

NİĞDE ÖKÜZGÖNÜ TEPE DÜŞÜK TENÖRLÜ
ÇİNKO OKSİT CEVHERİNİN SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ
VE SOLVENT EKSTRAKSİYONLA
DEĞERLENDİRİLMESİ

GÜROL UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
2011

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİĞDE ÖKÜZGÖNÜ TEPE DÜŞÜK TENÖRLÜ ÇİNKO
OKSİT CEVHERİNİN SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ VE
SOLVENT EKSTRAKSİYONLA DEĞERLENDİRİLMESİ

GÜROL UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. ÖZLEM KAYA

SİVAS
2011

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

Başkan Prof. Dr. Meftuni YEKELER _____

Üye Yrd. Doç. Dr. Tahsin BOYRAZ _____

Üye (Danışman) Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA _____

ONAY

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

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENÇİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ 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

NİĞDE ÖKÜZGÖNÜ TEPE DÜŞÜK TENÖRLÜ ÇİNKO OKSİT CEVHERİNİN SÜLFÜRİK ASİT LİÇİ VE SOLVENT EKSTRAKSİYONLA DEĞERLENDİRİLMESİ

Gürol UYSAL

Yüksek Lisans Tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA

2011, 93 sayfa

Niğde Öküzgönü Tepe yöresi düşük tenörlü oksitli çinko cevherinden, çinko kazanımına yönelik, çinkonun hidrometalurjik yöntemlerle kazanılması bu tezin amacını oluşturmaktadır.

Yapılan mineralojik analizler sonucu cevherde; çinko alüminyum, kadmiyum, bakır, mangan, nikel ve bunun yanı sıra nabit olarak arsenik ve kurşun elementlerinin varlığı tespit edilmiştir.

Çinkonun çözeltiye alınması H_2SO_4 kullanılarak doğrudan asidik çözündürme şeklinde yapılmıştır. Doğrudan asidik çözündürme deneylerinde; liç süresi, liç sıcaklığı, asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, cevher tane iriliğinin çinko çözünme verimine etkisi incelenmiştir. En uygun çözündürme koşulları; 75 g/l asit konsantrasyonu 60 dakika çözündürme süresi, 80 °C çözündürme sıcaklığı, 1/10 katı/sıvı oranı, cevher tane iriliği % 80'i -60 mikron olarak bulunmuştur. Bu koşullarda, % 88.49 Zn, % 24.58 Fe, % 8.16 Mn, % 80 Ni, % 41.58 As ve % 68.16 Al çözünme verimlerine ulaşılmıştır.

Liç çözeltisinden seçimli olarak çinko kazanılmasında, Cyanex-272 ve DEHPA organiklerine liç çözeltisinde bulunan elementlerin pH'larına bağlı olarak yükleme izotermi araştırılmıştır. Denge izotermilerinden elde edilen sonuçlara göre, liç çözeltisinde bulunan demir miktarının 1 mg/l altına (0.80 mg/l'ye) düşürülmüştür. Optimum liç koşullarında hazırlanan ve demiri uzaklaştırılmış çözeltiye akım şeması getirilmiş ve sonuçlar ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Çinko cevheri, Asit liçing, Cyanex-272, Dehpa, Çinko ekstraksiyonu, Solvent ekstraksiyon.

ABSTRACT

THE EVALUATION OF LOW GRADE ZINC OXIDE ORE OF NIĞDE ÖKÜZGÖNÜ TEPE USING SULFURIC ACID LEACHING AND SOLVENT EXTRACTION

Gürol UYSAL

Master of Science Thesis, Department of Mining Engineering

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA

2011, 93 pages

The aim of these research project is to obtain metal zinc from low grade zinc oxide ores Niğde Öküzgönü Tepe research using hydrometallurgical methods. According to mineralogical analysis the above motion ores contains zinc, aluminum, cadmium, copper, manganese and nicel.

The mineralogical analysis show that the ore sample contains, zinc, aluminum, cadmium, copper, manganese, nickel together with the existence of arsenic and lead.

In addition to this element are contains also native arsenic and led elements. Leaching of the zinc metals from ores is carried out true direct use of H_2SO_4 in the from acid leaching. In this direct acid leaching test we determined leaching time, leaching temperature, acid concentration, solid/liquid ratio, stirring speed and effect of particle size on the zinc leaching performers. The best leaching condition have been obtain in the following test parameters, acid concentration; 75 g/l, leaching time; 60 minutes, leaching temperature; 80 °C, solid/liquid ratio; 1/10, feed size ore; 80 % -60 microns using the above motioned optimum condition following have been obtain. Under these conditions, 88.49% Zn, 24.58% Fe, 8.16% Mn, 80% Ni, 41.58% As and Al dissolution yield reached 68.16%.

In case of selective winning zinc from the leaching solution. Zinc element from leaching solution have been Cyanex-272 and DEHPA used. In this taste relationship between pH recoveries have been investigated. According to the result of this test the iron amount in the leaching solution is reduced under one mg/l (0.80 mg/l). Within the context of this resources work and flow seat has been develop for optimum condition. Were by the iron metal is precipitated.

Keywords: Zinc ore, acid leaching, Cyanex-272, Dehpa, zinc extraction, solvent extraction.

TEŞEKKÜR

Danışmanım Yrd. Doç. Dr. Özlem KAYA'ya tez boyunca yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU'na ve Maden Mühendisliği Bölümü hocalarıma müteşekkirim.

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan ve deney verilerin hesaplanmasındaki katkılarından dolayı Uzman İbrahim KULAKSIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Cevher hazırlama laboratuvar çalışmalarımda yardımlarından dolayı laboratuvar sorumlusu Feramuz ÇİFTÇİ'ye teşekkür ederim.

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

Her konuda sabırla yardımcı olan Serdar AKGÜL'e ve aileme desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Çinko.....	2
2.1.2 Çinko mineralleri.....	4
2.2 Dünya Çinko Rezervleri.....	5
2.3 Dünya Çinko Üretimi.....	5
2.4 Türkiye'nin Bakır, Kurşun, Çinko Cevheri Rezervleri.....	5
2.5 Çinko Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri.....	7
2.5.1 Gravite yöntemleri.....	7
2.5.2 Flotasyon.....	8
2.6 Çinko Metalurjisi.....	9
2.6.1 Pirometalurjik metod.....	9
2.6.2 Hidrometalurjik metodlar.....	11
2.7 Hidrometallurjik Uygulamalar.....	18
2.7.1. Union Miniere doğrudan çözündürme prosesi.....	19
2.7.2 Outokumpu çöktürme çözündürme prosesi.....	20
2.7.3 MIM bioliç prosesi.....	20
2.7.4 CENIM-LNETI prosesi.....	21
2.7.5 MIM Albion prosesi.....	22
2.7.6 Lulea bioliç prosesi.....	22
2.8 Çinkolu Çözeltilerin Temizlenmesi.....	23
2.9. Solvent Ekstraksiyon.....	24
2.9.1 Yükleme ve sıyırma mekanizmaları.....	25
2.9.2 Değerlendirme ve uygulama.....	25
2.9.3 Solvent ekstraksiyonda dağılım eğrileri.....	27
2.9.4 Mc CABE-THILE diyagramları.....	30
2.9.5 Kullanılan organikler ve özellikleri.....	32
2.9.6 Organik ve sıvı fazın yüklemeye etki eden özellikleri.....	34
2.9.7 Uygulamada kullanılan makineler.....	39
3.MATERYAL VE METOD.....	42
3.1 Materyal.....	42
3.1.1 Numune hazırlanması.....	42
3.1.2 Kimyasal analiz.....	43
3.1.3. Mineralojik analiz.....	44
3.2 Metot.....	45
3.2.1 Liç araştırmaları.....	45
3.2.2 Solvent ekstraksiyon araştırmaları.....	45
4.ELDE EDİLEN SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	48
4.1 H ₂ SO ₄ Liçi Araştırmaları.....	48
4.1.1 Karıştırma hızının etkisi.....	48
4.1.2 Liç süresinin etkisi.....	49
4.1.3. H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi.....	50
4.1.4 Liç sıcaklığının etkisi.....	50
4.1.5 Tane boyutunun etkisi.....	51
4.1.6 Katı / Sıvı Oranının Etkisi.....	52
4.1.7 Optimum liç koşulları.....	53
4.1.8 Sülfürik asit liç araştırmalarının değerlendirilmesi.....	54
4.2 Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları.....	55
4.2.1 Yükleme eğrilerinin belirlenmesi.....	55
4.3 Solvent Ekstraksiyon İçin Çözelti Üretimi.....	57
4.4 Liç Çözeltisinden Demir İyonlarının Uzaklaştırılması.....	58

4.5	Liç Çözeltilerinden Demir İyonlarını Uzaklaştırarak Çözelti Üretimi.....	60
4.6	Liç çözeltisinden elementlerin organik faza yüklenmesi ve sıyırılması	61
4.6.1	Yükleme aşamalarının belirlenmesi	61
4.6.2	Sıyırılma aşamalarının belirlenmesi	65
4.6.3	Kademeli olarak Cyanex-272 ile çinko yüklenmesi	66
4.6.4	Kademeli sıyırılması	67
	KAYNAKLAR	74
	ÖZGEÇMİŞ	76
	EKLER.....	77

Şekil 2.1	Türkiye Cu-Pb-Zn cevherleşme kuşaklarının dağılımı (Özel İhtisas Komisyonu, 2001).....	7
Şekil 2.2	Çinko üretiminde kullanılan metodlar (İpekoğlu, B., 1999).	10
Şekil 2.3	I.S.P prosesi (İpekoğlu, B., 1999).	11
Şekil 2.4	Elektrolitik çinko temel akım şeması (Güresin ve Topkaya, 1994).	13
Şekil 2.5	Çift aşamalı liç çinko prosesi (Güresin ve Topkaya, 1994).	14
Şekil 2.6	Çinko basınç liçi prosesi(Güresin ve Topkaya, 1994).....	15
Şekil 2.7	Smitsonit cevherinden elektrolitik çinko üretimi (Güresin ve Topkaya, 1994).....	16
Şekil 2.8	Union Miniere doğrudan çözündürme prosesi (Filippou, D., 2004).	19
Şekil 2.9	Outkumpu çöktürme çözündürme prosesi akım şeması (Filippou, D., 2004).	20
Şekil 2.10	MIM Bioliç prosesi akım şeması (Filippou, D., 2004).....	21
Şekil 2.11	CENIM-LINETTI prosesi akım şeması (Filippou, D., 2004).	22
Şekil 2.12	Lulea bioliç prosesi akım şeması (Filippou, D., 2004).	23
Şekil 2.13	Elektrolitik çinko üretimi akım şeması (Orhan G., 2005).....	24
Şekil 2.14	% E'ye karşı denge pH'nın değişimi (Ritcey ve Ashbrook; 1979).....	28
Şekil 2.15	Ekstraksiyon katsayısı (E) 'ye karşı Denge pH'ı eğrisi.....	28
Şekil 2.16	Log E'ye karşı Log organik konsantrasyonu eğrisi.	29
Şekil 2.17	Yükleme izotermi.....	29
Şekil 2.18	Yükleme için Mc CABE-THİLE Diyagramı (Ritcey ve Ashbrook; 1979).....	31
Şekil 2.19	Sıyırma işlemi için Mc Cabe–Thiele Diyagramı (Ritcey ve Ashbrook; 1979).....	32
Şekil 2.20	Tributhyl-fosfat (TBP)'in kimyasal formülü (Çokgör.; 1991).....	33
Şekil 2.21	Methylisobutyl Ketone kimyasal formülü (Çokgör.; 1991).....	33
Şekil 2.22	D2EHPA (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü (Çokgör.; 1991)....	34
Şekil 2.23	Lix 63 kimyasal formülü (R= C ₇ H ₁₅) (Çokgör.; 1991).	34
Şekil 2.24	Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asitin organik seyreltiliciyle hidrojen bağı kurması (Habashi.; 1991).	35
Şekil 2.25	Uranil nitratın kerosen ile seyreltilmiş TBP ile yüklenmesi (Habashi; 1991).	36
Şekil 2.26	Uranil nitratın ethil etherle kullanılan salting-out ajanlarla yüklenmesi (Habashi.; 1991).	38
Şekil 2.7	0,50 M sülfat çözeltisi ile kerosen ile seyreltilmiş 0,10 M D2EHPA'ya yükleme (Habashi.; 1991).	39
Şekil 2.28	Mikser – Setler (Ritcey ve Ashbrook; 1979).....	40
Şekil 2.29	Kolonlar (Habashi.; 1993).....	41
Şekil 2.30	Dönen disk kolonu (Habashi.; 1993).....	41
Şekil 3.1	(-2.8 mm) Kırıcı çıkışı % KEA eğrileri.....	43
Şekil 3.3	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevher numunesinin XRD analizi	44
Şekil 3.4	Deneylerde kullanılan liçing deney düzeneği.(1- Karıştırıcı, 2- Asit deposu, 3- Mezür, 4- Termometre, 5- pH metre, 6- Su banyosu, 7- Cevher, 8- Liç çözeltisi)..	45
Şekil 3.5	Solvent ekstraksiyon yükleme ve sıyırma deney karıştırma düzeneği.(1- Manyetik karıştırıcı, 2- Manyetik tabla, 3- Manyetik balık, 4- Beher, 5- Açma kapama tuşu, 6- Hız ayara tuşu, 7- Sıcaklık ayar tuşu).....	47
Şekil 3.6	Solvent ekstraksiyon organik ve sulu faz ayırma düzeneği.	47
Şekil 4.1	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H ₂ SO ₄ liçi: Karıştırma hızının etkisi.....	48
	Koşullar: (sıcaklık = 60 °C, süre = 120 dak., K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H ₂ SO ₄ = 75 g/l, d ₈₀ = -82 µm)	48
Şekil 4.2	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevherinin H ₂ SO ₄ liçi: Liç süresinin etkisi	49
	Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H ₂ SO ₄ = 75 g/l, d ₈₀ = -82 µm)	49
Şekil 4.3	Niğde düşük tenörlü çinko cevherinin H ₂ SO ₄ liçi: Asit derişiminin etkisi	50
	Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, d ₈₀ = -82 µm).....	50
Şekil 4.4	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevherinin H ₂ SO ₄ liçi: Liç sıcaklığının etkisi	51
	Koşullar: (süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H ₂ SO ₄ = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d ₈₀ = -82 µm).....	51
Şekil 4.5	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H ₂ SO ₄ liçi: Tane boyutunun etkisi	52
	Koşullar: (sıcaklık = 80 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H ₂ SO ₄ = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d ₈₀ = -82 µm)	52

Şekil 4.6	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H ₂ SO ₄ liçi: Katı/sıvı oranının etkisi.....	53
	Koşullar: (sıcaklık = 80 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H ₂ SO ₄ = 75 g/l, d ₈₀ = -60 µm)	53
Şekil 4.7	Niğde yüksek tenörlü oksitli çinko cevheri optimum koşullarda liç sonucu XRD analizi	55
Şekil 4.8	CYANEX-272 ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu	56
Şekil 4.9	DEHPA ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu	57
Şekil 4.9	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi	60
Şekil 4.10	CYANEX-272 ile çinko yükleme: Mc Cabe-Thiele diyagramı	63
Şekil 4.11	S/O oranının değişimiyle çinkonun % yükleme değişimi.....	63
Şekil 4.12	S/O oranının artışıyla D _{Zn} değişimi.....	64
Şekil 4.13	O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1	Saf çinkonun fiziksel özellikleri (Kavas ve Önce, 1997).	3
Çizelge 2.2	Çinko mineralleri (Kavas ve Önce, 1997).	4
Çizelge 2.3	Dünyadaki önemli ülkelerin çinko toplam rezerv ve baz rezervleri (Yüce, 1998)	5
Çizelge 2.5	Uranil nitratın 2M HNO ₃ ve hacimce % 40 lık gaz yağı ile seyreltilmiş TBP ile dağılım katsayısı (Habashi, 1993).	37
Çizelge 3.1	Niğde Düşük Tenörlü cevher numunesinin kırıcı çıkışı (-2.8 mm) elek analizi sonuçları	42
Çizelge 3.2	Oksitli çinko numunesinin kimyasal bileşimi	44
Çizelge 3.3	Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması	46
Çizelge 4.1	Niğde düşük tenörlü cevheri: Optimum koşullarda çözünme verimleri ve muhtemel çözelti bileşimi	54
Çizelge 4.2	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri optimum koşullarda çözelti üretimi	58
Çizelge 4.3	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri liç çözeltisi element içerikleri	58
Çizelge 4.4	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak demir ve çinko iyonlarının çökmesi	59
Çizelge 4.5	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri demir çöktürme koşulları	60
Çizelge 4.6	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri demir çöktürme sonrası çözelti element içerikleri	61
Çizelge 4.7	Cyanex-272'ye Zn ve diğer elementlerin yüklemesi: yükleme kapasitesi ve yükleme adımının belirlenmesi	62
Çizelge 4.9	S/O değişimi ile metaller için dağılım katsayılarının değişimi	64
Çizelge 4.10	S/O değişimi ile ayırma katsayılarındaki değişim	65
Çizelge 4.11	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri yüklü Cyanex-272'dan elementlerin sıyırılması	66
Çizelge 4.12	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri Cyanex-272'ye elementlerin kademeli yüklenmesi	67
Çizelge 4.13	Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri yüklü Cyanex-272'nin kademeli sıyırılması	67

1.GİRİŞ

Endüstriyel çapta uygulanan proseslerde en önemli konu nihai ürünün maliyetidir. Bir işletmedeki amaç cevher içindeki metalik değerleri en yüksek verim ve en ekonomik şekilde nihai ürün haline getirmektir. Maliyeti etkileyen en önemli faktör seçilen üretim prosesidir. Çünkü üretim sırasında oluşan metal kayıpları nihai ürünün maliyetini doğrudan etkilemektedir. Son yıllarda uygulamaları günden güne artan artıkların değerlendirilmesi konusunun temel amacı da cevherdeki mevcut metalik değerleri tümüyle kazanmak ve böylece prosesi daha ekonomik hale getirmektir.

Çinko üretimi sırasında çeşitli kademelerde üretilen metalik değerlerin kazanılmasına yönelik olarak cevher hazırlama ve hidrometalurjik yöntemler mevcuttur. Çinko cevher veya konsantresinin kavruarak çinkonun oksit haline getirilmesi uygulanan bütün çinko izabe metotlarının ilk işlemidir. Liç-elektroliz metotlarında ise iki ana kademe vardır. Birincisi kalsinedeki çinkoyu asitli ortamda çözündürerek liç yapmak, ikinci kademe ise elektroliz yolu ile toplayarak çinko metalini elde etmektir.

Bu çalışmada mevcut teknolojilerle değerlendirilemeyen düşük tenörlü oksitli çinko cevher potansiyelinin, geliştirilecek yeni yöntemlerle, değerlendirilerek endüstrinin hizmetine sunulması öncelik kazanmaktadır. Bu kapsamda, mevcut çinko üretim teknolojileriyle değerlendirilme olanağı olmayan düşük oranda çinko içeren cevherlerden sülfürik asit liçi ve solvent ekstraksiyon uygulayarak çinko üretmektir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Çinko

Çinko, kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde alüminyum ve bakırla birlikte en önemli üç metalden biridir. Çinkonun kullanım amacı, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılması, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ve pirinç alaşımı yapımıdır. Diğer kullanım alanları ise, çinko plakalar, çatı kaplama malzemeleri ve elastik sanayi (ZnO olarak) dir.

Çinko atom ağırlığı 65,39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Önemli fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılıgandır. 120 °C'de şekillendirilebilir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur. Galvanizleme, bu tür uygulamalardan biridir.

2.1.1 Çinkonun Kullanım Alanları

Galvanizleme, kalıp döküm, haddelenmiş çinko, pirinç ve bronz ürünleri ile kimyasal uygulamalar için hammadde çinko oksittir. Galvanizleme, çinkonun miktar olarak en çok tüketildiği alandır. Örneğin; batı dünyasında çinko üretiminin % 43'ü galvanizleme % 22'si pirinç yapımında, geri kalanın % 15'i kalıp yapımında kullanılır. Oksit hainde kullanımı ise, sadece % 9'u teşkil eder. Levha halinde kullanımı ise % 2'dir (Özel İhtisas Komisyonu, 2001).

Çinko kaplamalı ürünler binlerce olup, bunlar arasında sıcak su tankları, köprü ve iskele ayakları, boru bağlantıları, yangın merdiveni, tel halatlar en önemlileridir.

Çinko bazlı kalıp dökümler, otomotiv endüstrisinde karbüratör, yakıt pompası, evlerde kullanılan çeşitli dayanıklı tüketim mallarının yapımında, tekstil, ayakkabı, paketleme makineleri vb. gibi çeşitli ticari makine parçalarının yapımında kullanılır.

Haddelenmiş çinko; levha, saç, şerit, çatı kaplama olarak kullanılır. Çinko oksit lastik sanayi koruyucu ve dekoratif kaplamaları seramik sanayi, mensucat ve tekstil sanayinde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1 Saf çinkonun fiziksel özellikleri (Kavas ve Önce, 1997).

Erieme sıcaklığı	419.47 °C
Kaynama sıcaklığı	906 °C
Kristal yapısı	Hegzagonal
Kafes parametreleri (% 99.99 Zn)	a = 2.66 Å, b = 4.936 Å, c/a = 1.856
Yoğunluk	20 °C' de 7.14 g/cm ³ , erime noktasında 6.56 g/cm ³
30 °C'de sıkıştırılabilirlik katsayısı	b = 1.69 * 10 ⁻⁶ cm ² /kg
Elastiklik modülü	E = 10000 kg/mm ² (20 °C)
Burulma modülü	F = 3935 kg/mm ² (20 °C)
Poisson sayısı	m = 0.27
Spesifik ısı	0 °C'de 0.381, 20 °C'de 0.385, 100 °C' de 0.398 2008 °C'de 0.414 ve 300 °C'de 0.420 g ⁻¹ K ⁻¹
Ortalama spesifik ısı	0.400 J g ⁻¹ K ⁻¹ (0-419.4 °C)
Erieme ısı	100.86 J/kg
Molar buharlaşma ısı	116.4 kJ/g-Atom Zn
Isı iletkenliği	0 °C'de 116, 100 °C'de 109, 400 °C'de 97, 460 °C'de 60 W m ⁻¹ K ⁻¹
Lineer genişleme	29.05 10 ⁻³ (20-100 °C)
Kayıp kütle	%1.69 (saf Zn), %1.57 (izabe edilmiş Zn)
Spesifik elektrik iletkenliği	0 °C'de 18.1, 25 °C'de 16.82, 100 °C'de 12.17 m.ohm ¹ .mm ⁻² 0.00417
Elektrik direncinin sıcaklık katsayısı	0.905 K
Süper iletkenliğe geçiş sıcaklığı	-0.763 V
20 °C'de normal	
Potansiyeli elektrokimyasal ekivalansı	1.226 gA-1h-1
Viskozite (% 99.99 Zn)	420 °C'de 0.039, 500 °C'de 0.030 m PaS
Yüzey gerilimi (% 99.99 Zn)	420 °C'de 750, 500 °C'de 790 ^o mN/m Yüzey gerilimi Al'den etkilenmez. % 1 Cu'da 435 °C'de 790 nM/m'dır. % 1 Sn ilavesi 435 °C'de yüzey gerilimi 20 nM/m'lık azala sağlar.
516 °C' de H ₂ çözünürlüğü	% 10 ⁻⁵ Atom H
448 °C'de N ₂ çözünürlüğü	% 10 ⁻⁵ Atom N
Teknik Zn'da	% 4*10 ⁻⁴ – 1,2*10 ⁻³ Atom O çözünür

2.1.2 Çinko mineralleri

Çinkonun 50'den fazla minerali bilinmektedir. Çinko üretimine en büyük katkıyı sağlayan en önemli minerali sfalerittir (çinko blend: ZnS). Bunun dışında ticari değer taşıyan çinko mineralleri ise smitsonit ($ZnCO_3$), zinkit (ZnO), villeminit (Zn_2SiO_4), franklinit ($(Fe, Zn, Mn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$ ve hemimorfittir ($H_2Zn_2SiO_5$). Genel olarak çinko mineralleri altı grup olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlar Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Çinko mineralleri (Kavas ve Önce, 1997).

