/l lik (%40 lık) DEHPA ve CYANEX-272 organiklerinden 50-500 g/l aralığında değişik derişimlerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanarak sıyırma kapasitesi ve sıyırma parametreleri incelenmiştir. Sıyırma işlemlerinde, 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmasının uygun olduğunu görülmüştür. Çinko yüklü 1.14 M/l lik (%40 lık) DEHPA ve CYANEX-272 organiklerin ve sıyırma parametreleri incelendiğinde işlemleri; O/S = 1 oranında, 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 2 kademe sıyırıldığı görülmüştür.

Akım şeması geliştirme çalışmaları optimum koşullarda hazırlanmış demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisi kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Geliştirilmiş akım şeması bu karmaşık çözeltiye CYANEX ve DEHPA ile ayrı ayrı uygulandığında; pH 2.60'da Zn'nin tek kademedede CYANEX-272 ile yüklendiği, takip eden aşamada pH 3.24'de Al'un CYANEX-272 ile yüklendiği ve daha sonra pH 3.77'de Mn'in

CYANEX-272 ile çözültiden kazanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca pH 2.00'de Zn'nin tek kademede DEHPA ile yüklendiği, takip eden aşamada pH 2.80'de Mn'in DEHPA ile çözültiden kazanılabileceğini ortaya koymuştur.

Çinko yükleme kademesinde çinkoyla birlikte organiğe geçen alüminyum, mangan ve kadmiyumun scrubbing işlemi ile organikten uzaklaştırılıp elektrolize uygun çinko yüklü çözültinin kazanabileceği önerilebilir.



## KAYNAKLAR

- Abdel-Aal, E.A. (2000) Kinetics of sulphuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore, *Hydrometallurgy* 55 (3), sayfa 247–254.
- Akdağ, M., (1992) Hidrometalurji Temel Esasları ve Uygulamaları, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Yayınları No:88, İzmir.
- Ali, A.M.I., Ahmad, I.M., Daoud, J.A. (24 Haziran 2005) CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc from aqueous waste solution using a mixer-settler unit, *Separation and Purification Technology*.
- Basudev, S., Jinki, J., Jae-Chun, L., Gae-Ho, L. (11 Kasım 2006) Extraction of Co(II) by supported liquid membrane and solvent extraction using Cyanex 272 as an extractant: a comparison study, *Journal of Membrane Science*.
- Canbazoğlu M., Kul M. (2007) Çinko Solvent Ekstraksiyonu Ve Endüstriyel Uygulamaları, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Canbazoğlu, M. (2005) Çözelti Madenciligi Ders Notları, Cumhuriyet Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Sivas.
- Canbazoğlu, M., Kul, M., Kaya, Ö., Ursavaş, C., Kulaksız, İ., (01.12.2008), TÜBİTAK Proje No: 106M285, Sivas.
- Cengiç, S. (2007) Çinkolu Atıkların Hidrometalurjik Yöntemlerle Kazanılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Claassen, J.O. (2007) Sandenbergh, influence of Temperature and pH on the Quality of Metastable Iron Phases Produced in Zinc-Rich Solutions, *Hydrometallurgy* 86, sayfa 178-190.
- Cole, P.M., Sole, K.C. (2003) Zinc Solvent Extraction in the Process Industries, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 24, sayfa 91-137.
- Cole, P.M., Sole, K.C., Ritcey, G.M. (2006) Solvent extraction developments in southern Africa, *Tsinghua science and technology*, ISSN 1007-0214 02/18,Cilt 11, sayı 2, sayfa 153-159.
- Çokgör, O. (1991) Separation of Copper and Cobalt From Pyrite Leach Solution By Solvent Extraction, Fen Bilimleri Enstitüsü ODTÜ, Doktora Tezi.
- Davey, P.T., Scott, T.R. (1976) Removal of Iron From Leach Liquors by the Goethite Process, *Hydrometallurgy* 2, sayfa 25-33.

- Dedemli, İ. (2008) Sfaleritin Asidik Potasyum Dikromatlı ( $K_2Cr_2O_7$ ) Ortamda Çözündürülmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A. and Aly, H.F. (2007) Leaching and separation of zinc from the black paste of spent  $MnO_2$ -Zn dry cell batteries, *Journal of Hazardous Materials* 143, sayfa 328–334.
- Espiari, S., Rashchi F., S.K. Sadrnezhad (2006) Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content, *Hidrometallurgy* 82 (1-2), sayfa 54-62.
- Habashi, F. (1993) A Textbook of Hydrometallurgy; Department of Mining & Metallurgie Laval University, Quebec City, Canada.
- Kongolo K, Mwema Banza M.D., A.N. E. Gock, (1 Eylül 2003) 'Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction, *Minerals Engineering*.
- Nathsarma, K.C., Devi, N.B. (27 Haziran 2006) Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272, *Hidrometallurgy* 45 (1–2), sayfa 169–179.
- Nogueira, C.A., Dalmas, F. (14 Mart 1999) New Flowsheet for the Recovery of Cadmium, Cobalt and Nickel from Spent Ni–Cd Batteries by Solvent Extraction, *Hidrometallurgy*.
- Rickelton, W.A. and Boyle, R.J. (1990) The selective recovery of zinc with new thiophosphinic acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 8 (6), sayfa 783–797.
- Ritcey, G.M., Ashbrook A.W. (1979) *Solvent Extraction; Part 1, Part 2, Part 3*, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam – Oxford, New York.
- Sayılğan, E. (2009) Kullanılmış Pillerden Çinko ve Mangan Metallerinin Geri Kazanımı, Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, Isparta.
- Sahu, S.K., Agrawal, A., Pandey, B.D., Kumar, V. (12 Mart 2004) Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction, *Minerals Engineering*, sayfa 148-154.
- Souza, A.D., Pina, P.S. and Leao, V.A. (2007) Bioleaching and chemical leaching as an integrated process in the zinc industry, *Minerals Engineering* 20 (6) , sayfa 591–599.

- Tsakiridis, P.E., Agatzini-Leonardou, S. (31 Mart 2004) Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302, Minerals Engineering, sayfa 269-278.
- Turan, M.D. (2002) Çinko Ekstraksiyon Artığından Çinko ve Kurşunun Geri Kazanılması, Fırat Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Ursavaş, C. (2008) Çinko Klinkerinden Değerli Metallerin Çözeltiye Alınması ve Çözeltiden Kazanılması, Cumhuriyet Üniversitesi, Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- Xu, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang J. and Liang, B. (2008) A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, Journal of Power Sources 177, sayfa 512–527.
- <http://ekutup.dpt.gov.tr>, (2001) Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara.
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87inko>.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Funda SERİN  
Doğum Yeri ve Tarihi İskenderun, 17/03/1986  
Medeni Hali Bekar

İletişim Adresi Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden  
Mühendisliği, Cehver Hazırlama, 58140-Sivas  
E-posta Adresi fundaserin@windowslive.com

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise İskenderun Lisesi, 2000-2003  
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2005-2009  
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2009-2011

### İş Tecrübesi

İş yeri Serbest Maden Mühendisi, 2011-  
Adres Alipaşa mah. Cumhuriyet cad. İslamoğlu İş Merkezi No: 8  
Tokat

### Üyelikler

TMMOB/MMO Asil üye (13896), 2009-