Mineral grubu	Mineral adı	Kimyasal formülü
Sülfürler	Sfalerit (Çinko blend, zinkblend)	ZnS
	Virkozit (Strahlbelend)	ZnS
	ZnS	$4ZnS + ZnO \cdot Zn_5S_4O - 4ZnS \cdot ZnO$
	Zink – Teallite	$(Pb, Zn) SnS_2$
Sülfatlar	Goslarit (Zinkvitriol)	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
	Zinc – Melanerit	$(Fe, Zn)SO_4 \cdot 7H_2O$
	Zinc – Copper Melanerit	$(Fe, Zn)SO_4 \cdot 5H_2O$
Karbonatlar	Simitsonit (Galmay, zinkspat)	$ZnCO_3$
	Hidrozinik (Zincblute)	$ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$
	Zinkokalsit	$(Ca, Zn)CO_3$ (Bir kalsit çeşitidir)
	Nicholsinite	$(Ca, Zn)CO_3$ (Bir aragonit çeşitidir)
	Aurichalcite	$2(Zn, Cu)CO_3 \cdot 3(Zn, Cu)OH_2$
Slikatlar	Hemimorfittir	$H_2Zn_2SiO_5 \cdot (ZnOH)_2SiO_3$
	Villemittir	$Zn_2SiO_4 \cdot 2ZnO \cdot SiO_2$
	Hardystonite	$Ca_2ZnSi_2O_7 \cdot 2CaO \cdot ZnO \cdot 2SiO_2$
	Danalite	$3(Fe, Zn, Mn)BeSiO_4 \cdot ZnS$
Oksitler	Zinkit	ZnO
	Zinkspinel	$ZnO \cdot Al_2O_3$
	Zinkdibraunite	$ZnO \cdot 2MnO_2 \cdot 2H_2O$
	Hetaerolite	$ZnO \cdot Mn_2O_3$
	Kreitonite	$(Zn, Fe, Mg)O \cdot (Al, Fe)_2$
	Dysluite	$(Zn, Fe, Mg)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$
Diğer mineraller	Franklinittir	$(Zn, Fe, Mn) \cdot (Fe, Mn)_2O_4$
	Colusittir	$(Cu, Fe, Mo, Sn, Zn)_4(S, As, Te, S)$
	Zincaluminit	$Al_6Zn_6S_2O_2 \cdot 1.8H_2O$
	Hopeite	$Zn_3P_2O_8 \cdot 4H_2O$
	Tarbuttittir	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot Zn(OH)_2$

2.2 Dünya Çinko Rezervleri

1984 yılı çinko baz rezervleri 290 milyon ton metal çinko civarındadır. 1984-1993 yılları arasında çinko 108 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 civarında bulunmaktadır. Şu anda bilinen çinko kaynakları 1.8 milyar ton civarında olup, ekonomik olmayan kaynaklarda dikkate alındığında bu miktar 4.4 milyar tona kadar çıkmaktadır. Önemli çinko rezervlerine sahip ülkelerin baz rezerv değerleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Dünyadaki önemli ülkelerin çinko toplam rezerv ve baz rezervleri (Yüce, 1998)

Ülkeler	Rezervler (× 1000 ton)	Baz Rezervler (× 1000 ton)
ABD	16.000	50.000
Avustralya	17.000	65.000
Kanada	21.000	56.000
Çin	5.000	9.000
Meksiko	6.000	8.000
Peru	7.000	12.000
Diğer Ülkeler	77.000	130.000
Dünya Toplamı	140.000	330.000
Gemiye Yüklenebilir Metal Çinko		

2.3 Dünya Çinko Üretimi

1995 yılında dünyada toplam 52 ülke çinko üretmiş, bunlardan 6 tanesi toplam üretimin 2/3'ünü gerçekleştirmiştir. International Zink Study Group (ILZSG) verilerine göre, en büyük ve en düzenli çinko cevher üreticisi Kanada'dır. Kanada 1995 yılında üretimini %9 arttırarak 1.1 milyon tona ulaşmıştır. Kanada'dan sonra 930 bin ton ile Çin gelmektedir. Üçüncü olarak Avustralya 890 bin ton, Peru 668 bin ton, A.B.D. 640 bin ton ve Meksika 378 bin ton cevher üretimini gerçekleştirmiştir. Genel olarak dünyaya bakıldığında Avustralya hariç dünyanın her yerinde üretimin arttığı gözlenmektedir (Yüce,1998; Özel İhtisas Komisyonu, 2001; Kavas ve Önce, 1997).

2.4 Türkiye'nin Bakır, Kurşun, Çinko Cevheri Rezervleri

Ülkemizde sedimanter, volkanik ve metamorfik birimler içinde her yerde mostra, zuhur ve yatak olarak kurşun çinkoya rastlanmaktadır. Bunun belli başlı üç önemli olay ile yakından ilgisi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi; doğu Alplerin Macaristan – Romanya – Yugoslavya ve Bulgaristan üzerinden Sinop dolaylarından Türkiye'ye giren ve Doğu Karadeniz sahili boyunca uzanarak, Kafkaslar üzerinde birçok bakır yataklarının da yer aldığı Cu – Pb – Zn provensinin damar veya kuruko tipi sayısız sülfür yatak ve zuhurlarını içermesi, ikincisi; Yunanistan'ı boyuna kat ederek güneybatından Türkiye'ye giren Toroslar kuşağı üzerinde yer alan Missisipi vadisi tipi Pb – Zn yatakları ile kıyaslanabilecek karbonatlı ve sülfürlü yine sayısız fakat küçük rezervli zuhur ve yataklar, üçüncüsü ise; özellikle kuzeybatı Anadolu'da karbonatlı sedimanter arasına

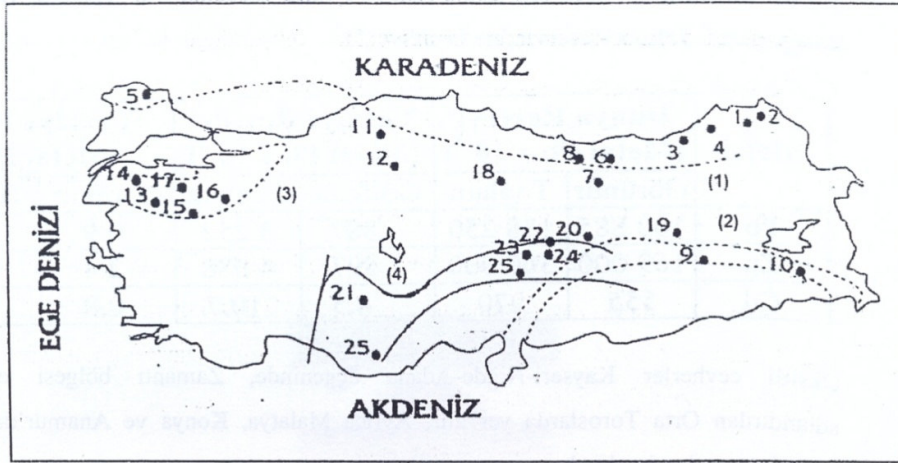
sokulum yaparak skarlara bağlı, değişik boyutlarda bir çok yatak ve zuhurların oluşmasına neden olan Alpin intruşuzlerinin bulunmasıdır. Bu bağlamda Türkiye Cu-Pb-Zn yatakları:

- A) Kuzey Türkiye bakır, kurşun, çinko kuşağı,
- B) Güneydoğu Türkiye ofiyolit kuşağı,
- C) Kuzeybatı Türkiye kurşun-çinko kuşağı,
- D) Güney Türkiye karbonat tipi çinko-kurşun kuşağı,

olmak üzere 4 metalojeni kuşağında yer almaktadır. Bu kuşakların dağılımı Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Yüce,1998; zel İhtisas Komisyonu, 2001; Kavas ve önce, 1997).

1935 yılında Maden Teknik Arama (MTA)'nın kurulması ile kurşun-çinko aramaları belli bir sistematikte ve bilimsel olarak yapılmaya başlanılmıştır. Türkiye'de metalik madenlerin işletilmesi ve izabesi için Etibank'ın devreye girmesi sektörde önemli gelişmeye olanak sağlamıştır. 1952 yılında Etibank Keban konsantre tesisleri de Türkiye'de ilk konsantre tesisi olarak faaliyete geçmiştir. 1960 yılından sonra özel sektör tarafından küçük kapasiteli konsantre ve kalsine tesisleri kurulmuştur ve genellikle dış satıma yönelik ürünler üretilmiştir.

Ülkemizde inko-kurşun madenciliğinde üretim, aşağıdan yukarı dilimli ramble sistemi ile gerçekleşmektedir. Mevcut madenlerimiz standartlarına göre çok düşük kapasiteli ve yüksek maliyetli ocaklardır. Mevcut konsantre tesisleri, birkaçının dışında 100-150 ton/gün tüvenan cevher işleyebilecek durumdadır. Kapasite düşüklüğü maliyetleri etkilemekte ve düşük tenörlü cevherlerin flotasyonla zenginleştirilmesine neden olmaktadır. Son yıllarda sülfürlü cevher rezervlerinin geliştirilmesi, üretilmesi ve konsantre haline dönüştürülmesinde Rize-Çayeli başta olmak üzere Őebinkarahisar-Dereköy ve Biga yarımadası madenlerinin önemli payları olmaktadır.



(1) Kuzeyde bakır, kurşun-çinko uşağı (2) Güneydoğu bakır kuşağı (3) Kuzeybatı Kurşun çinko kuşağı (4) Güneyde karbonat tipi kurşun çinko kuşağı	
1. Çakmakçaya Cu (Murgul, Artvin)	15. Kulakçiftliği Pb-Zn (Dursunbey, Balıkesir)
2. Anayatak Cu (Murgul, Artvin)	16. Demirboku Pb-Zn (Dursunbey, Balıkesir)
3. Kutlular Cu (Sürmene, Trabzon)	17. Balya Pb-Zn (Balıkesir)
4. Madenköy Cu-Zn (Çayeli, Rize)	18. Akdağmadeni Pb-Zn (Yozgat)
5. Dereköy Cu-Mo (Kırklareli)	19. Keban Pb-Zn-Ag (Elazığ)
6. Lahanos Cu (Giresun)	20. Hüyükli Pb-Zn (Afşin, Kahramanmaraş)
7. Koyulhisar Zn-Pb-Cu (Sivas)	21. Bozkar Zn-Pb (Konya)
8. İnleraylası Zn-Pb (Ş.karahisar, Giresun)	22. Aksu Zn (Develi, Kayseri)
9. Maden Cu (Elazığ)	23. Aladağ Zn-Pb (Yahyalı, Kayseri)
10. Madenköy Cu (Siirt)	24. Dereköy Zn-Pb (Yahyalı, Kayseri)
11. Bakıbabası Cu (Küre, Kastamonu)	25. Anamur Zn (Mersin)
12. Aşıköy Cu (Küre, Kastamonu)	26. Tekneli Zn-Pb (Niğde)
13. Altınoluk Pb (Edremit, Balıkesir)	27. Cafala Zn-Pb (Malatya)
14. Arapçan Pb-Zn (Yenice, Çanakkale)	

Şekil 2.1 Türkiye Cu-Pb-Zn cevherleşme kuşaklarının dağılımı (Özel İhtisas Komisyonu, 2001).

Ülkemizde çinko-kurşun yataklarının en önemli özelliği, Çayeli dışında küçük rezervler kategorisinde olmalarıdır. Çayeli ayrı tutulduğunda, oluşum başına düşen ortalama metal içeriği sülfürlü cevherlerde 56 bin ton Zn, 43 bin ton Pb, 5 bin ton Cu dolayındadır (Kavas ve Önce, 1997).

2.5 Çinko Cevherleri Zenginleştirme Yöntemleri

Üretilen çinko cevherlerini doğrudan izabe edilmeleri ekonomik olmadığından, bunların önce çeşitli cevher zenginleştirme yöntemleriyle konsantre edilmeleri gerekmektedir. Konsantre edilmesinde başlıca iki yöntem uygulanmaktadır.

2.5.1 Gravite yöntemleri

Gravite zenginleştirilmesi, minerallerin farklı özgül ağırlıklarından faydalanılarak uygulanan bir yöntemdir. Minerallerin serbestleşme tane boyutunun büyüklüğüne bağlı olarak jig, ağır ortam ayırıcıları, spiral ve sarsıntılı masalar, tek başına veya kombinasyon şeklinde kullanılır. Gravite yöntemlerinin diğer zenginleştirme yöntemlerine göre, gerekse yatırım maliyetleri açısından oldukça ucuz olmasına karşılık, metal kazanma verimlerinin düşüklüğü, kaçakların

önlenememesi ve selektif ayırmaya uyum sağlayamaması dezavantaj olmaktadır. Bu yöntem daha çok ön zenginleştirme için kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda gravite ayırmasında küçük taneli cevherlerin (-0,5 mm) zenginleştirilmesinde geliştirilmiş Multi Gravite Ayırıcısı'nda sarsıntılı masalara bir alternatif olarak yer almaktadır (Billy, v.d, 1994).

2.5.2 Flotasyon

Zamanımızda düşük tenörlü kurşun-çinko cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan ve bütün dünyada başarıyla uygulanan en yaygın yöntem flotasyondur.

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

2.5.2.1 Sülfürlü çinko minerallerinin flotasyonu

Kurşun-çinko cevherleri sülfür halinde buldukları zaman geçerli zenginleştirme yöntemi flotasyondur. Cevherde bulunan kurşun ve çinkonun selektif olarak birbirinden ayrılması ve altın, gümüş, bakır gibi yan elementlerin kurşun konsantresi içinde toplanması maksimum gelir sağlanmaktadır. Ayrıca çinko konsantresinin mümkün olduğu kadar az piritli olması istenmektedir. Bu nitelikleri istenen ölçüde sağlamak cevherin minerolojik özelliği nedeniyle güç olabilir. Ayrıca bakır fazla ise bunun bakır konsantresi halinde eldesi mümkündür (Yüce, 1998).

Pirit içeren sülfürlü kurşun-çinko cevherlerinin flotasyonunda genellikle kurşun yüzdürülür, sonra çinko, gerekli ise üçüncü kademede pirit alınır. Galeni yüzdürmek için önce çinko ve demir minerallerinin bastırılması gerekmektedir. Demir mineralleri, flotasyon pülpü bazık hale getirilerek (pH = 8-10) bastırılır. Burada pH ayarlayıcısı olarak kireç kullanılmaktadır (Önal ve Ateşok, 1994; Atak, 1982).

Sfalerit genel olarak, ksantat tip bir kolektörle yüzmez (çinko ksantatın çözünürlüğü oldukça yüksektir), fakat pülpde bulunan Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları çinkoyu aktifleştirerek yüzmesini sağlayabilir. Bunu önlemek için çinko minerallerini bastırmak amacıyla siyanürler (NaCN veya KCN) ve $ZnSO_4$ kullanılmaktadır.

Pülp pH'sını ayarlayarak sfalerit ve piritin bastırılmasından sonra, galenin yüzdürülmesi için zayıf fakat selektif bir kolektör (etil ksantat veya dithiofosfatlar) kullanılır.

İkinci kademede daha önce bastırılan çinko minerallerini yüzdürmek için $CuSO_4$ ile yüzeyler aktif hale getirilir. Burada $CuSO_4$ ile pirit aktifleştirdiğinden pülp pH'sı yükseltilmelidir. Çinkonun yüzmesi için uzun hidrokarbon zincirli bir kolektör (amil ksantat veya izopropil ksantat) kullanılmaktadır.

2.5.2.2 Oksitli kurşun-çinko minerallerinin flotasyonu

Kurşun-çinko yataklarının az veya çok oksitlenmesinin sonucu, galenin bir kısmı veya tamamı seruzit ve anglezite dönüşülebilmektedir. Çinkonun oksidasyon mineralleri, simitsonit, kalamın, hidrozinkit gibi minerallerdir. Cevherin primer durumunda bakır sülfürler mevcut ise, malakit, azurit, kurpıt, gibi oksit bakır mineralleri de bulunabilmektedir. Bu tür cevherlerin flotasyonunda, ksantat tipi kolektörlerle bütün minerallerin yüzdürülmesi güçtür ve fazla ksantat tüketimine yol açmaktadır. Ayrıca bu tip mineraller suda çok fazla çözündükleri için, kurşun ve çinkonun selektif olarak birbirinden ayrılması da güçleşmektedir. Örneğin flotasyonda bakır verimi pek önemli olmasa bile, oksit bakır minerallerinin bulunuşu ortamdaki bakır iyonu konsantrasyonunu arttırmakta ve bakır iyonları sfaleriti canlandırarak, galenden ayrılmasını güçleştirmektedir. Bunu önlemek amacıyla, pülpdeki çeşitli iyonları çöktüren ve kompleks halde bağlayan kimyasal maddelerin daha fazla miktarda kullanılması gerekmektedir.

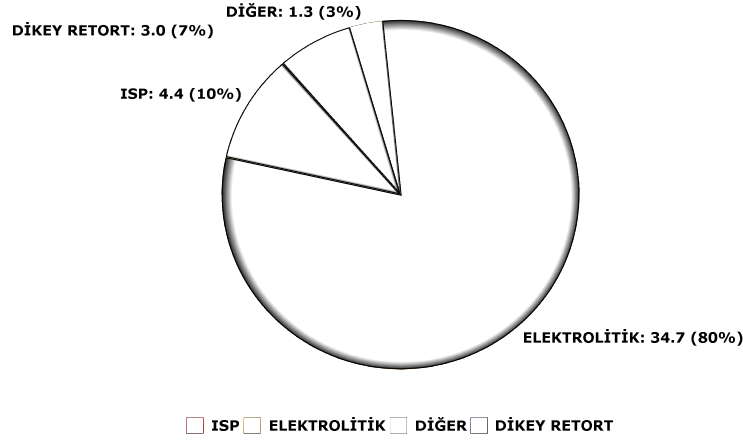
Kurşun ve çinko konsantrelerinin metal randımanı arttırmak için, oksit minerallerinin de yüzdürülmesi gereklidir. Oksit mineraller, ya sülfürlerle beraber bir konsantre halinde, veya sülfür flotasyonundan sonra oksit flotasyonu yapılarak, ayrı konsantreler halinde elde edilmektedir. Oksit bakır cevherlerinde olduğu gibi, sodyum florür kullanılarak seruzit, anglezit ve simitsonit minerallerinin yüzeyinde metal sülfür tabakası oluşturulabilir. Sonra ksantat tipi kolektörlerle bu mineraller sülfürleri ile birlikte yüzdürülebilmektedir. Klamin ve hidrozinkit gibi minerallerin sülfürleşme işleminden sonra ksantatlarla yüzdürülmesi oldukça zor olmaktadır. Bu flotasyonda sodyum sülfür miktarının dikkatli bir şekilde kullanılması gerekmekte, fazlası galeni bastırmaktadır. Bu durumda yüksek pH'da aminlerle yüzdürülmektedir (Atak, 1982).

Flotasyon maliyetinde, cevherin tenörü ve mineralojik özellikleri en etkili faktördür. Bu özelliklere bağlı olarak maliyet giderleri ve metal kurtarma randımanları %60-95 arasında değişir. Aynı nedenle, bugün dünyada üretilen kurşun konsantrelerini tenörü %50-78; çinko konsantrelerinin %48-60 Zn ve bulk konsantrelerinin ise %15-35 Pb ve % 20-30 Zn olabilmektedir (Yüce, 1998).

2.6 Çinko Metalurjisi

2.6.1 Pirometalurjik metod

Hidrometalurjik yöntemin avantajları nedeniyle, çinko üretiminin küçük bir bölümü pirometalurjik yöntemle elde edilir. Çinko üretiminde kullanılan metotlar Şekil 2.2'de verilmiştir. İki ana pirometalurjik süreç vardır. Bunlardan birincisi Imperial Smelting Proses (ISP) diğeri ise, Retort Prosesidir (İpekoğlu, 1999).



Şekil 2.2 Çinko üretiminde kullanılan metodlar (İpekoğlu, 1999).

2.6.1.1 (ISP) Imperial smelting prosesi

ISP katı durumda işleme girecek metalik olmayan maddelerle redüksiyon sonucu ergitme ve aynı anda uçurtma işlemlerinin bir arada yapılmasını sağlayan bir işlemler dizisidir.

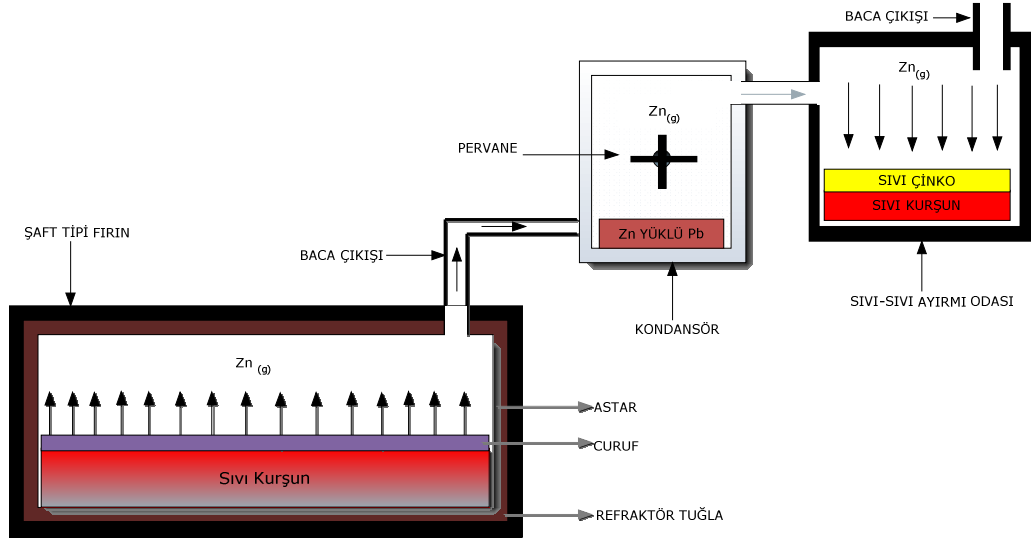
Günümüze geldikçe önem kazanan kurşun ve çinko, çinko ile bakır kompleks cevherleri tabiatta oluşum şartları nedeniyle oldukça ince taneli ve birbiri içinde dağılmış parçacıklar olarak zuhur etmişlerdir. Bu durum kompleks cevherlerin selektif bir flotasyon yöntemi ile kurşun ve çinko sülfürleri bir arada içeren bir konsantre elde etmektir. Elde edilen kurşun çinko karışımı konsantrenin işlenebilmesi için I.S.P. geliştirilmiştir. Bu yöntemle aynı anda hem kurşun hem de çinko üretimi yapılabilmektedir.

Sisteme beslenebilecek sarj minimum %12-49 Zn, %7-37 Pb, %0-5 Cu içermelidir. Ayrıca ideal bir işlemin yürütülebilmesi için sarjdaki kurşunun çinkoya oranı minimum 0.38 ve maksimum 0.48 olması gerekir. Optimum oranı ise 0.47'dir. Konsantre W.J şaft tipi fırında işletilmektedir. Sinterlenmiş 15 mm'nin üzerindeki kurşun ve çinko parçalar ile curuf yapıcılar (CaO,SiO₂) 400-500 °C sıcaklıkta şaft tipi fırına sarj edilir. Oksitli diğer hammaddelerin sarj öncesi briketlenmesi gerekir. Fırında redüksiyon işlemlerini yerine getiren kok 60-90 mm parça boyutunda ve 800 °C'de sarj edilmelidir. Şarjın yapılması ile birlikte fırına 900-1000 °C hava verilmeye başlanır. İşlem fırın için sıcaklık 1300 °C değerindedir (İpekoğlu, 1999).

Redüksiyon işleminin gerçekleşmesi ile beraber çinko gaz faza kurşun ise sıvı faza geçer, ayrıca gazlar açığa çıkar. Elde edilen çinko buharı gaz ortamdaki CO ve CO₂ tarafından tekrar oksitlenmeden yoğunlaştırılmalıdır. Gazlar tarafından çinkonun tekrar oksitlenmesi için 1000 °C'de CO₂/CO oranının 0.42 değerinin üzerinde olmalıdır.

Fırın tabanında oluşan sıvı kurşun üzerinde curuf fazı yer alır. Şaft tipi fırında sinterin redüksiyon sonucu oluşan curuf temel olarak %30 CaO, %20 SiO₂, %35 FeO içermektedir.

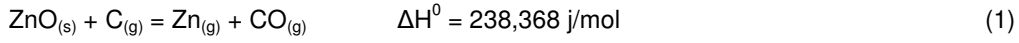
İşlem sırasında oluşan baca gazları hacim olarak %6 Zn içerir. Kondansör içinde sıvı halde kurşun bulunur ve bir pervane yardımı ile sıvı kurşun damlacıkları oluşturularak baca gazına temas etmesi sağlanır. 550 °C'de olan çinko yüklü kurşun 440 °C soğutulmak sureti ile çinkonun sıvı kurşun fazının üzerinde bir sıvı faz oluşturulması sağlanır. Kondansörde elde edilen çinko %99,7 saflığındadır.



Şekil 2.3 I.S.P prosesi (İpekoğlu, 1999).

2.6.1.2.Retort proses

Her ne kadar bu prosesin dikey ve yatay uygulama biçimleri olsa da, bugün çinko elde etmede dikey proses kullanılır. Bu dikey proses sürekli çalışma sağlar ve daha büyük üretim kapasitelerine sahiptir. Dikey proste ana adım kok kullanarak ZnO'ü azaltmak ve reaksiyona göre Zn gazı elde etmektir (Habashi, 1997).



Yukarıdaki tepkime endotermik bir reaksiyondur. Bu tepkimenin gerçekleşebilmesi için 1300 °C'ye kadar ısı çıkarılmalıdır. Reaksiyon ilerledikçe, metal çinko buharlaşır ve çinko buharları bir reaksiyon ürünü olarak oluşur. Bu sürecin sonunda, yüksek geri kazanımla külçe gibi döküm ve yoğun çinko elde edilir.

2.6.2 Hidrometalurjik metodlar

Dünyada; kavurma-liç-elektrowinnig yoluyla, sülfürlü cevherlerden %90 üzerinde çinko üretilir. Fakat Türkiye'de çinko cevherleri karbonat içerdiği için, Çinkur'da Waelz-liç-elektrowinning ile kazanılır. Çinkonun hidrometalurjik ekstraksiyonu sülfürlü ve karbonatlı cevherler olmak üzere iki alt başlıkta özetlenebilir.

2.6.2.1 Sülfürlü cevherlerden çinko üretimi

Çinko genellikle sülfürlü oluşumlardan elde edilir. Sülfürlü cevherler için hidrometallurjik çinko ekstraksiyonu ya geleneksel yada basınçlı liç yöntemi ile işletilmektedir.

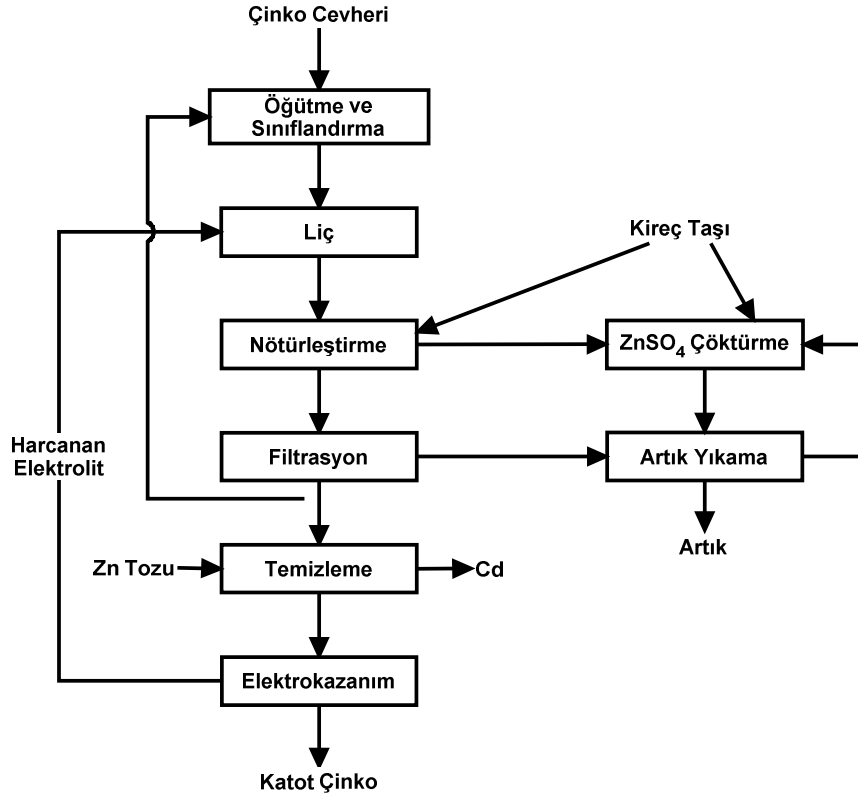
i) Geleneksel liç

Flotasyondan sonra elde edilen çinko konsantresi yığın liç ya da devam eden prosesler tarafından işlemde geçirilebilir. Tek aşamalı liç olarak adlandırılan basit bir elektrolitik çinko akım şeması Şekil 2.4'de verilmiştir. Sülfid tipi çinko konsantresi için kavurma bu süreçte atılacak ilk adımdır. Kavurmada, ZnS reaksiyona göre oksijen ile reaksiyona girer (2). Reaksiyon sonunda ZnO elde edilir ve açığa çıkan SO₂ sülfirik asit üretmek için asit fabrikalarına gönderilir.



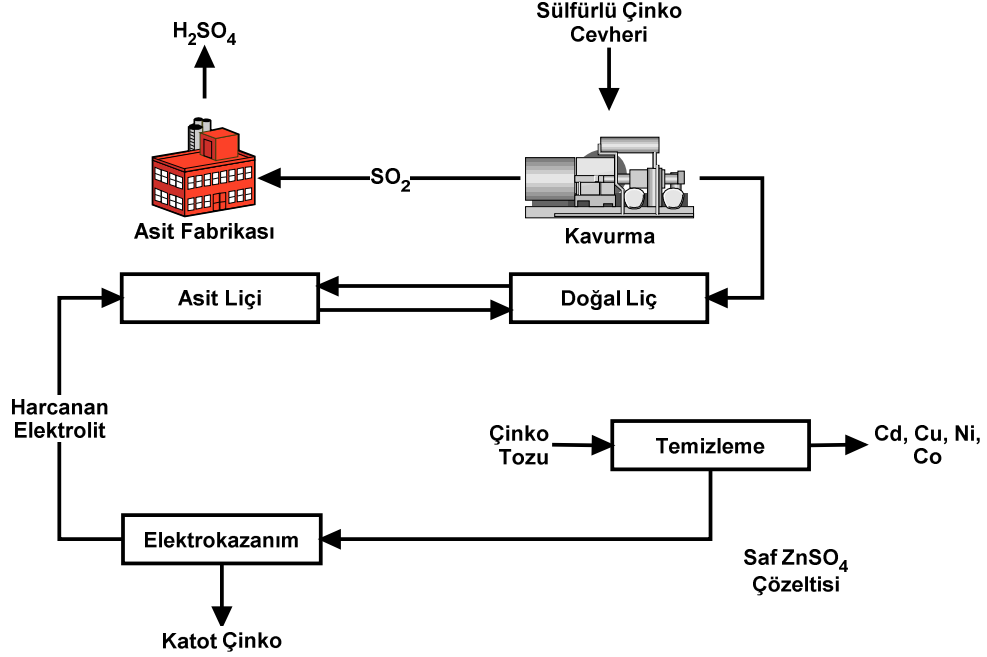
Liç sonunda minimum asit konsantrisini sağlamak için harcanan ZnO kadar elektrolit eklenir. Demir ve diğer empüritelere ortadan kaldırılması amacı ile çözelti kireç ile nötralize edilir. Asit içinde ZnO, reaksiyona göre suda çözünür, ZnSO₄'e dönüştürülür (3). Filtrasyon işleminden sonra yüklü solüsyon elde edilir. Bu kirli solüsyon daha sonra sementasyon ile ortama hurda veya çinko tozu ekleyerek saf metaller çöktürülür. Çözelti, arıtma bölümünden ayrıldığında, yüksek saflıkta metalik çinko elde etmek için elektrolitik tank evlerine geçer. Bu adımda (4) reaksiyonu gerçekleştirir (Güresin ve Topkaya, 1994).





Şekil 2.4 Elektrolitik çinko temel akım şeması (Güresin ve Topkaya, 1994).

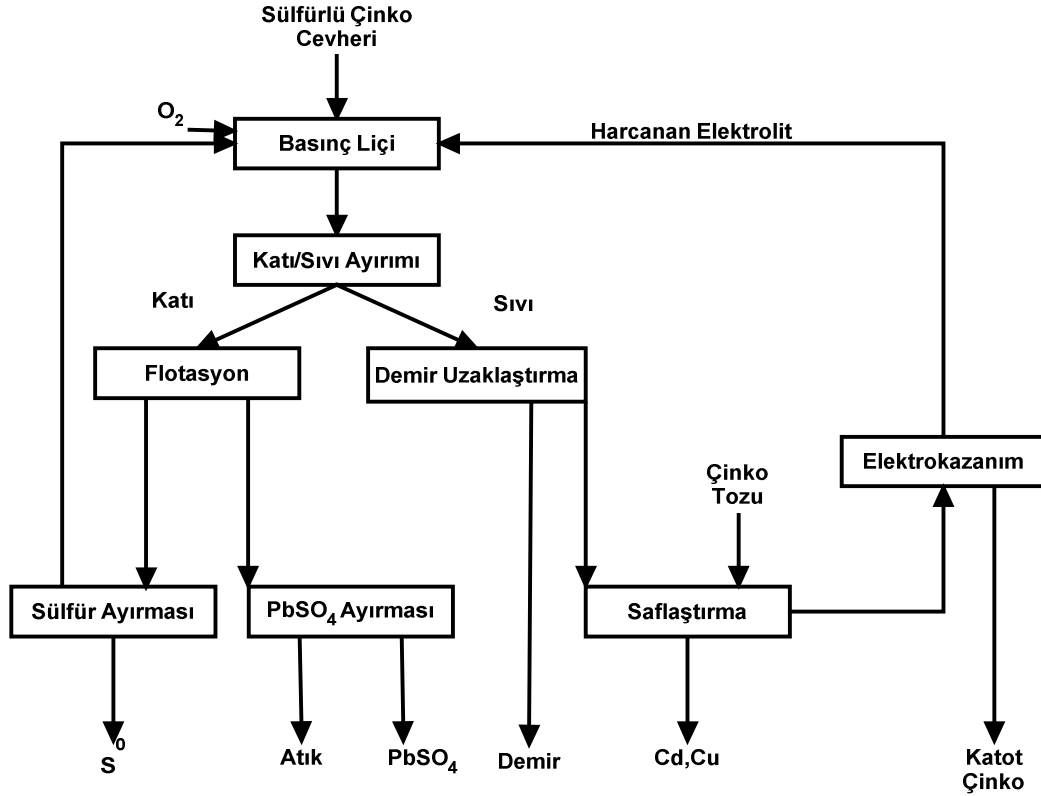
Şekil 2.5'de teknolojik gelişmelere bağlı olarak çift liç prosesi gösterilmiştir. Temek olarak tek liç aşamasından oluşmaktadır ancak bu proses birbirini takip eden iki liç prosesinden meydana gelir. İlk aşamada elektrolitin içindeki asit bitene kadar kalsit eklenir ve diğer emruteler çöktürülmeye çalışılır. İkinci liç aşaması düşük asit solüsyonu tarafından yapılır. Bundan sonra çözelti birinci liç aşamasına geri döner ve liç atıkları atılır. Çoğu elektrolitik çinko fabrikaları bu prosesi kullanır.



Şekil 2.5 Çift aşamalı liç çinko prosesi (Güresin ve Topkaya, 1994).

ii) basınç liçi

Bu proseste sfalerit sülfürik asit ile liç edilir. Bu proses doğrudan çinko konsantresi liçi yada Sherritt-Gordon çinko asit basınç liçi olarak adlandırılır. Doğrudan liçin geleneksel liçe göre bazı avantajları vardır. İlk olarak kavurma aşamasında kompleks çinko ferritlerinin oluşumu engellenir. Buna ek olarak düşük tenörlü cevherler yüksek demir varlığında bile doğrudan liç ile değerlendirilebilir. Diğer olumlu yönü bu sürecin düşük sermaye maliyetidir. Basınç liçi ile ilgili akım şeması Şekil 2.6'de verilmiştir (Güresin ve Topkaya, 1994).



Şekil 2.6 Çinko basınç liçi prosesi(Güresin ve Topkaya, 1994).

Bu prosesi kullanarak, çeşitli liç yapıcılar kullanarak herhangi bir değerli metal elde edilebilir. Şekil 2.6'de gerekli prosedür liç yapıcı sülfürik asit kullanımı ile çinko konsantrasyonunun kazanımı için verilir. Sülfürik asit ile bütün partiküllerin tepkimeye girebilmesi için beslenen malzemenin -44 mikrona kadar öğütülmesi gereklidir. Otoklavda meydana gelen bütün tepkime aşağıdaki gibidir (Güresin ve Topkaya, 1994).



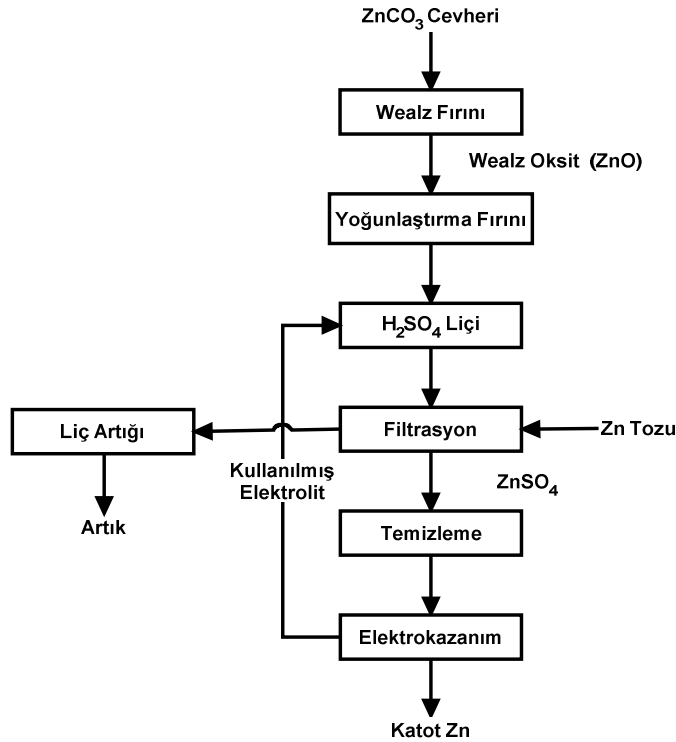
Liçten sonra sıvı faz, demiri taşıma aşamasına gönderilir ve daha sonra arıtma aşamasına geçilir. Sonuç olarak elektro kazanım ile çinko metali elde edilir. Bu aşamada harcanan elektrolit ilk aşamaya döner. Tipik basınç liçi için maksimum sıcaklık 150 °C'den düşük olmalı ve oksijen kısmi basıncı 2 bardan daha yüksek olmalıdır. Bu koşullar sağlandığında % 97'nin üzerinde çinko elde edilir.

2.6.2.2 Karbonatlı cevherlerden çinko üretimi

Daha öncede belirtildiği gibi, Türkiye'de çinko rezervinin yüksek miktarı ZnCO_3 ihtiva eder. Diğer mineral proses teknikleri yada flotasyon ile karbonat cevherlerinin konsantre elde edilmesi çok zordur. Bu yüzden bu cevherleri pirometalurjik yöntem öncesi ZnCO_3 'ü ZnO 'ya dönüştürmek gerekir. Wealz fırın teknolojisi bu işlem için kullanılmıştır. Aslında wealz prosesi düşük tenörlü

ve karmaşık cevherlerin üretilmesi için tasarlanmış olup çinko içeren tüm cevherler için gerekli bir aşamadır. Bu cevherlere kurşun, kadmiyum örnek verilebilir.

Wealz fırınının ortalama uzunluğu ve iç çapı sırasıyla 70 metre ve 4.3 metredir. Wealz fırın beslemeleri öğütülmüş cevher ve miktarı uygun hesaplanmış kok ya da kömürdür. Fırında uzun bir süre reaksiyon, yük ve indirgen arasında gerçekleşir. Dahası bu tüm çinko bileşikleri tam bir ayrışma sağlar. Böyle bir güçlü indirgeyici; atmosfer, ısıtma etkisi ile birlikte buharlaşan yüklü metaller ve daha sonra bu metalik buharlar fırında oksitlenirler. Çinko buharı oksidasyonu için verilen ısı çinko oksidin azaltılması için kullanılır. Bütün bu olaylar 900 ile 1300 °C arasında gerçekleşir. Wealz prosesinin sonunda wealz oksit olarak adlandırılan ZnO, PbO, CdO gibi oksit metaller elde edilir. Cl, F gibi elementlerin uzaklaştırıldığı yoğunlaştırma fırın aşamasından sonraki aşamalar Şekil 2.7'deki gibi diğer liç prosesleri ile benzerlik gösterir (Güresin ve Topkaya, 1994).

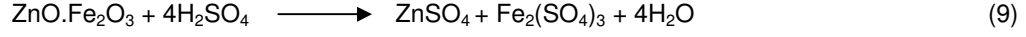
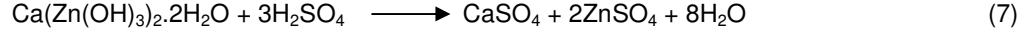


Şekil 2.7 Smitsonit cevherinden elektrolitik çinko üretimi (Güresin ve Topkaya, 1994).

2.6.2.2.1 H₂SO₄ liç prosesi

Farklı artıklardan çinkonun kazanılması için genellikle sülfürik asit kullanılır. Bu atıklar; çinko katot cürufaları, ikincil bakır izabeden çıkan beyaz tozlar, pirinç değirmen tozları ve yüksek fırın baca tozları, bakır ve çinko içeren cüruf ve kül haddehaneleri, kimya sanayi atıklarıdır.

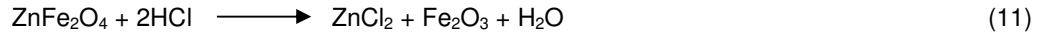
Elektrik ark ocağındaki tozlar farklı tür malzemeler içerir. Bu malzemelerin sülfürik asit ile reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Jha vd., 2000).



Kalsiyum oksit ya da karbonat her zaman sülfürik asit ile tepkimeye girer ve asit tüketimini arttırır. Buradaki tepkimelere kalsiyum sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. Tepkime ürünü olarak kalsiyum sülfat ortama verilir. (9) tepkime yavaş hızda gerçekleşir ve hızı arttırmak için de yüksek sıcaklık gereklidir.

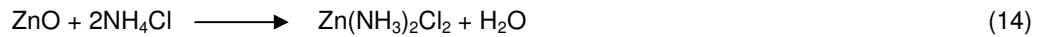
2.6.2.2.2 Klor liç prosesi

Hidroklorik asit de çinko içeren atıkların işlenmesinde kullanılır. Klorlu su veya klor gazı da klorür gibi çinko kazanılması için zaman zaman kullanılır. Wealz oksit ve jarosit kalıntı çinko geri kazanımı için HCl ya da klor gazı ile muamele edilmiştir (Jha vd., 2000).

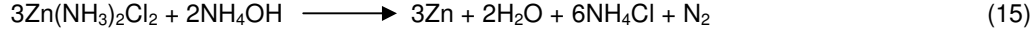


2.6.2.2.3 Amonyak liç prosesi

Ferriere Nord'da işletilmekte olan proseste; amonyum ve sodyum klorat 1 saat için 70-80 °C'de çinko çözünmesinde kullanılır. Bu liç reaksiyonu (14) tepkimede verilmiştir. Bakır, kadmiyum, nikel, kurşun ve gümüş gibi diğer metallerinde reaksiyonu da benzerlik gösterir. Demir oksitler, ferrit ve silis bu adım sırasında çözünmüş değildir. Liç çözeltisi çinko sementasyon prosesinde arındırılır (Jha vd., 2000).



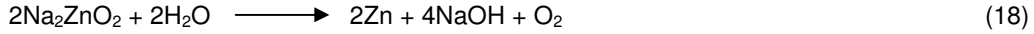
Açık hücre elektrolizindeki anottaki klor değişmeden, saf çinko amino klor elektrolitinden metal çinko kazanılır. Amonyum klorürün anodik oksidasyonundan nitrojen, klor oksidasyonundan faza klor geçer. Amonyak reaksiyonu ile nitrojen ve klor iyonları ortama verilir. Söz konusu tepkime (15)'de verilmiştir.



Elektrolit içindeki emprüteler, sülfürik asit elektrolizinde olduğu gibi verimi etkilememektedir. Bu proseste sülfat elektrokazanıma göre daha fazla ihtiyaç vardır.

2.6.2.2.4 Kostik soda liç prosesi

Kostik soda liç prosesinde çinko ve kurşun seçimli olarak sodyum hidroksit içinde çözünür. Demir kalıntı olarak kalır. Tepkimeler aşağıdaki gibidir (Jha vd., 2000).



Farklı okside cevherlerinden çinko çözünmesi için bu proses kullanılmıştır. U.S. Bureau of Mines'da 1960'larda kostik soda kullanılarak oksitli cevherlerden çinko kazanımı incelenmiştir. Bu proses de farklı süreçler test edilmiştir. Bunlar yüksek fırın tozları ve galvanizli çelik hurdalardır. (Jha vd., 2000).

2.7 Hidrometalurjik Uygulamalar

Çinkonun elektrolitik üretimi sfalerittendi. İlk olarak kavurma işlemi ile çinko oksit üretilip çinko oksit kalsinesi sülfürik asit ile liç yapılmaktaydı. Elde edilen çinko sülfat çözeltisi diğer metal empüriteleri de içinde barındırdığı için elektroliz yapılarak çinko kazanılmaktaydı (Filippou, 2004).

Uzun yıllar boyunca uygulanan elektrolitik çinko ya da kavurma-liç-elektroliz prosesinin bilinmeyen yanları da bulunmaktaydı. Kavurmada demir içeren çinkodan, çinko ferrit, kompleks çinko-demir oksit oluşmaktaydı. Liç işleminde de sıcak asit kullanılıyordu (Filippou, 2004).

60'ların ortasına kadar liç çözeltisindeki demiri ayırmak için geliştirilmiş pratik bir metot bulunmamaktaydı. 1964'den 1973'e kadar Jarosite'nin geliştirdiği demir içeren sülfat çözeltisinden çökeltilerek kristal elde edilen götit ve hematit prosesi uygulanmaktaydı. O günden itibaren her elektrolitik çinko tesisi, demir çökeltme prosesi kullanarak yüksek demir çinko konsantrasyonunu elde etmeye başlamıştı.

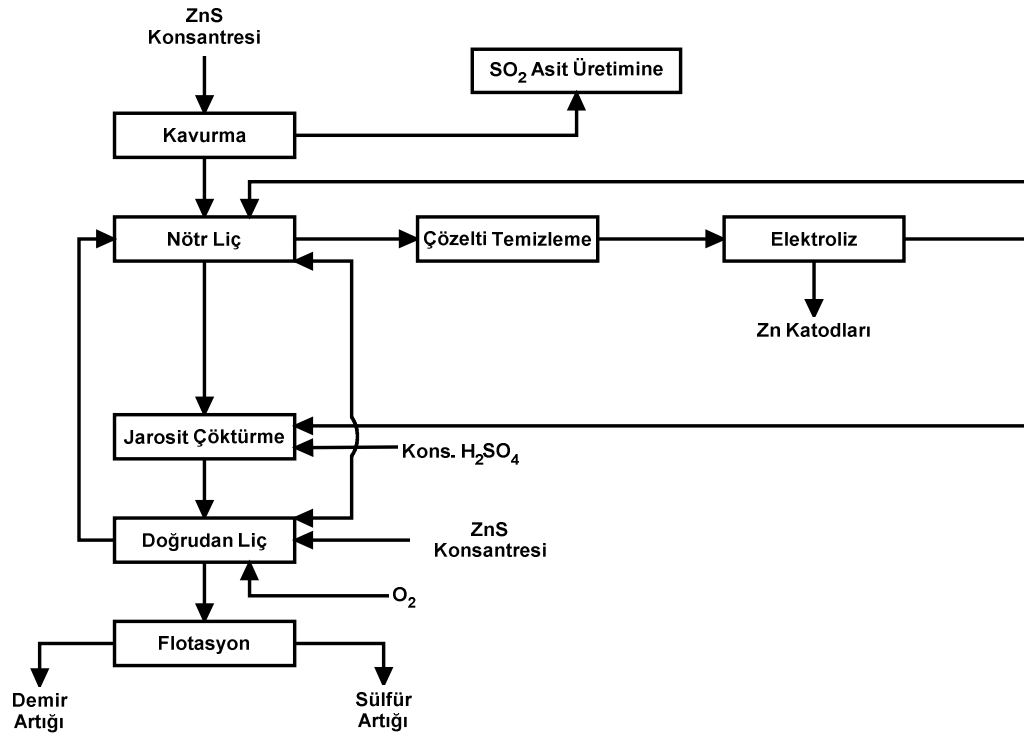
80'lerde çinko hidrometalurjisinde yapılan değişik araştırmalar sonucunda yeni bir metot ortaya çıktı. Bu metot basınç altında çinko liçi prosesi idi. Kavurma yapılan ve yapılmayan bütün çinko üretimlerinde basınçlı çinko liçi uygulanmaktaydı (Filippou, 2004).

90'larda çinkonun değerinin yükselmesi fiyatının da aşırı derecede yükselmesine neden olduğu gibi çeşitli çinko kaynaklarından çinko kazanımı için yeni araştırmaların yapılmasını ve yeni proseslerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. 1994' de Güney Kore' de Onsan Tesisinde de bu proses kullanılmıştır.

2.7.2 Outokumpu çöktürme çözündürme prosesi

Outokumpu, atmosferik basınç liç proseslerinin gelişmesi doğrultusunda geniş kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. İlk denemelerinde atmosferik basınç şartlarında, sfalerit çözünmesi ve hematit çökmesinin aynı zamanda meydana gelmesini amaçlamışlardır. En sonunda 1998 yılında değişim prosesinin oluşması gibi, yoğunlaşma liç prosesi patentini almıştır.

Değişim prosesinde çinko ferrit liçi ve çökelmiş olan demir, jarosit gibi tek bir basamakta belirlenmiştir. Bunu kontrollü olarak elektrolit eklenmesi ve ham sülfürik asit yani konsantre H_2SO_4 kullanılarak başarılmıştır. Liçteki H_2SO_4 miktarı 10-30 g/L'dir (Filippou, 2004).



Şekil 2.9 Outokumpu çöktürme çözündürme prosesi akım şeması (Filippou, 2004).

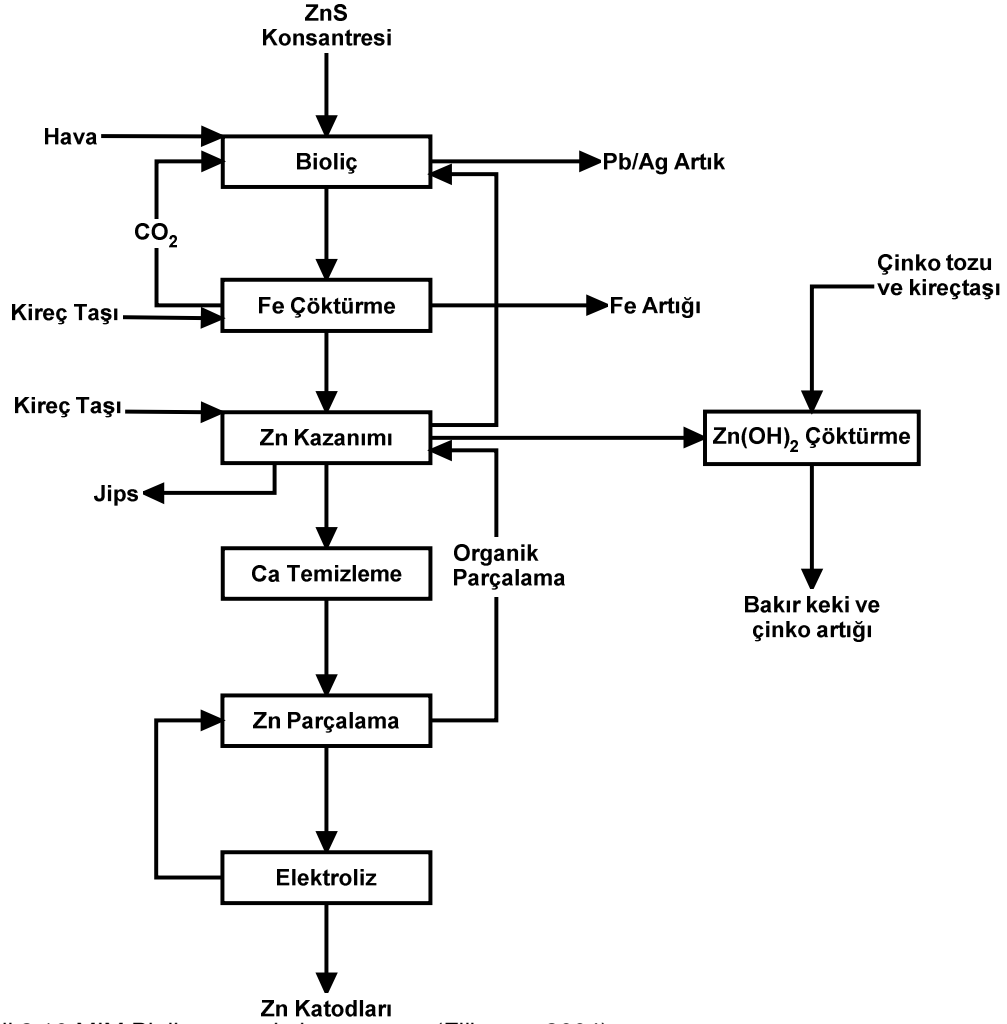
2.7.3 MIM bioliç prosesi

MIM holding Pty. Ltd.'da tamamen entegre olmuş bir prosestir. Bu proseste çinko sülfatın bioliçi ile solvent kazanımı ve çinko metalinin elektron kazanımı kombine olarak uygulanabilmektedir (Filippou, 2004).

Bioliç işlemi karıştırıcılı reaktör tanklarında pH 1.6-1.7 değerlerinde karıştırılarak yapılır ve bu sayede Thiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans, Sulfobacillus strains, Thiobacillus caldus, Acidiphilium cryptum, Acidiphilium organovorom ve diğer heterotropik mikroorganizmalar meydana getirilir (Filippou, 2004)

Uygulanan bu bioliğin oturma zamanı yaklaşık üç gündür ve sıcaklığı 40-45 derece civarında korunur. Bioliç reaktörlerinin içine bakteriler için besleyiciler eklenir; 1.5 g/L amonyum

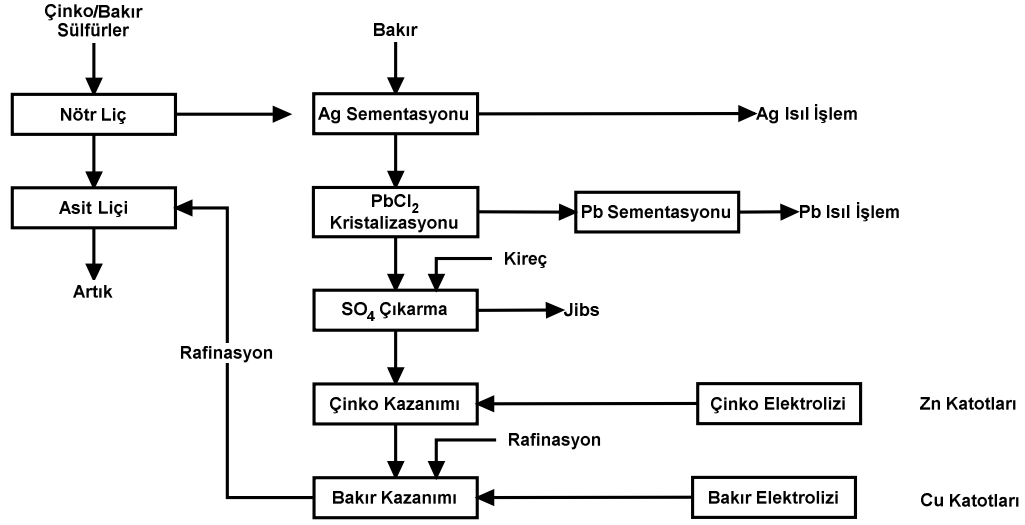
sülfat ((NH₄)₂ SO₄) ve 0.4 g/L mono-amonyum fosfat ((NH₄)H₂PO₄). Liç çözeltilisinin en anlamlı içeriği ise 25-30 g/L Zn, 3-4 g/L Fe (çoğunlukla ferik gibi) ve 100 mg/L Cd'dur.



Şekil 2.10 MIM Bioliç prosesi akım şeması (Filippou, 2004).

2.7.4 CENIM-LNETI prosesi

CENIM-LNETI Prosesi Centro Nacional de Investigaciones Metalurgicas (CENIM), İspanya ve Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Portekiz' in ortaklaşa geliştirdikleri bir prosestir. Seksenlerin başından doksanların sonuna kadar bu proses gerçekleşmiştir (Filippou, 2004).



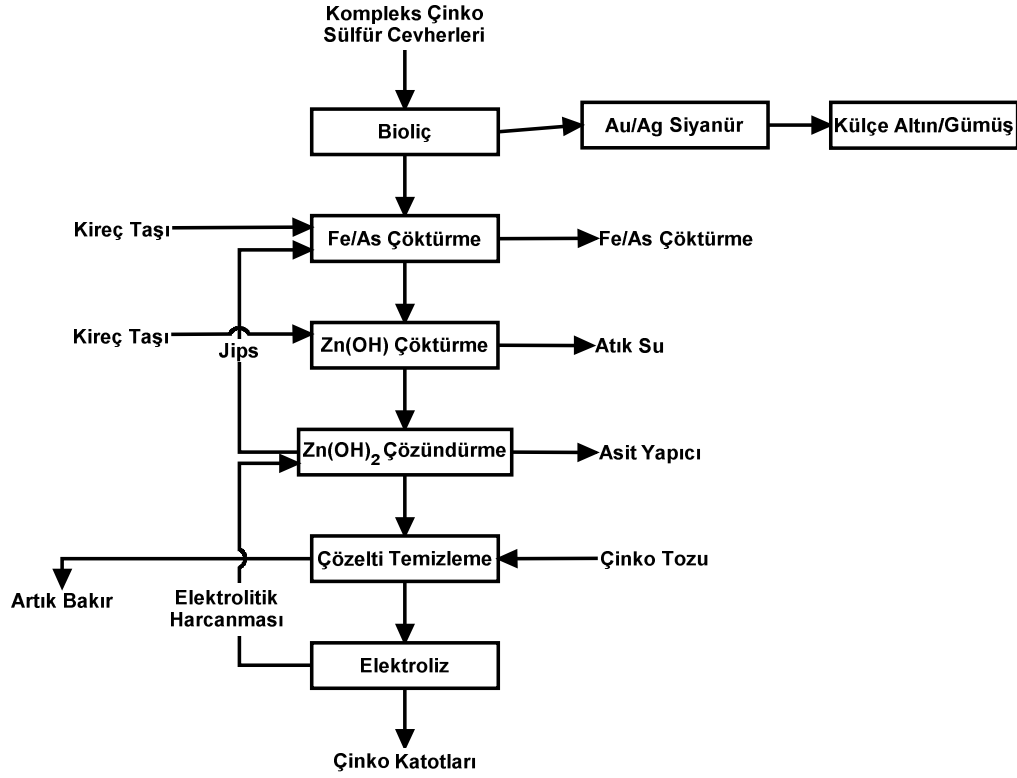
Şekil 2.11 CENIM-LINETTI prosesi akım şeması (Filippou, 2004).

2.7.5 MIM Albion prosesi

Son yıllarda Avustralya'da faaliyet gösteren MIM holding Pty. Şirketi Albion prosesini gerçekleştirmiştir. Bu proseste çok ince tane boyuttaki öğütülmüş cevher veya mineral konsantrelerinin oluşturulmasını takiben atmosferik basınç altında tanklarda karıştırılarak liç edilir. Çok ince boyuttaki öğütme, cevher parçalarının yüzeylerinin daha fazla ortaya çıkmasına neden olmuştur (Filippou, 2004).

2.7.6 Lulea bioliç prosesi

İşveç'deki Lulea Teknik Üniversitesinden araştırmacılar grubu, kompleks çinko içeren sülfat cevherlerinden çinkonun geri kazanılması için bioliç prosesini geliştirmişlerdir. Bu bakteriler 65 °C sıcaklıkta ve oldukça yüksek pülp yoğunluğunda (% 15-20) kullanılabilir. 3.5% Zn, 0.62% As, 0.15% Cu, 28.7% Fe, 24.5% S, 1.1 g/t Au, 70 g/t Ag içeren ve % 80'i 20 mikron altında olan kompleks çinko cevheri ile pilot çapta sürekli karıştırıcı reaktör tankında pilot çaplı denemeler yapılmıştır. 2.5 gün süre sonunda, ilk reaktörde, % 15'lik pülp yoğunluğuna ve pH 1.6 da orta dereceli (45 °C'de) termofilik bakteri liçi ile % 91'lik çinko verimi elde edilirken yüksek dereceli (65 °C) termofilik bakteri liçi ile % 99 çinko kazanma verimi elde edilmiştir. Bu liç prosesinin en zayıf noktası ise artıkların diğer proseslere nazaran zorlukla uzaklaştırılabilmesidir (Filippou, 2004).

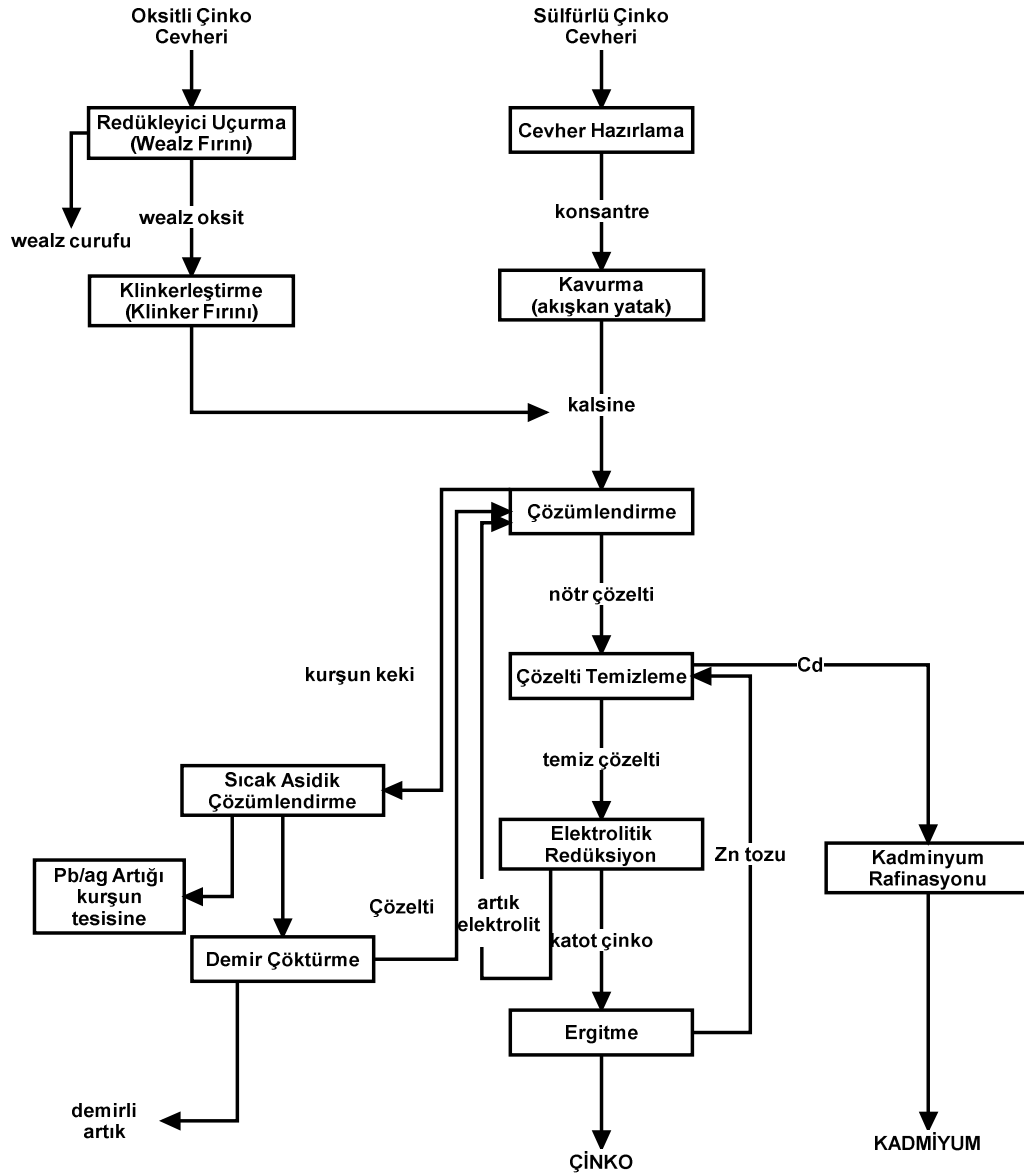


Şekil 2.12 Lulea bioliç prosesi akım şeması (Filippou, 2004).

2.8 Çinkolu Çözeltilerin Temizlenmesi

Oksitli ve sülfürlü çinko cevherinden çinko üretiminin ortak yönü kalsinenin aynı şemaya göre işlenmesidir. Şekil 2.8'deki elektrolitik çinko üretimi akım şemasından görüleceği gibi elektrolitik çinko (katodik çinko) üretimi kalsinenden itibaren üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar liç, çözelti temizleme ve elektrolitik redüksiyondur. Bu akım şemasında liç artığı (liç keki) ve sementasyon artığı olmak üzere iki artık oluşmaktadır. Liç artığının sıcak asidik liçi sonunda Pb/Ag artığı üretilmektedir ve kurşun gümüş üretiminde yararlanılmaktadır. Sementasyon artıklarından kadmiyum üretimi yapılmaktadır. Sementasyon artıklarından kadmiyum üretimi yapılmaktadır (Orhan, 2005).

Sülfürlü çinko konsantreleri kavurma ve liç işleminden sonra elektroliz öncesi çözeltideki emprütelerin (Fe, Cu, Cd, As, Sb, Ge vb.) uzaklaştırılması gerekmektedir. Çözeltiye geçen demir götit ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$), hematit (Fe_2O_3) veya jarosit ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) şeklinde çöktürülerek çözeltiden ayrılır. Bu üç prosese ait akım şemaları Şekil 2.13'de görülmektedir. Çözeltideki Fe çöktürüldükten sonra çinkolu çözeltinin redüksiyon elektrolizine girebilmesi için bakır ve kadmiyumdaki da arındırılması gerekmektedir (Orhan, Gürmen, Güven, Arslan, 2005).



Şekil 2.13 Elektrolitik çinko üretimi akım şeması (Orhan, 2005).

2.9. Solvent Ekstraksiyon

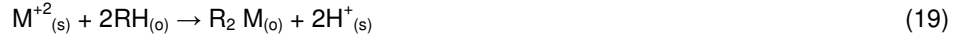
Üretim metalurjisinde kullanılan solvent ekstraksiyon terimi, birbirine karışmayan metal içeren sıvı fazla organik fazın karıştırılmasıyla sıvı fazdaki metal iyonlarının organik faza geçmesi olarak tanımlanır. Reaksiyon geri dönüşlü bir reaksiyondur ve sonradan yapılacak bir sıyırma işlemi ile metal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

Bu yöntemde suda çözünmeyen ve yoğunluğu sulu çözeltilerden farklı bir organik madde kullanılmaktadır. Organik maddeler gaz yağı gibi bir çözücüyle seyreltilmek suretiyle kullanılmaktadır. Bu işlem organik maddenin akışkanlık derecesini arttırmak, organik madde kayıplarını en aza düşürmek ve faz ayırmasını hızlandırmak için kullanılır.

2.9.1 Yükleme ve sıyırma mekanizmaları

Solvent ekstraksiyon işleminde metalin organik faza alınması işlemine yükleme (ekstraksiyon), organik faza alınan metalin sulu faza tekrar alınması işlemine de sıyırma (stripping) adı verilmektedir. RH organik fazı $M^{+2}_{(s)}$ ise sulu fazdaki metal iyonlarını ifade eder. Solvent ekstraksiyon genel olarak aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilir (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

a) Yükleme (Extraciton)



b) Sıyırma (Stripping)



Yükleme safhasında organik madde ile metal iyonlarını içeren berrak çözelti, mekanik veya havalı bir karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. 1-2 dakika süren bu karıştırma sonunda, sulu fazdaki metal iyonu, selektif olarak organik fazdaki aynı yöndeki iyonlarla yer değiştirmek suretiyle organik maddeye bağlanmaktadır. Karıştırmayı takip eden dinlendirme safhasında, yoğunluk farkından dolayı organik faz ve sulu faz birbirinden ayrılmaktadır. Daha sonra sulu fazdan ayrılan organik faz, sıyırma işlemine tabi tutulmaktadır. Sıyırma işleminden sonra ise, çözültiden metal iyonları elektro kazanımla metale dönüştürülmektedir (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

2.9.2 Değerlendirme ve uygulama

2.9.2.1 Dağılım ve sıyırma katsayıları

Solvent ekstraksiyon işlemlerinin etkinliğinin takibinde dağılım ve sıyırma katsayıları kavramlarını açıklamakta yarar vardır. Örneğin; Organik fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonunun sıvı fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonuna oranına “dağılım katsayısı” denir. D, ile gösterilir;

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (1)$$

D değeri ne kadar yüksekse sıvı fazdan organik faza metal iyonlarının yüklenmesi o kadar yüksek ve kolaydır.

Diğer taraftan; sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonunun organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonuna oranına “sıyırma katsayısı” denir. D', ile gösterilir;

$$D' = \frac{\text{Sıvı fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}}{\text{Organik fazdaki metal iyonları konsantrasyonu}} \quad (2)$$

D değeri ne kadar yüksekse organik fazdan sıvı faza metal iyonlarının sıyırılması da o kadar yüksek ve kolaydır.

Sıyırma işlemi iki amaçla yapılmaktadır. Birincisi organik fazdaki metalleri sıvı faza, selektif olarak almak, ikincisi ise metalden sıyırılmış, organiği yeniden yükleme devresinde kullanılabilir hale getirmek (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

2.9.2.2 Ayırma katsayısı

Karmaşık çözeltilerde uygulanan solvent ekstraksiyon işleminde seçimli olarak yüklemenin ne kadar başarılı olduğunun değerlendirilmesinde ayırma katsayısı uygulanmaktadır. Örnek olarak bir liç çözeltilesindeki çinko ve bakır dikkate alındığında ayırma faktörü aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$S_{Zn/Cu} = \frac{D_{Zn}}{D_{Cu}} \quad (3)$$

Ayırma katsayısı değeri ne kadar yüksek olursa seçimli olarak ayırma işleminin o kadar iyi olduğu anlaşılmalıdır. Diğer bir ifadeyle; liç çözeltilisinden çinko iyonları organiğe geçerken bakır iyonları ya hiç organiğe geçmemekte ya da çok az oranda geçmektedir.

2.9.2.3 Faz oranı

Solvent ekstraksiyon işlemlerinde organik-sıvı faz oranları çok önemli olmaktadır. İki fazın hacim oranı denilen faz oranı solvent ekstraksiyonda önemli rol oynar. Düşük organik / sıvı faz oranı avantajlı gibi görünse de yüksek miktarda organik kaybına sebep olduğu için istenmez. Yüksek organik / sıvı faz oranı ise ekonomik olarak sıkıntı yaratır. Yükleme süresince iki fazın hacmi de transfer edilen metallerden ve birbirleri içinde çözünmelerinden dolayı değişir. Bu değişme dağılım katsayısı hesaplanırken göz önünde tutulmalıdır. Diğer taraftan, solvent ekstraksiyon işleminde kullanılan cihaz tipide bu oranın belirlenmesinde önemli olmaktadır.

2.9.2.4 Yükleme veriminin hesaplanması (% E)

E ile ifade edilen yükleme verimi organik faza transfer edilen metal iyonlarının yüzdesini ifade etmektedir. Yükleme yüzdesi aşağıda (4)'de verilen denklemdeki gibi hesaplanabilir.

$$\% \text{ Yüklenen} = \frac{W - W_1}{W} * 100 \quad (4)$$

W_1 = Yükleme sonucu sıvı fazda kalan metal içeriği

W = Başlangıç da ki sıvı fazdaki metal içeriği

2.9.2.5 Denge pH'ı

Solvent ekstraksiyonun yükleme aşamasında geçerli olan denge pH'ı sulu faz ile organik fazın karıştırılması sonuca elde edilen 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 farklıdır. Denge pH'ı kullanılarak organik faza yüklenmesi istenen metal organik faza optimum denge pH'ın da yüklenir. Karmaşık çözeltilerden selektif bir kazanım yapmak için her elementin denge pH'ı yapılan çalışmalarla belirlenir.

2.9.3 Solvent ekstraksiyonda dağılım eğrileri

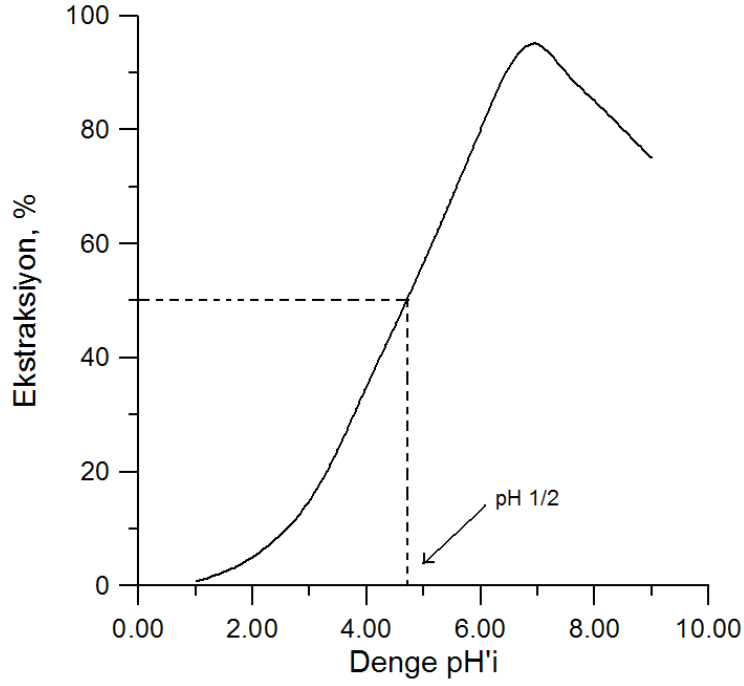
Solvent ekstraksiyonda iki farklı amaçla kullanılan izotermier söz konusudur. Birincisi, denge pH'sına göre ekstraksiyon izotermier ki bu izotermier göre ekstraksiyon işlemi planlanır ve gerçekleştirilir.

% metal verimi (E) yükleme değerlerine karşı denge pH'ı Şekil 2.14'de görülmektedir. Denge pH'ı, iki fazın teması sonucu sistemin ekstraksiyon sonunda ulaştığı denge pH'ı olarak bilinir. Başlangıç pH'ı, yükleme süresince belirgin şekilde değişir. Özellikle kısıpçayıcı veya asidik organikler kullanıldığında ve organik faza yüksek konsantrasyonda metal iyonları yüklendiğinde pH değişimi büyük olur. Bu değişimi daha önce verilen 20 nolu yükleme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan H^+ iyonları ile açıklamak mümkündür.

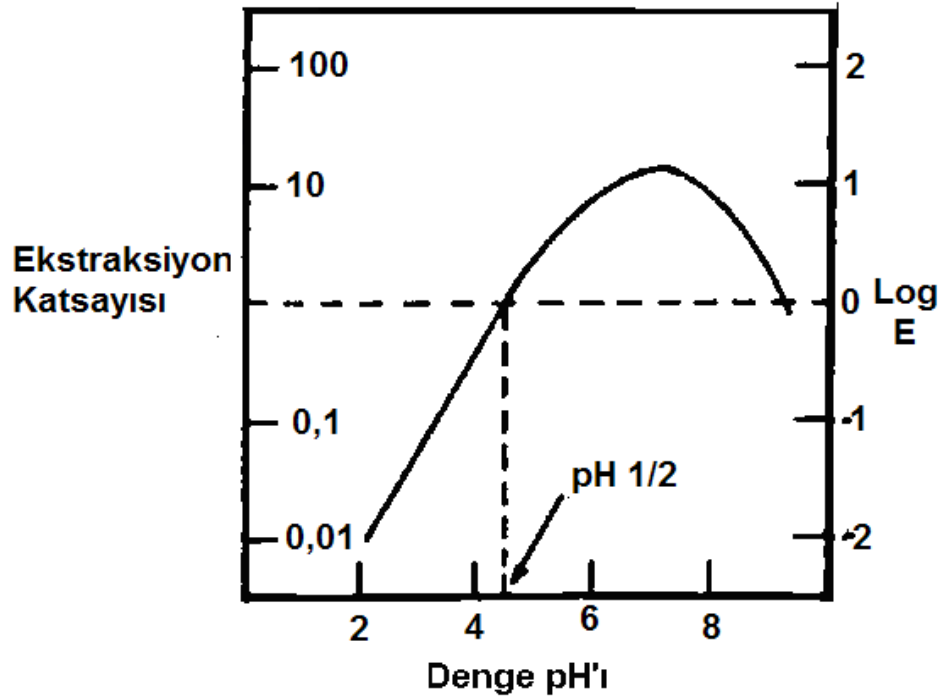
Birçok sunum, E veya log E ye karşı denge pH'ı şeklindedir. Eğrideki eğimin değişimi Şekil 2.15'de verilmektedir.

log E değerleri ile organik konsantrasi arasındaki ilişki doğrusal bir fonksiyon olup Şekil 2.16'de görülmektedir.

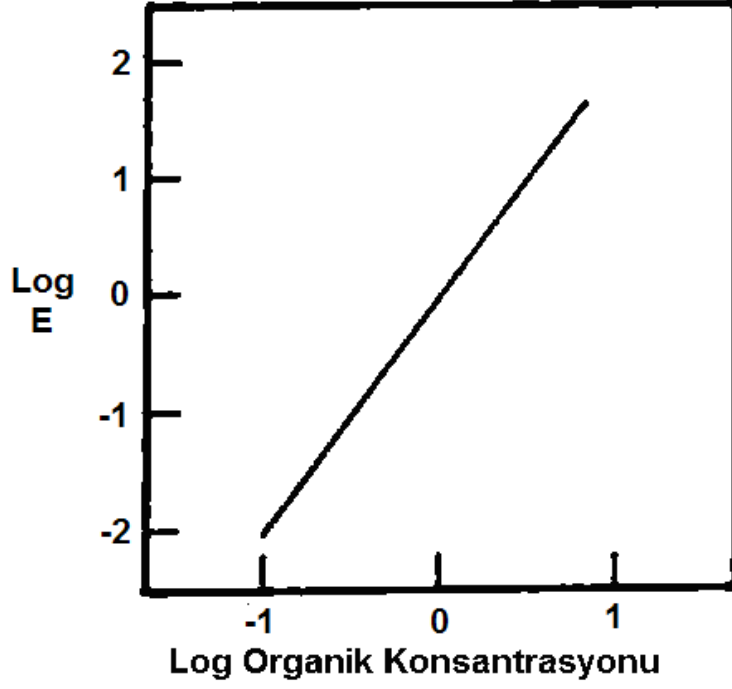
Organik fazdaki metal konsantrasyonu ile sıvı fazdaki metal konsantrasyonu ise Şekil 2.17'da verilmiştir. 1. eğri yüksek yükleme katsayısının olduğunu işaret eder. 2. eğri ise normal bir yüklemeyi temsil eder ve en çok karşılaşılan eğri türüdür. 3. eğri ise 'S' eğrisi olarak bilinir ve vanadyum ve molibdenin yüklenmesinde karşılaşıpılır (Ritcey ve Ashbrook, 1979).



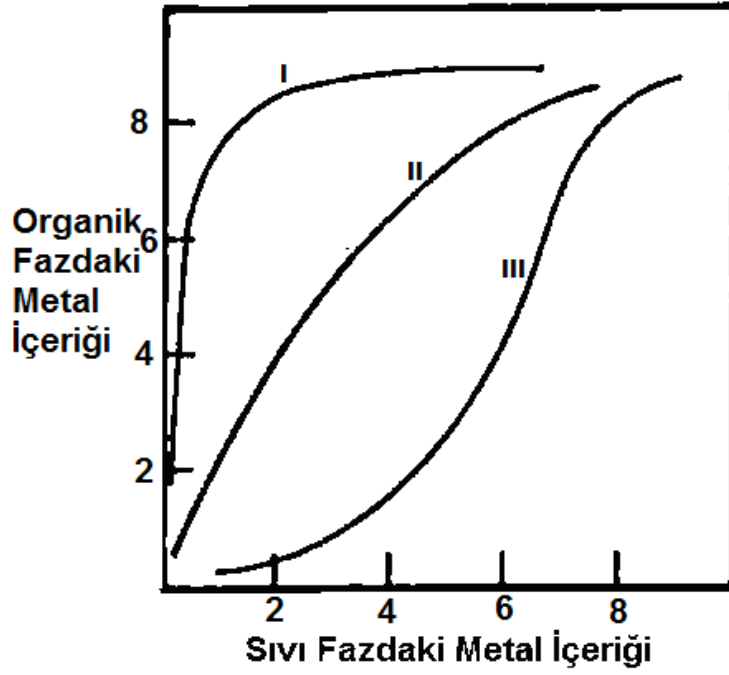
Şekil 2.14 % E'ye karşı denge pH'nın değişimi (Ritcey ve Ashbrook; 1979).



Şekil 2.15 Ekstraksiyon katsayısı (E)'ye karşı Denge pH'i eğrisi.



Şekil 2.16 Log E'ye karşı Log organik konsantrasyonu eğrisi.



Şekil 2.17 Yükleme izotermeleri.

2.9.4 Mc CABE-THILE diyagramları

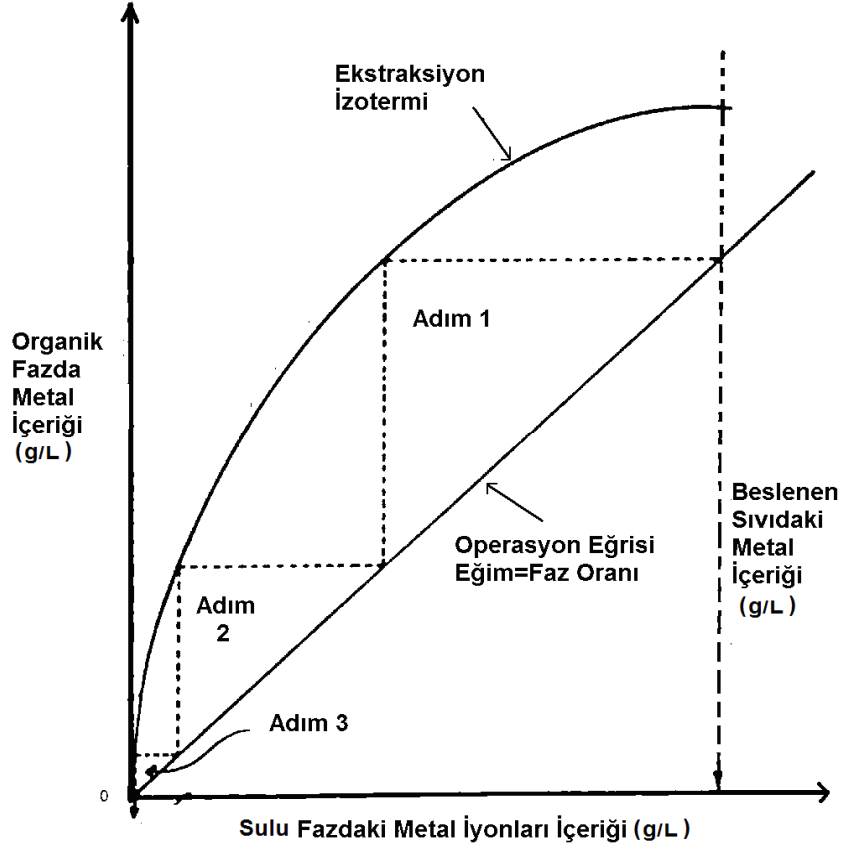
Bu diyagramlar solvent ekstraksiyon işleminde yükleme veya sıyırma işlemlerinin çözeltiden kaç adımda yapılacağını belirlemek amacıyla oluşturulur. Mc Cabe Thile diyagramını çizmek için yapılan ilk işlem sabit pH'da farklı organik/sulu faz oranlarında (O/S: 1/1, 10/1, 5/1, 2/1, 1/2, 1/5, 1/10) yükleme 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.

1. Yükleme adımlarının belirlenmesi

Metal yüklemesinin başarılı bir şekilde kaç adımda yapılacağını belirlemek için Mc Cabe-Thile diyagramları kullanılır.

Buna göre, önce yükleme izotermi çizilir. X eksenini sulu fazdaki metal içeriğini, y eksenini ise organik fazdaki metal içeriğini gösterir. Beslemedeki metal konsantrasyon miktarından x eksenine dik bir çizgi çizilir. Orijinden geçen operasyon çizgisinin eğimi faz oranına eşittir. Bu çizgi yükleme basamaklarında organik fazda artan metal konsantrasyonunun sıvı fazdaki metal konsantrasyonuna eşit olduğunu gösterir. Operasyon çizgisi de yükleme izotermiyle aynı grafikte gösterilir.

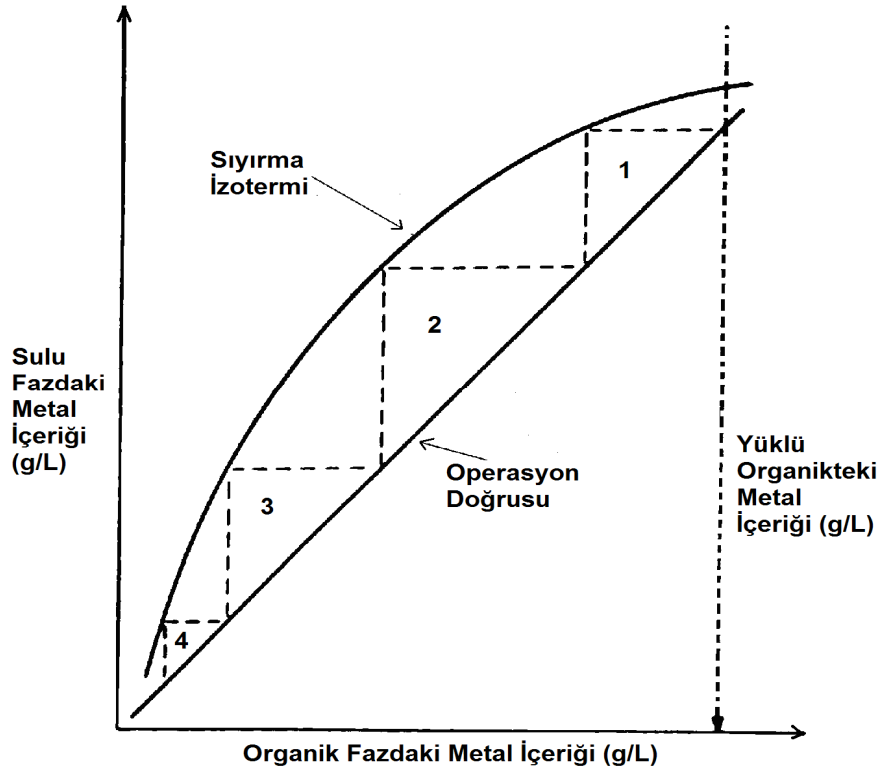
Sonuçta teorik yükleme adımları çizgileri çizilir. Başlangıç noktası operasyon çizgisiyle besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonundan çizilen dikey çizgiyle kesiştiği noktadır. Kesişen bu noktadan başlayarak yatay olarak yükleme izotermiyle kesişecek şekilde çizgiler çizilir. Yatay olarak çizilen çizgilerin yükleme izotermiyle kesiştiği noktadan operasyon çizgisiyle kesişecek şekilde tekrar dikey çizgilerin çizilmesiyle basamak şeklinde bir grafik karşımıza çıkar. Basamaklar yükleme adımlarını gösterir. Örnek bir Mc Cabe-Thile diyagramı Şekil 16'da görülmektedir (Ritcey ve Ashbrook, 1979).



Şekil 2.18 Yükleme için Mc CABE-THILE diyagramı (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

2. Sıyırma adımlarının belirlenmesi:

Aynı şekilde başarılı bir sıyırma işlemi için kaç adım gerektiği de görülebilir. Örnek olarak; Şekil 2.17'de verilen Mc CABE-THILE diyagramı incelendiğinde 4 adımda sıyırma işleminin yapılacağı sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.19 Sıyırma işlemi için Mc Cabe–Thiele diyagramı (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

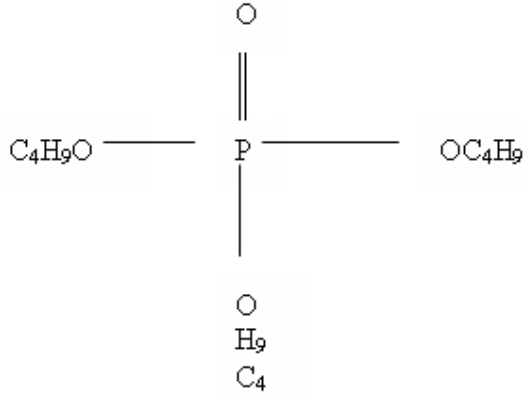
2.9.5 Kullanılan organikler ve özellikleri

İdeal bir organikte aranan özellikler; seçimlilik, yüksek yükleme kapasitesi, kolayca sıyırılma, su ile yıkandığında kolayca ayrılma, asit ve alkali ortamlarda kararlılık, yükleme ve sıyırma hidrolize uğramama ve ucuz olmasıdır.

Yaygın olarak kullanılan ticari organikleri solventleyici, sıvı katyon değiştirici ve kısaçlayıcı olmak üzere 3 grupta toplamak mümkündür (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

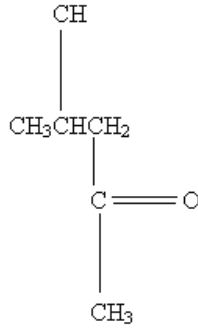
1. Solventleyici organikler:

Organik bileşimi genellikle, alkoller, etherler, ketonlar ve esterleri içerir. Metalurjik olarak kullanılan en önemlileri Tributyl-fosfat ve Methylisobutyl ketondur. Şekil 2.18'de Tributyl-fosfat ve Şekil 2.20'da da Methylisobutyl ketone organiklerinin kimyasal formülleri verilmiştir.



Şekil 2.20 Tributyl-fosfat (TBP)'ın kimyasal formülü (Çokgör, 1991).

TBP nötr organophosphorus bileşiklerinden en iyi bilineni ve en geniş alanda kullanılanıdır. TBP çift bağılı oksijenini vererek nötr metal iyon çiftlerini bünyesine alır.



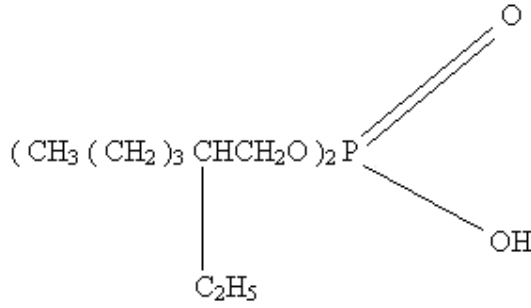
Şekil 2.21 Methylisobutyl Ketone kimyasal formülü (Çokgör, 1991).

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

2. Sıvı katyon değiştirici organikler:

Bunlar bütün organik asitlerdir. En iyi bilinenleri fosforik asit ve karboksil asitlerdir.

Fosforik asitlerden en çok kullanılanları D2EHPA ve Cyanex 272'dir. Bileşimlerdeki asidik hidrojenle metal katyonu yer değiştirerek yükleme işlemi gerçekleşir. DEHPA'nın (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü Şekil 2.22'de verilmiştir.



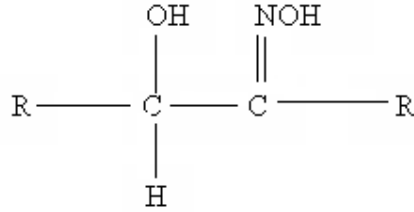
Şekil 2.22 D2EHPA (Di(2-ethylhexyl) phosphoric asit) kimyasal formülü (Çokgör, 1991).

Karboksil asitlerde en çok bilinenleri ise Shell kimya tarafından üretilen versatic ve naphthenic asitlerdir. Asidik hidrojenleri ile metal katyonları yer değiştirerek yükleme işlemi gerçekleşir.

3. Kısaçayıcı organikler:

En bilinenleri Cytec kimya tarafından üretilen Lix organikleridir.

Lix grupları, kısaçaylama özellikleri α -hydroxyoxime guruplarından gelir.



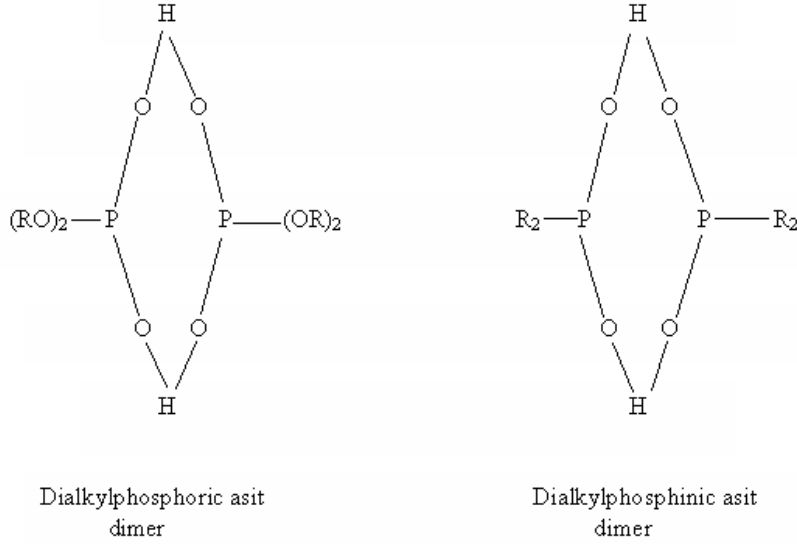
Şekil 2.23 Lix 63 kimyasal formülü (R= C₇H₁₅) (Çokgör, 1991).

2.9.6 Organik ve sıvı fazın yüklemeye etki eden özellikleri

2.9.6.1 Organik faz:

1. Organiğin polimerizasyonu:

Bazı aminler polar hidrokarbonlar seyrelticiyle birleşme eğilimindedir ve kollo ideal dispersiyonlara dönüşürler. Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asit muhtemelen organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurmaktadır. Şekil 23'de organiğin polimerisaz yonu gösterilmiştir. Monoalkali fosforik asit, ROPO₃ ve monoalkali fosforik asit RPO₃H₂ uzun polimerlere sahiptir. Bu gibi polimerler direkt katyon değişimine etki ederek reaksiyon sırasında organik fazdaki hidrojen atomlarının serbest kalmasını engelleyerek yüklenmenin gerçekleşmesine izin vermezler (Habashi, 1991).



Şekil 2.24 Dialkali fosforik asit ve dialkali fosfonik asitin organik seyrelticiyle hidrojen bağı kurması (Habashi, 1993).

2. Seyrelticilerin Rolü:

Seyrelticiler sıvı fazdan metal iyonlarını yüklemeyi fakat yükleme için solventlere büyük etki eder. Seyrelticilerle organikler aynı ortamda birbirlerinden etkileşirler. Ayrıca bazı seyrelticiler organiklerin polimerizasyonu için duyarlıyken diğerlerine değildir. Kalorimatik ölçümler sıklıkla etkileşimleri ölçmede iyi sonuçlar vermektedir. Örnek olarak, tribütül fosfat ile heptane karıştırıldığında ısıyı absorbe ederken, kloroform ve karbon tetraklorid ısı verir.

Birinci durumda endotermik etki yüzünden hidrokarbon seyreltici TBP dimerleri ayrılır, ikinci durumda ise ekzotermik etki yüzünden TBP ile klorlu hidrokarbonlar arasındaki ilişki $\text{CHCl}_3 \cdot \text{TBP}$ ve $\text{CCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ şeklindedir. Organik fazdaki TBP'nin bu bağları kurması konsantrasyonunun düşmesine ve yükleme kapasitesinin azalmasına sebep olur.

Kerosen ve CCl_4 katyon değiştirme mekanizmasında en iyi sonuçları verirler. Çünkü bu seyrelticiler organik fazdaki hidrojen bağlarını polimerizasyona uğratmaz (Habashi, 1991).

Çizelge 2.4 Uranyumun sülfatlı ortamda D2EHPA 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

3. Organik Konsantrasyonunun Etkisi:

Organik fazdaki organik konsantrasyonunun artmasıyla dağılım katsayısı da artar.



MY: Sulu fazdaki metal

X: Serbest haldeki organik

MY.nX: Organik fazla metal bileşiği

Reaksiyonun denge sabiti aşağıdaki gibidir.

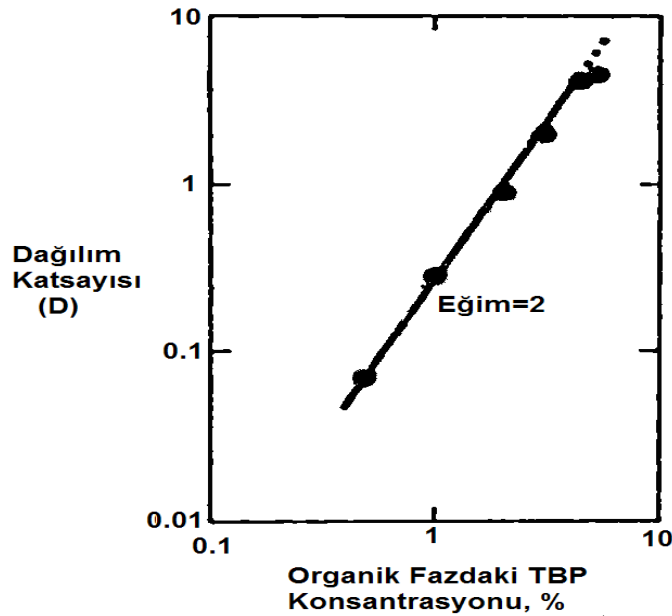
$$K = \frac{(MY.nX)}{(MY) (X)^n} = \frac{D}{(X)^n}$$

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

D: Dağılım katsayısı

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

Bu denklemden organik fazdaki TBP konsantrasyonuna bağlı olarak dağılım katsayısı (D) değerleri eğimi n olan bir doğrudan elde edilmektedir. Şekil 2.25'deki grafikte görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi organik konsantrasyonu artıkça dağılım katsayısı da artmaktadır (Habashi, 1993).



Şekil 2.25 Uranil nitratın kerosen ile seyreltilmiş TBP ile yüklenmesi (Habashi, 1993).

2.9.6.2 Sıvı faz:

1. Metal iyon konsantrasyonunun etkisi

Proseste:



MY: Sulu fazdaki metal

X: Serbest haldeki organik

MY.nX: Metal türleriyle bağ kuran organik

Bu reaksiyondan;

$$D = K (X)^n \quad D: \text{Dağılım katsayısı}$$

(X) = serbest ekstrant konsantrasyonu fakat;

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

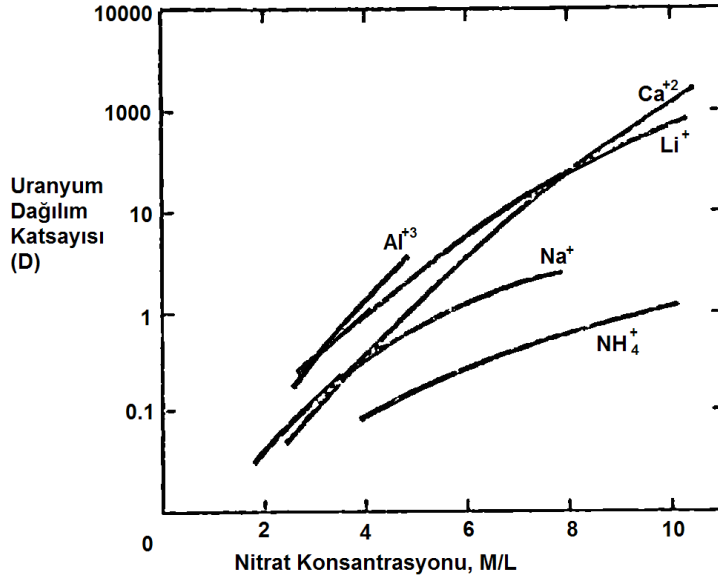
(S) toplam organik konsantrasyonu ve (MY.nX) metal türleriyle bağ kuran organik konsantrasyonu gösteriyor. Sıvı fazdaki metal iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla (MYnX) konsantrasyonu da artar. Bu yüzden (X) ve sonuç olarak D azalır.

Çizelge 2.5 Uranil nitratın 2M HNO₃ ve hacimce % 40 lık gaz yağı ile seyreltilmiş TBP ile dağılım katsayısı (Habashi, 1993).

(UO ₂ (NO ₃) ₂ mol/L	D
0,04	5,70
0,21	2,60
1,68	0,40

2. Yabancı iyonlarının etkisi:

İyon çiftlerinin transferinde, ilave edilen yüklenmeyen elektrolitlerin sıvı fazdaki metal iyonlarının yüklenmesinde önemli miktarda arttırdığı bilinmektedir. Örnek olarak ilave edilen amonyum, alüminyum veya kalsiyum nitrat, nitrik asit çözeltisindeki uranyumun yüklenme kabiliyetinin arttırdığı Şekil 2.26'de görülmektedir.

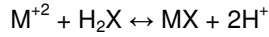


Şekil 2.26 Uranil nitratın etil etherle kullanılan salting-out ajanlarla yüklenmesi (Habashi, 1993).

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

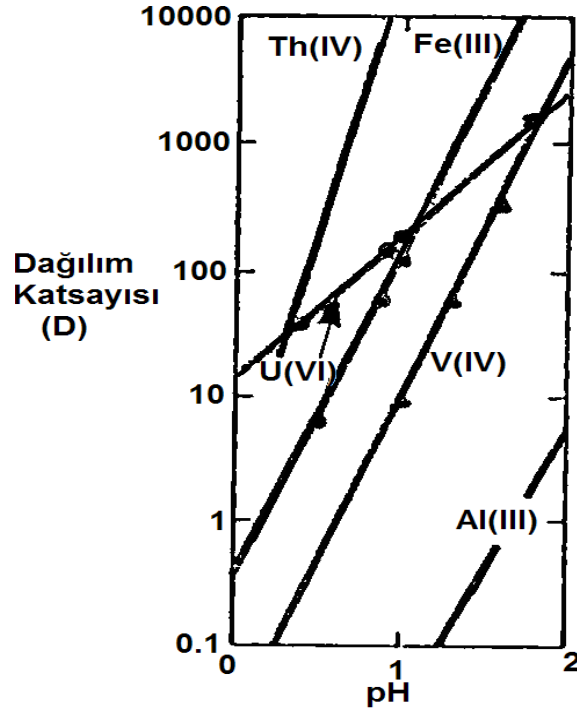
3. pH'in Etkisi:

Proseste sıvı faz H⁺ iyonlarını alır:



Hidrojen iyonlarının konsantrasyonunun azalması pH'ı artırır ve reaksiyonun soldan sağa doğru ilerlemesine sebep olur. Solvent ekstraksiyonda pH reaksiyonun ilerlemesi için önemli bir değişkendir.

Katyonik çözeltilerde sıvı fazın pH'nın etkisi Şekil 2.27'da verilmiştir. Bir proses dizaynında hangi iyonun hangi pH'da organiğe yüklendiğini ve verimini belirlemede bunun gibi grafiklerden yararlanır.

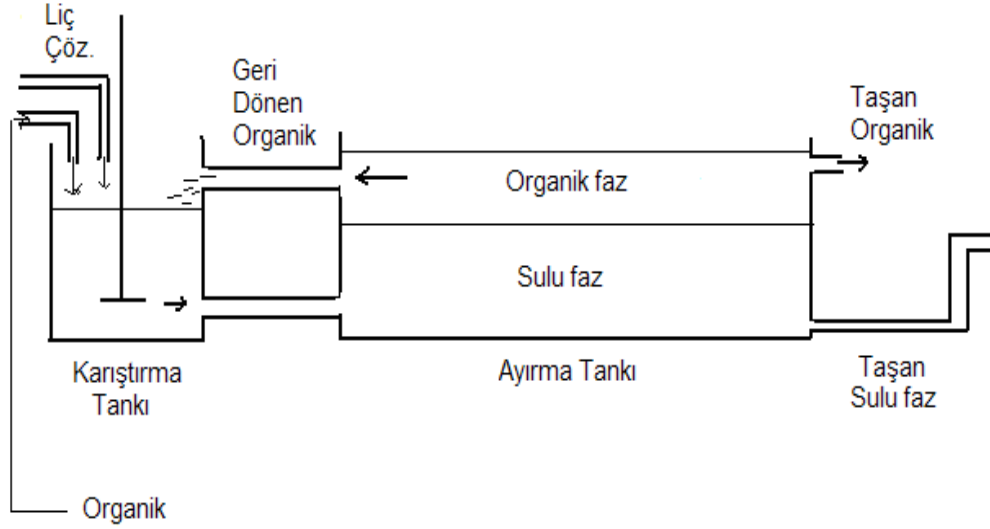


Şekil 2.27 0,50 M sülfat çözeltisi ile kerosen ile seyreltilmiş 0,10 M D2EHPA'ya yükleme (Habashi, 1993).

2.9.7 Uygulamada kullanılan makineler

2.9.7.1 Mikser setler

Sıvı ve organik fazın bir arada belirli bir zaman pervane ile karıştırıldığı karıştırma odasından ve karışan iki fazın birbirinden ayrılması için beklenen ayrılma odasından oluşur. Karıştırma tankında liç çözeltisi ve organik bir arada karıştırılır ve alt kısımdan karışan kısım ayırma tankına geçer. Ayırma tankında liç çözeltisi ile organik faz birbirinden ayrılır. Üst kısımdan yüklü organik alınırken alt kısımdan ise sulu faz alınır. Endüstride bu cihazlar arka arkaya bağlanarak ters akımla daha verimli olarak kullanılırlar. Bu cihazların verimleri yüksektir fakat en büyük dezavantajları büyük alanlar kaplamalarıdır.

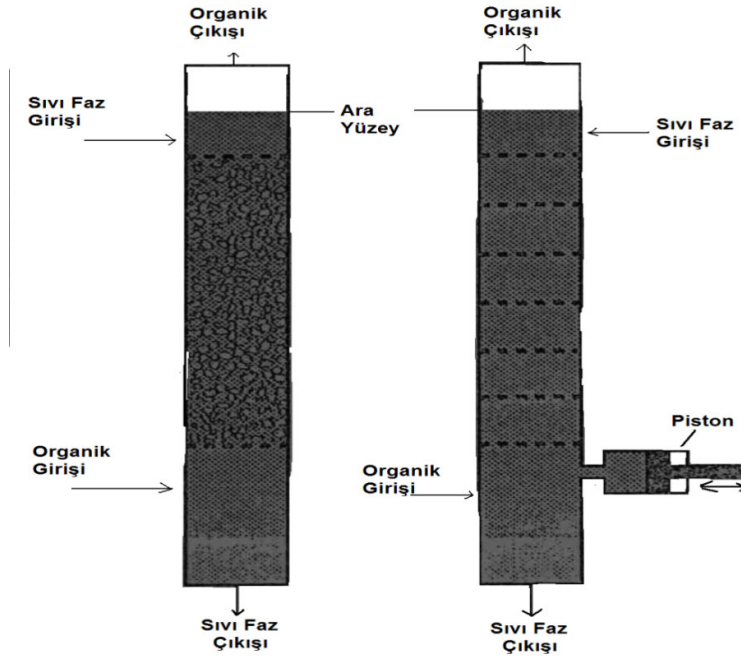


Şekil 2.28 Mikser – Setler (Ritcey ve Ashbrook, 1979).

2.9.7.2 Kolonlar:

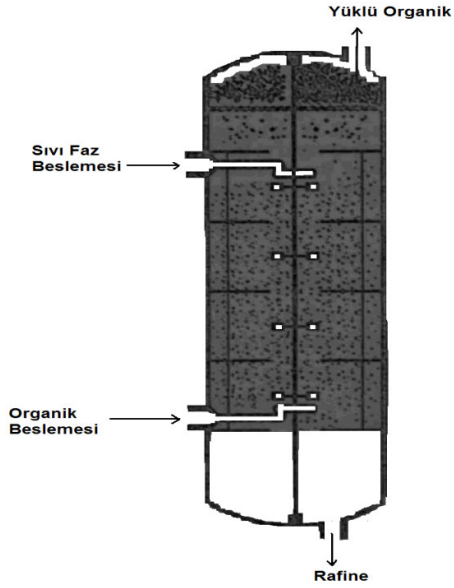
Sıkıştırılmış Kolon: Basit bir dizayna sahiptir. Dik bir kuleden ve seramik veya plastik yüzüklerden sıkıştırılarak yapılan kolondur. Sıvı ve organik faz içeride birbirine temas eder. Organik faz alttan, sıvı faz üstten beslenir. Organik faz yukarı çıkarken sıvı fazla temas eder ve metal transferi gerçekleşir.

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



Şekil 2.29 Kolonlar (Habashi, 1993).

Dönen Disk Kolon: Dik bir kuleden ve içinde organikle sıvı faz arasındaki teması arttırmak için kullanılan bir rotordan oluşur.



Şekil 2.30 Dönen disk kolonu (Habashi, 1993).

3.MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

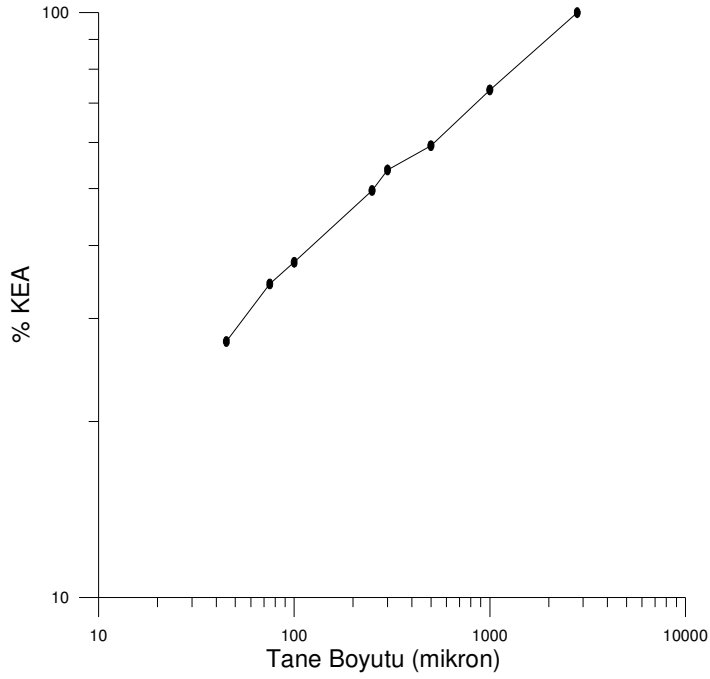
Araştırmalarda Niğde ili, Ulukışla ilçesi, Çiftahan beldesi Öküzgönü Tepe mevkiinde yer alan cevher yatağının düşük tenörlü cevherleşmesinin numunesi üzerinde çalışılmıştır. Numune, Esen Madencilik San. ve Tic. A.Ş. tarafından yerinde alınmış ve Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Laboratuvarına teslim edilmiştir. Laboratuvara numuneler çuvallar içinde yerinden alınmış haliyle getirilmiştir., Niğde Düşük Tenörlü Oksitli Çinko Cevheri numunesi 79 kg olup, yoğunluğu 2.93 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

3.1.1 Numune hazırlanması

Söz konusu 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 Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Niğde Düşük Tenörlü cevher numunesinin kırıcı çıkışı (-2.8 mm) elek analizi sonuçları

Tane Boyutu (mikron)	KEA, (%)
-2800+1000	100.00
-1000+500	73.80
-500+300	59.24
-300+250	53.84
-250+100	49.64
-100+75	37.43
-75+45	34.37
-45	27.40



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

3.1.2 Kimyasal analiz

Numune hazırlama işleminden sonra numunelere kimyasal ve mineralojik analizler uygulanmıştır.

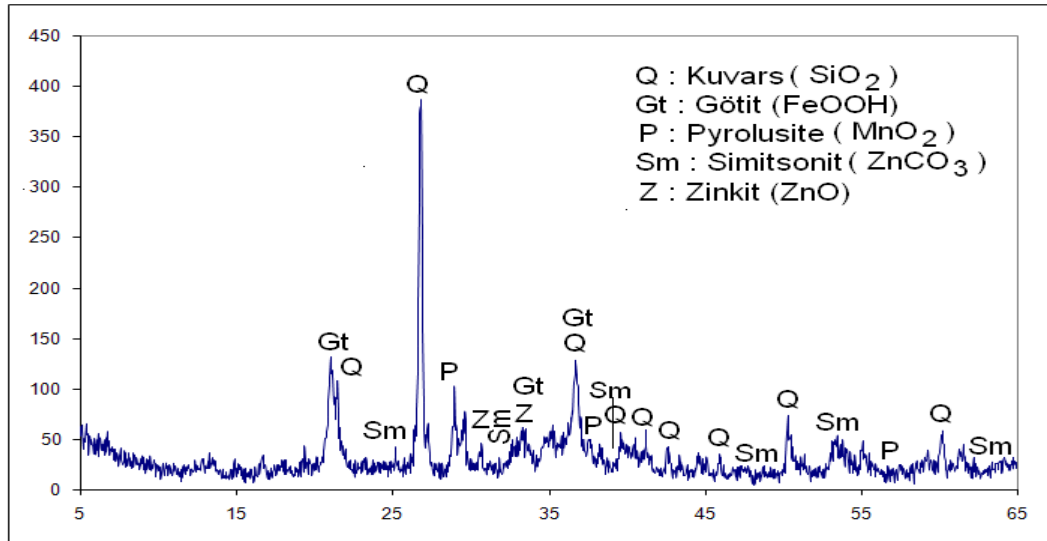
Çizelge 3.2'de araştırmalarda incelenen Niğde Düşük Tenörlü Çinko Cevher numunesinin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Oksitli çinko numunesinin kimyasal bileşimi

Niğde Düşük Tenörlü Çinko Cevheri İçerik	Niğde Düşük Tenörlü Oksitli Çinko Cevheri (%)
Zn	8.44
Fe	21.70
Pb	1.21
Cu	0.07
Mn	1.96
Ca	1.30
Cd	0.04
Ni	0.11
SiO ₂	28.62
S	0.08
As	1.01
K	0.29
Na	<0.10
Nem	2.02

3.1.3. Mineralojik analiz

Niğde Düşük Tenörlü Çinko numunesinden parlatma ile temiz yüzey elde etmek mümkün olmadığından mineralojik determinasyon çalışmaları XRD ile yapılabilmektedir. XRD analizleri, Rigaku DMAX III model X-ray diffractometer (XRD) ile Cu K α ' radition 35 kV ve 15 mV koşullarında yapılmıştır. Belirlenen başlıca mineraller; kuvars (SiO₂), götit (FeOOH), simitsonit (ZnCO₃), zinkit (ZnO) ve pirolisite (MnO₂) dir.



Şekil 3.3 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri numunesinin XRD analizi

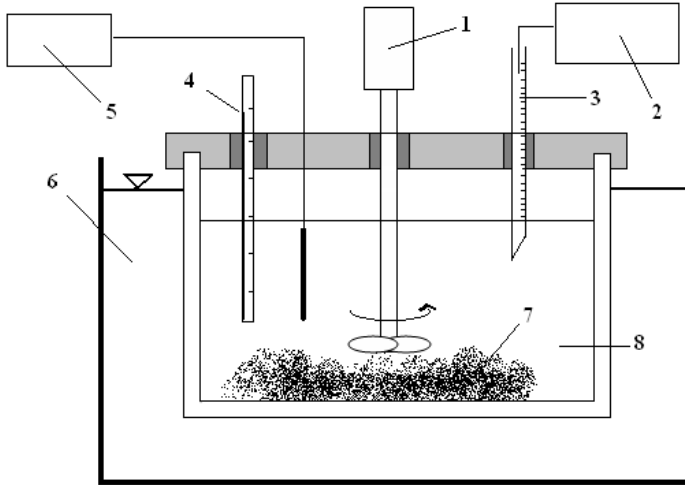
3.2 Metod

Hazırlanan numune üzerinde çinko, alüminyum, bakır, nikel, kobalt ve kadmiyumu kazanabilmek için liç ve solvent ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır.

3.2.1 Liç araştırmaları

Liç işlemi 1 lt lik beherde gerçekleştirilmiştir. Beherin ağzı üç delikli bir kapak ile kapatılmıştır. Ortada bulunan delikten mekanik karıştırıcının pervanesi diğer deliklerin birinde geri soğutucu diğerinde ise termometre bulunmaktadır. Ortam sıcaklığı bir su banyosu ile sağlanmıştır. Liçing işlemi belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir süre yürütülmüştür. Liç işlemi süresince metallerin çözünme verimlerini belirlemek amacıyla çeşitli süreler sonunda çözeltilerden numuneler alınmıştır. İşlem bitiminde pülp süzölmüş ve elde edilen kekler kurutulduktan sonra ağırlıkları belirlenmiştir.

Süzüntüden işleme girmemiş asit miktarı NaOH titrasyonu ile ve çözüldürülen elementler ise AAS ile tespit edilmiştir. Asit tüketimini belirlemek amacıyla yapıla titrasyon işlemi sırasında liç çözeltilisinde bulunan katyonların girişimini önlemek amacıyla bir miktar potasyum iyodur ilave edilmiştir. Sarı renk alan çözelti beyaz renk oluşana kadar 0,15 M sodyum tiyo sülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ile titre edilmiştir. Daha sonra çözeltiliye metil oranj indikatör olarak ilave edilmiş ve NaOH çözeltisi ile kırmızı renk sarıya dönünceye kadar titre edilmiştir (Ek-III). Deneylerde kullanılan liç düzeneği Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan liçing deney düzeneği.(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 (50 mL/50 mL) kullanılarak, diğer bir ifadeyle sıvı ve organik fazların bir beherde belirlenen bir süre (20 dakika) karıştırılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Yükleme sonrası organik- sulu faz ayırımı bir karni aracılığı ile yapılmıştır. Yükleme sonunda sulu fazın

dengeye ulaşmış pH'sı ölçülmüştür ve 100 ml lik bir balon jöjeye alınmıştır. Sulu fazda kalan, organiğe yüklenememiş element miktarı AAS de belirlenmiştir. Başlangıçtaki sulu fazdaki element miktarı ile yükleme sonunda sulu fazda geriye kalan miktar farkı organiğe yüklenen miktarı oluşturmaktadır. Yükleme - dengelenmiş pH eğrilerinin pH'ını belirleyebilmek için, başlangıç sulu faz çözeltisine 2,50 M NaOH çözeltisinden uygun miktarlarda ilave edilmiştir. Sulu fazda yükleme sonrası meydana gelebilecek çökelmelerin sulu faz analizini etkilememesi için ortam asitlendirilmiştir.

Yükleme deneyleri için kullanılacak sentetik çözeltiler, ayrı ayrı çinko, kadmiyum, bakır, nikel ve demir elementlerinin analiz saflığında olan sülfatlı bileşiklerinden, magnezyum ise saf magnezyum oksitten Çizelge 3.3'de verilen bilgilerin ışığında hazırlanmıştır.

Çizelge 3.3 Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması.

Çözelti Adı	Üretildiği Bileşik	Bileşik Saflığı	Molekül ağırlığı, G	Sentetik çözeltide			
				İçerik		Eklenmiş	
				mol/L	g/L	H ₂ SO ₄ g/L	pH
Al	Metalik Al	Merck	26.98	0.037065	1.00	10	1.50
As	As ₂ O ₃	Merck	197.84	0.005054	1.00	5	1.40
Mn	MnSO ₄ .H ₂ O	Merck	169.02	0.005917	1.00	5	1.40

Yapılan deneylerin analizleri sonucunda hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır;

Beslemedeki metal iyonları miktarı (mg) : BM

Besleme çözeltisi hacmi (ml) : BV

Yükleme sonrası çözeltide kalan metal iyonları miktarı (mg) : YM

Yükleme sonrası organiğe geçen metal iyonları miktarı (mg) : OM

Organik çözelti hacmi (ml) : OV

Sıyırma çözeltisindeki metal iyonları miktar (mg) : SÇM

Sıyırma çözeltisi hacmi (ml) : SÇV

Olarak kabul edildiğinde aşağıdaki şekilde formülize edilebilir:

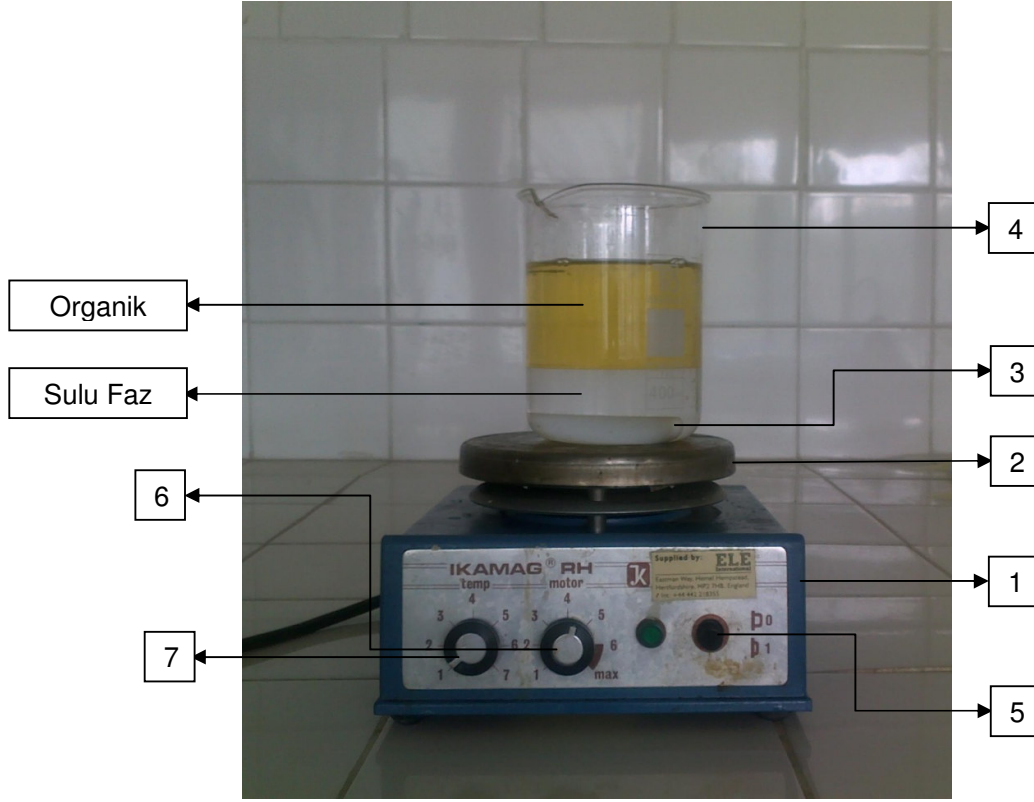
$$BM - YM = OM \quad (5)$$

$$\text{Organikteki metal iyonları g/L olarak} = \frac{OM * 1000}{OV} \quad (6)$$

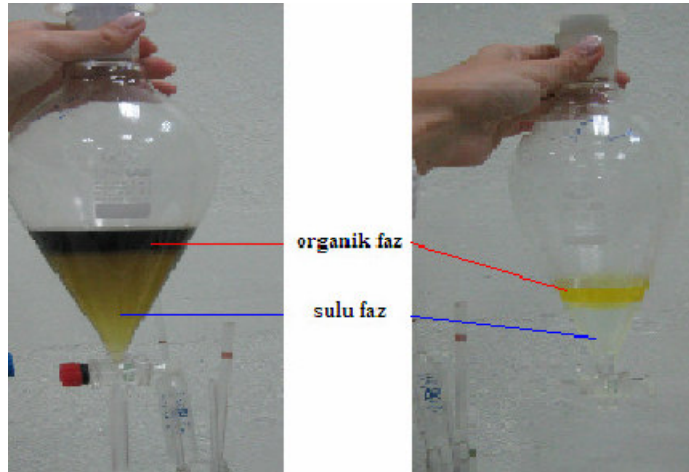
Metal iyonlarıyla yüklü organiğin sıyırma işleminden sonra sıyırma çözeltisinin analiziyle sıyırma çözeltisine geçen metal iyonları derişimi bulunur. g/L ise aşağıdaki şekilde dönüştürülür.

$$\text{Sıyırma } \text{ç} \text{özeltisindeki metal iyonları g/L olarak} = \frac{\text{SÇM} * 1000}{\text{SÇV}} \quad (7)$$

Solvent ekstraksiyon deneylerinin yapılarında kullanılan düzenekler Şekil 3.5 ve 3.6'de verilmiştir.



Şekil 3.5 Solvent ekstraksiyon yüklemesi ve sıyırma deneyi için kullanılan karıştırma düzenekleri. (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 sonucu organik ve sulu fazların ayrılması (Sümer, 2009)

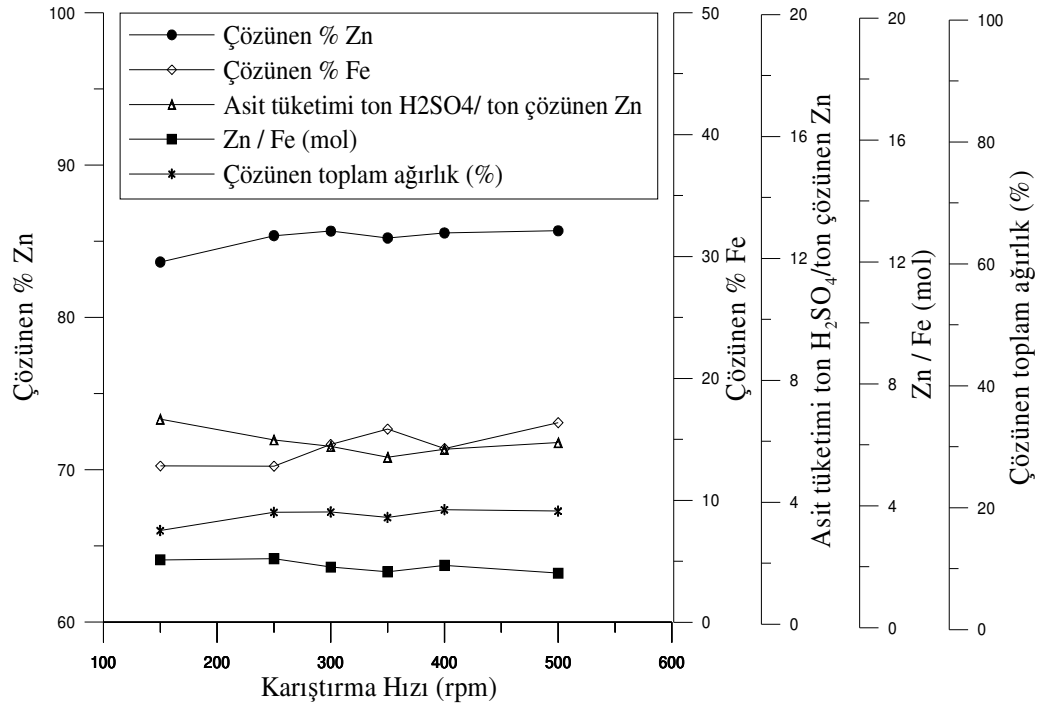
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 H₂SO₄ Liçi Araştırmaları

Liç işleminde çözünme kinetiklerinin belirlenmesi amacıyla liç sıcaklığı, tane boyunun etkisi, asit derişimi ve katı/sıvı oranları parametreleri incelenmiştir.

4.1.1 Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının incelendiği deneyler 150, 250, 300, 350, 400 ve 500 rpm'de yapılmıştır. Liç sonrası pülp süzölmüştür. Liç kekinden, toplam çözünen miktar ve çözünen elementlerin analizleri yapılmıştır. Liç çözeltisinden ise asit miktarı analiz edilerek liçte asit tüketimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Ek-1'de Çizelge 1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Karıştırma hızının etkisi
Koşullar: (sıcaklık = 60 °C, süre = 120 dak., K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H₂SO₄ = 75 g/l, d₈₀ = -82 µm)

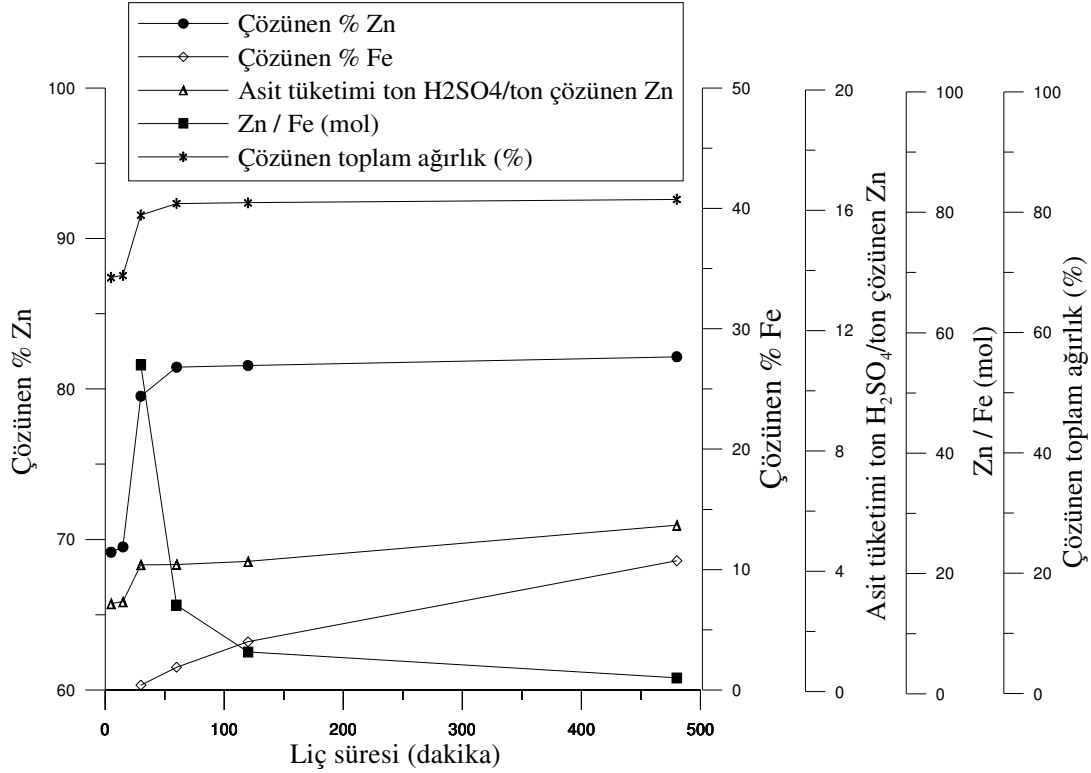
Karıştırma hızının etkisinin incelendiği araştırmalar aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- Çözünme ağırlığının karıştırma hızına bağlı olarak, 150 rpm'de %16.25 iken, 250 rpm'den itibaren %24'e yükselmekte ve tüketilen asit miktarının ton cevher başına (mol/mol), 150 rpm'de 6.73 olup karıştırma hızının yükselmesiyle 5.96'ya düşmektedir.
- Çinko çözünmesi 150 rpm'de %83.63 iken karıştırma hızının artmasıyla 250 rpm'e kadar artmakta ve 350 rpm karıştırma hızında %85.21'e ulaşmaktadır. Demir çözünmesinin ise karıştırma hızına bağlı olarak 150 rpm'de karıştırma hızında çözünen demir %12.82, 500 rpm'de ise %16.87'dir.

iii)Diğer parametrelerin incelendiği diğer çalışmalarda karıştırma hızı olarak iyi bir karıştırmanın sağlandığı 350 rpm ve daha düşük bir sıcaklık 40 °C seçilmiştir.

4.1.2 Liç süresinin etkisi

Liç süresinin incelendiği deneyler 5, 15, 30, 60, 120 ve 480 dakika sürelerde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Ek-1'de Çizelge 2 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevherinin H₂SO₄ liçi: Liç süresinin etkisi
Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H₂SO₄ = 75 g/l, d₈₀ = -82 µm)

Liç süresinin etkisinin incelendiği araştırmalar aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

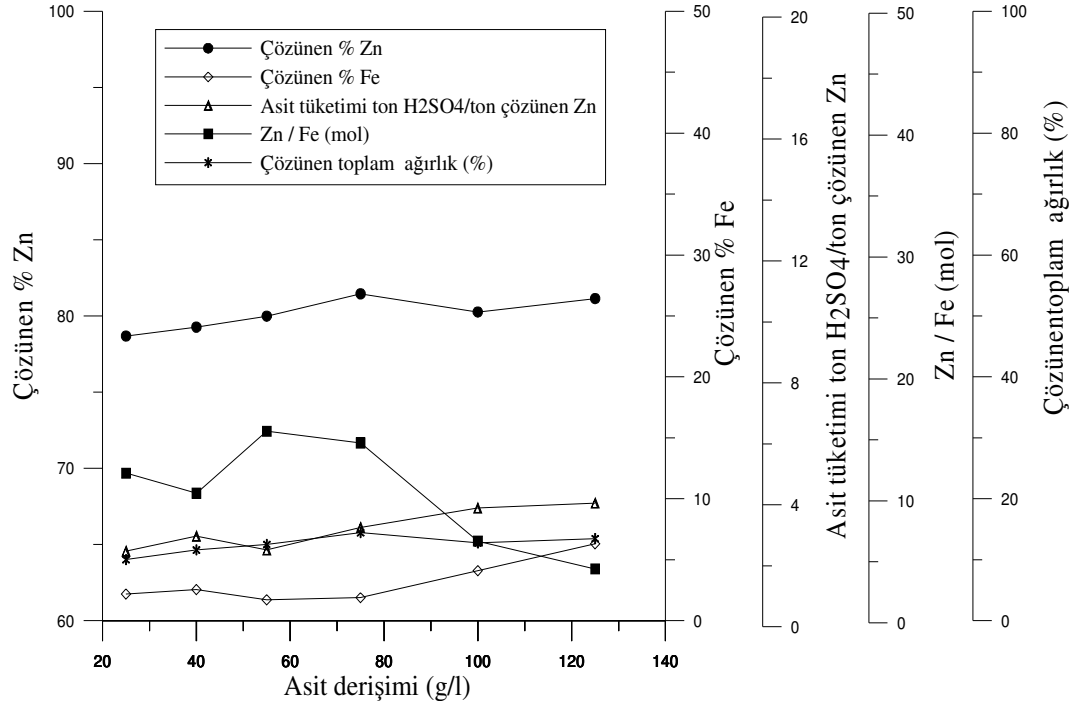
i) Toplam çözünen ağırlık liç süresine bağlı olarak artmaktadır. 30 dakikada söz konusu ağırlık %12.70 iken 480 dakikada %13.96'ya ulaşmaktadır. 60 dakika sonunda %14.46 olduğu görülmektedir. Tüketilen asit miktarı ise ton cevher başına, (mol/mol) 5 dakika liç sonunda 2.93 iken 480 dakika liç sonunda 5.53'e yükselmektedir.

ii) %69.15 olan 5 dakika liç sonrası çinko çözünmesi, 480 dakikada %82.14'e yükselmektedir. Cevherden demir çözünmesi ise, liç başlangıcında da gözlenmiştir. Bununla birlikte 30 dakika sonunda %0.49 olan demir çözünmesi, 480 dakika liç sonunda artarak %10.73'e ulaşmaktadır.

iii) Etkin çinko çözünmesinin elde edildiği 60 dakika liç süresi, takip eden liç araştırmalarında seçilmiştir. 60 dakika sonunda demir çözünmesi de kabul edilebilir değerlerde olup %1.89'dur.

4.1.3. H₂SO₄ derişiminin etkisi

Sülfürik asit derişiminin etkisinin incelendiği deneyler 25, 40, 55, 75, 100 ve 125 g/l asit derişimlerinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Ek-1'de Çizelge 3 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 Niğde düşük tenörlü çinko cevherinin H₂SO₄ liçi: Asit derişiminin etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, d₈₀ = -82 µm)

Asit derişiminin etkisinin incelendiği araştırmalar aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

i) Asit derişimi, liç ortamında 25 g/l'den 125 g/l'ye artırıldığında; çinko çözünmesi %78.68'den %81.14'e, demir çözünmesi %2.19'dan %6.30'a ve toplam çözünme ise %10.04'den %13.49'a yükselmektedir.

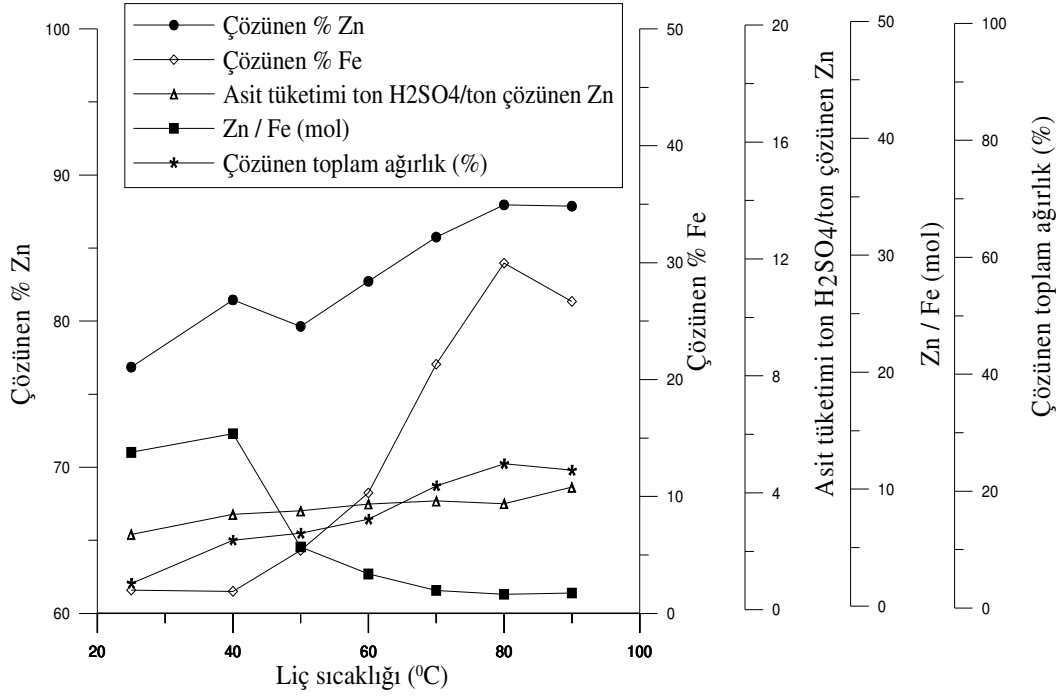
ii) Asit derişimi arttıkça Zn / Fe oranı (M / M), 12.26 olan oran 4.41'e düşmektedir. Bu durum düşük asit derişimlerinde çinko (smitsonit + zinkit) çözünmesinin demirden daha hızlı gerçekteğini göstermektedir. Yüksek asit derişimlerinde ise demir de çözünmekte ve oran düşmektedir.

iii) Ton çinko başına tüketilen asit miktarı incelendiğinde; asit miktarı arttıkça tüketilen asit de artmaktadır. Zira çinko minerallerinin yanında demir de çözünmektedir.

iv) Uygun liç asit derişimi olarak diğer araştırmalar için 75 g/l seçilmiştir.

4.1.4 Liç sıcaklığının etkisi

Liç sıcaklığının etkisinin incelendiği deneyler 25, 40, 50, 60, 70 ve 90 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Ek-1'de Çizelge 4 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.



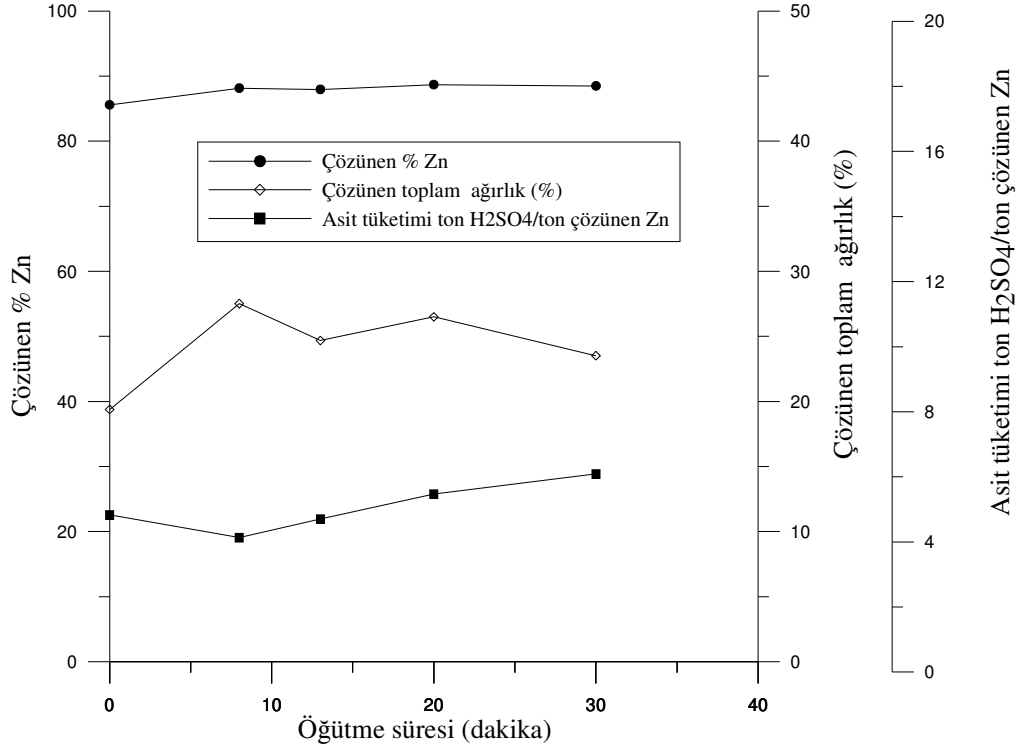
Şekil 4.4 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevherinin H₂SO₄ liçi: Liç sıcaklığının etkisi
Koşullar: (süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H₂SO₄ = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d₈₀ = -82 µm)

Liç sıcaklığının etkisinin incelendiği araştırmalar aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- Çözünmenin liç sıcaklığına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Girdiye göre toplam çözünmenin 25 °C liç sıcaklığında %4.22 olan çözünme, 80 °C liç sıcaklığında %24.68 olduğu ve tüketilen asit miktarının ton cevher başına 3.33'den 4.71'e yükseldiği görülmektedir.
- Çinko çözünmesinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı görülmektedir. 25 °C liç sıcaklığında % 76.85 olan çinko çözünmesi 80 °C'de %87.86'ya ulaşmaktadır.
- Liç sıcaklığının demir çözünmesine etkisinin çok etkili olduğu görülmektedir. 80 °C liç sıcaklığında demirin %29.96'sının çözünmüş olduğu görülmektedir. Demir çözünmesi için selektiviteyi etkileyeceği de bilinmekle birlikte; çinko çözünme verimini arttırmak için 80 °C liç sıcaklığı diğer çalışmalar için seçilmiştir.

4.1.5 Tane boyutunun etkisi

Tane boyutunun etkisinin incelendiği deneyler -2.8 mm kırıcı çıkıcı ve 8, 13, 20 ve 30 dakika öğütülmüş cevher üzerinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Ek-1'de Çizelge 5 ve Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Tane boyutunun etkisi
Koşullar: (sıcaklık = 80 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H₂SO₄ = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d₈₀ = -82 µm)

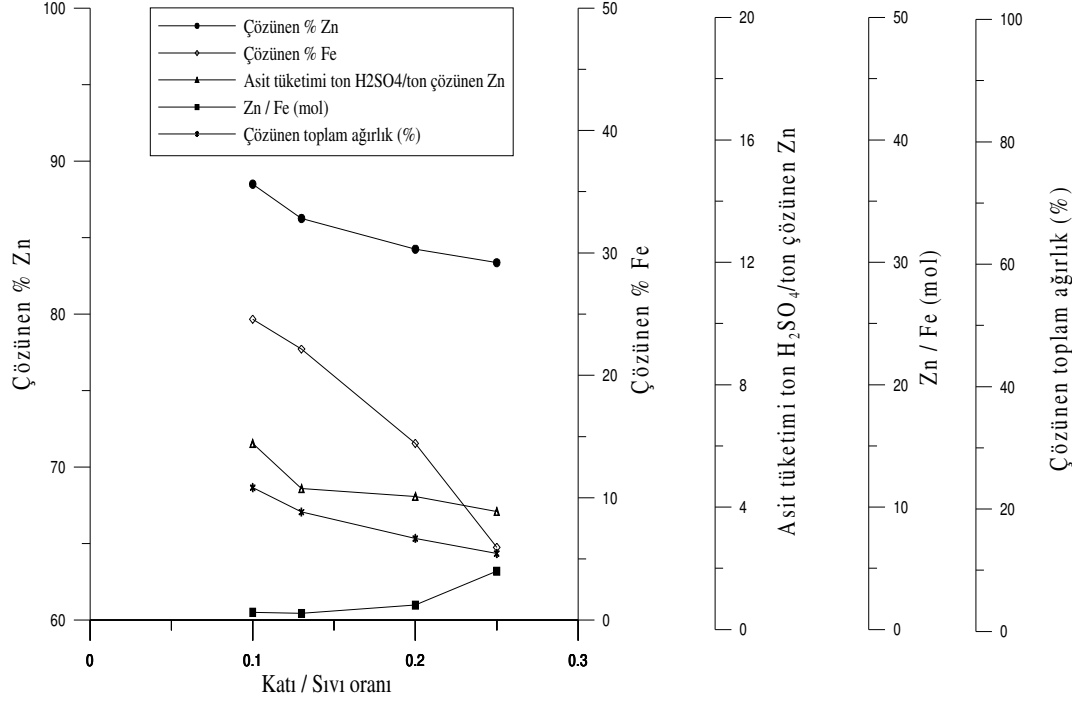
Tane boyutunun etkisinin incelendiği araştırmalar aşağıdaki sonuçları ortaya koymuştur:

i) -2.8 mm'ye kırılmış cevherden %80'i -1010 µm 80 °C'de 60 dakika liç sonunda çinkonun %85.58'i ve demirin %22.70'i çözümlenmektedir. Öğütme süresine bağlı olarak diğer bir ifadeyle tane iriliği küçüldükçe bu çözünme verimleri çinko için %88.49'a ve demir çözünme verimi %24.58'e yükselmektedir.

ii) %80'i -60 µm ve -49 µm tane iriliği için çinko verimi %88.68 ve %88.49 bulunmuştur. Diğer taraftan aynı koşullarda 480 dakika liç sonunda %91.67 çinko verimine ulaşılmıştır, ancak %45.31 oranında da demir çözümlenmiştir. Çinko çözünme verimini %2 oranında yükseltmek için uzun liç süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle optimum liç süresi 60 dakika ve cevher tane iriliği %80'i -60 µm seçilmiştir.

4.1.6 Katı / Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneyler 1/4, 1/5, 1/7.5 oranlarında yapılmıştır. Liç deneylerinde çözelti miktarı sabit tutulup, cevher miktarı artırılarak katı/sıvı oranları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Ek-1'de Çizelge 6 ve Şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.6 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Katı/sıvı oranının etkisi
Koşullar: (sıcaklık = 80 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H₂SO₄ = 75 g/l, d₈₀ = -60 µm)

Katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği araştırmalar aşağıdaki sonuçları ortaya koymaktadır:

- Çinko çözünmesinin 1/4 katı oranında %83.36; 1/5 katı sıvı oranında %84.24; 1/7.5 katı sıvı oranında %86.25 ve 1/10 katı/sıvı oranında %88.49 olarak görülmektedir. Daha fazla cevher içeren karışımların liçinde çözündürülen çinko oranı düşmektedir. Benzer durumlar demir çözünmesinde de elde edilmiştir.
- Daha fazla çinkonun çözündürülmesi amaçlanmış olması nedeniyle bir miktar demirde fazladan çözündürülse bile katı/sıvı oranının 1/10 olması tercih edilebilecektir.

4.1.7 Optimum liç koşulları

Yukarıda incelenen parametrelerin ışığında Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri için optimum liç koşulları olarak;

Karıştırma hızı: 350 rpm, liç süresi: 60 dakika, asit derişimi: 75 g H₂SO₄ g/l, liç sıcaklığı: 80 °C, cevher tane iriliği: %80'i -60 µm, katı/sıvı (cevher / çözelti) oranı: 1/10 belirlenmiştir. Optimum koşullarda çinko ve demir ile beraber çözündürülmüş olan minerallerinden elementlerin çözünme verimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çözeltiye alınan elementlerin liç verimleri dikkate alındığında çinko ile beraber nikel (%80), alüminyum (%68) ve arseniğin (%41) gibi önemli oranlarda çözündüğü dikkat çekmektedir. Bununla birlikte demirde %24.58 oranında çözeltiye alınmıştır. Bu sonuçlara göre; beslenen cevher ve liç kekinin analizlerinden yapılan hesaplamalardan hareketle, çinko kazanma

araştırmaları için; çözeltide çinko ile beraber çinkoya yakın miktarlarda demirin de bulunduğu ve yine arsenik ve alüminyum ile mangan, kalsiyum ve nikelin önemli olduğu görölmektedir.

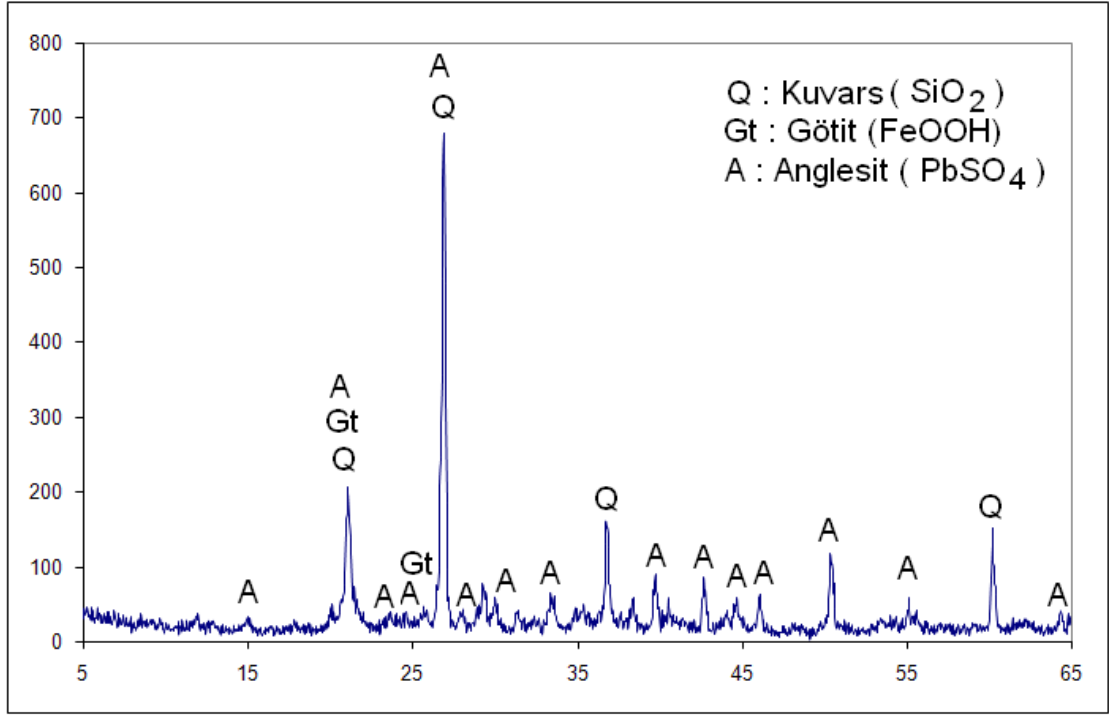
Çizelge 4.1 Niğde düşük tenörlü cevheri: Optimum koşullarda çözünme verimleri ve muhtemel çözelti bileşimi

Elementler	İçerik		Çözünme Verimi (%)	Muhtemel Çözelti Bileşimi (mg/l)
	Liç Öncesi (%)	Liç Sonrası (%)		
Zn	8.44	1.30	88.49	7468.56
Pb	1.21	1.73	-	-
Fe	21.70	21.40	24.58	5333.86
Cu	0.07	<0.1	-	-
Mn	1.96	2.45	8.16	159.94
Ca	1.30	1.55	12.46	161.98
Cd	0.04	0.01	-	-
Ni	0.11	0.03	80.00	88.00
As	1.01	0.82	41.58	419.96
K	0.29	0.20	49.32	143.04
Al	0.60	0.26	68.16	408.96
SiO ₂	28.62	36.48	6.34	181.45

4.1.8 Sülfürik asit liç araştırmalarının değerlendirilmesi

Asit liçi sonucu elde edilen liç kekinin XRD analizi Şekil 4.7'de verilmiştir. Cevher numunesinin XRD sonuçları ise Şekil 3.3 (Bölüm 3.1.3)'de verilmişti. Bu sonuçlara göre;

- i)Çinko mineralleri olan zinkit simitsonitten çinko, sülfürik asit ile kolayca çözöndürölmektedir.
- ii)Demir %24.58 lik bir oranla götitten çözöndürölmektedir.
- iii)Cevherde çok az oranda bulunan kurşun liç sonrası kekte zenginleşmekle birlikte, cevherde XRD analizleri sonucu tespit edilememiştir. Muhtemelen kurşun minerali serüzit olup asitte çözönmekte ve aglesit (PbSO₄) oluşturarak çökmektedir.
- iv)Optimum koşullarda çözöndürölen mol çinko başına 5.57 M sülfürik asit tüketilmektedir. Tüketilen asidin 4.47 molü başta götitin çözöndürölmesi olmak üzere diğer gang minerallerinin çözöndürölmesinde harcanmaktadır.



Şekil 4.7 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri optimum koşullarda liç sonucu XRD analizi

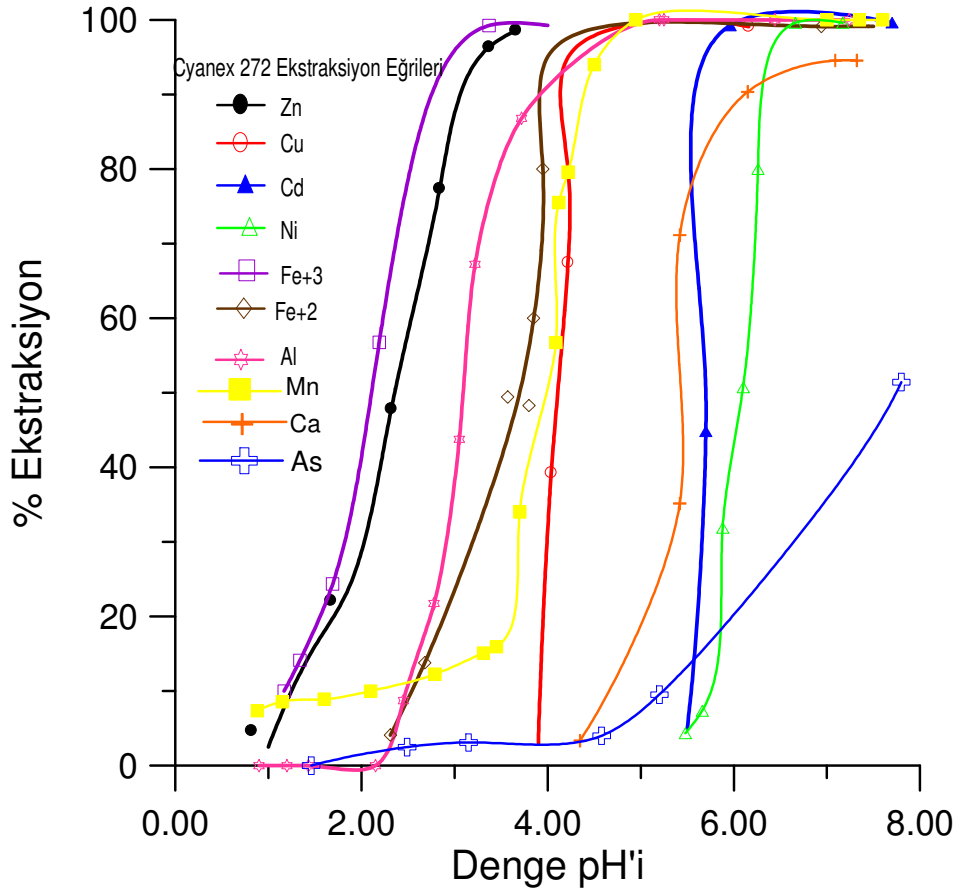
4.2 Solvent Ekstraksiyon Araştırmaları

Bu kapsamda yapılan araştırmalar şöyle sıralanabilir; çinko ve diğer metallerin incelenen Cyanex-272 ve DEHPA ile sentetik çözeltiler kullanmak suretiyle yükleme izotermelerinin belirlenmesi, solvent ekstraksiyon araştırmaları için çözelti üretimi, liç çözeltilisinden demirin uzaklaştırılması, organiklerle çinko ve diğer elementlerin yükleme çalışmaları ve akım şeması geliştirme çalışmaları.

4.2.1 Yükleme eğrilerinin belirlenmesi

Çinko ve diğer metallerin seçilen organiklerle yüklenebilirliklerinin ortaya konabilmesi amacıyla bu araştırmalar sentetik çözeltiler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir. Her metalin yükleme izotermelerinin çıkartılması için yapılan deneylerin sonuçları da Ek-II'de verilmiştir.

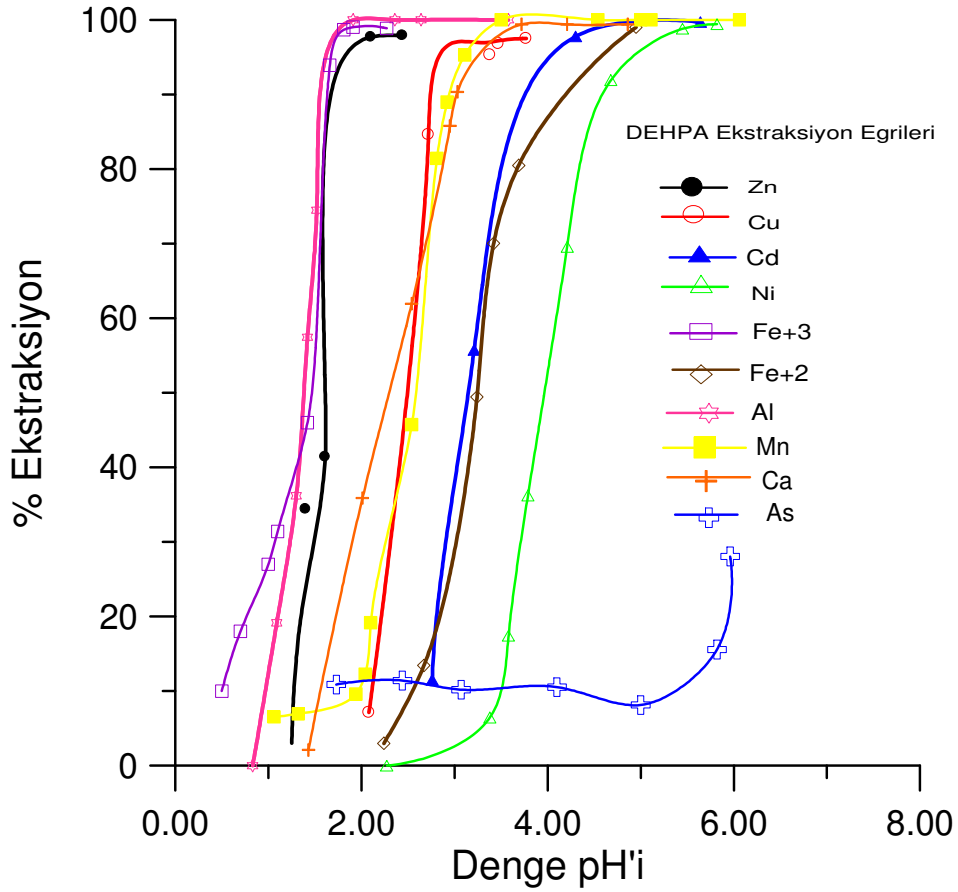
4.2.1.1 Cyanex 272



Şekil 4.8 Cyanex-272 ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu (109M112 nolu TÜBİTAK projesi, 2011)

Cyanex-272'nin pH_{50} yani çözeltilerden metalin %50'sinin yüklendiği şartlara göre yükleme sıralaması: $Fe^{+3} > Zn^{+2} > Al^{+3} > Fe^{+2} > Mn^{+4} > Cu^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2} > As^{+3}$ dür. Bu sonuçlar dikkate alındığında çinko ve diğer metallerin çözeltilerden kazanılması için, demirin çözeltilerden öncelikle uzaklaştırılması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

4.2.1.2 DEHPA



Şekil 4.9 DEHPA ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu (109M112 nolu TÜBİTAK projesi, 2011)

DEHPA'nın pH_{50} 'ye göre yükleme sıralaması: $Fe^{+3} > Zn^{+2} \geq Al^{+3} > Ca^{+2} > Cu^{+2} > Mn^{+4} > Cd^{+2} > Fe^{+2} > Ni^{+2} > As^{+3}$ dür. Bu sonuçlar dikkate alındığında çinko ve diğer metallerin çözültiden kazanılması için önce indiyumun kazanılması ve daha sonra demirin öncelikle çözültiden uzaklaştırılması gerekmektedir.

4.3 Solvent Ekstraksiyon İçin Çözelti Üretimi

Yapılan liç çalışmaları deney sonuçlarının ışığında, endüstriyel uygulamalarda dikkate alınan optimum verim ve minimum asit tüketimi parametrelerini dikkate alarak, üç aşama liç işlemi ile çözelti üretimi yapılmıştır. Liç aşamalarının koşulları aşağıdaki gibi seçilmiştir;

Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevher numunesi için, optimum liç koşullarında yapılan üç aşamalı karıştırmalı liç deneyleri sonucu, solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılmak üzere yaklaşık 15 L liç çözeltisi üretilmiştir. Liç aşamalarının koşulları Çizelge 4.2'de verilmiştir. 3 aşama liç sonucu elde edilen çözültideki elementlerin analizi ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri optimum koşullarda çözelti üretimi

Liç İşlemi	Sıcaklık (°C)	K/S Oranı	Süre (dakika)	H ₂ SO ₄ Derişimi (g/l)	Liç Sonu pH
1. aşama	80	1/10	60	75	0.15
2. aşama	80	1/10	60	-	0.80
3. aşama	80	1/10	60	-	1.55

Tablo 4.3 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri liç çözeltisi element içerikleri

Elementler	Miktar, (mg/l)
Zn	21300
Fe	4580
Cu	62.00
Mn	282.00
Cd	145.00
Ni	130.00
As	174.50
Al	58.50
Ca	14.60

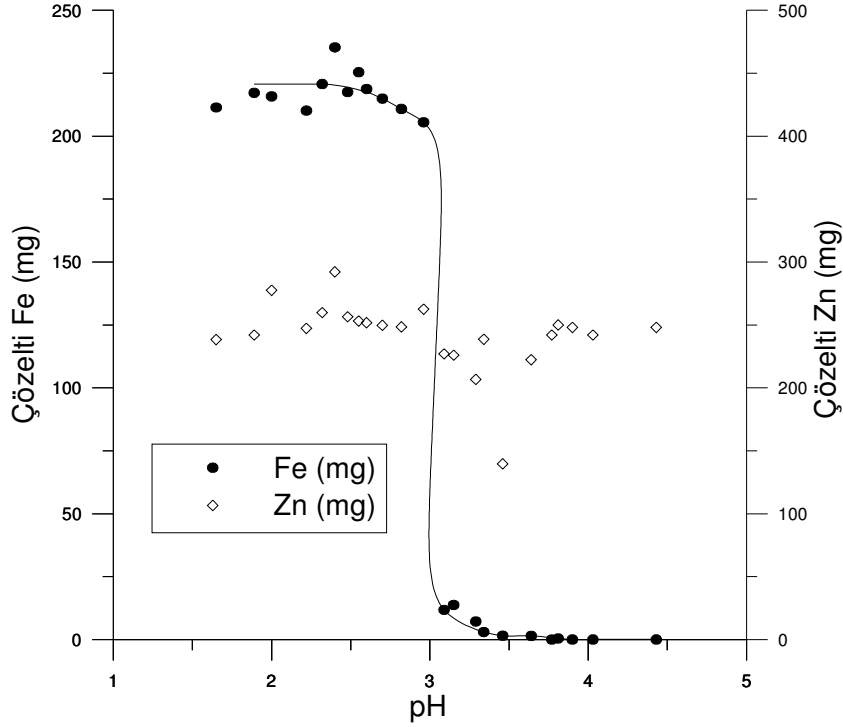
4.4 Liç Çözeltisinden Demir İyonlarının Uzaklaştırılması

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)₃), 60 °C sıcaklıkta ise götit (FeOOH) şeklinde çökmektedir. (Davey ve Scott, 1976; Claassen ve Sandenberg, 2007)

Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri liç çözeltisinden demir iyonlarının uzaklaştırılması pH'a bağlı olarak incelenmiştir. NaOH kullanılarak pH ayarlamak suretiyle çözeltilerde demir iyonlarının çökme durumu araştırılmıştır. Demir çöktürme işlemi sırasında çözeltilerdeki çinkonun da çökme durumu araştırılmıştır. pH'a bağlı olarak Fe ve Zn çökme değerleri Çizelge 4.4 ve Şekil 4.9'de verilmiştir. Demir iyonlarının çökmesi incelendiğinde pH 3.5-4'den sonra demir iyonlarının tamamen çökeceği ve çözeltilerden uzaklaştırılabileceği ve selektif çinko yüklemesinin yapılabileceği görülmektedir.

Çizelge 4.4 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak demir ve çinko iyonlarının çökmesi
Koşullar: (çözelti = 20 ml, Fe = 224.80 mg/20 ml, Zn = 227.50 mg/20 ml, sıcaklık = 25 °C)

pH	Çözelti (mg)		Çöken (mg)		Çöken (%)	
	Fe	Zn	Fe	Zn	Fe	Zn
1.65	211.40	238.43	13.40	39.07	5.96	14.08
1.89	217.25	241.98	7.55	35.52	3.36	12.80
2.00	215.82	277.52	9.28	-	4.13	-
2.22	210.16	247.25	4.64	30.25	2.06	10.90
2.32	220.70	259.80	4.10	17.70	1.82	0.64
2.40	235.31	292.13	-	-	-	-
2.48	217.56	256.50	7.24	21.00	3.22	7.57
2.55	225.41	253.11	-	24.39	-	8.79
2.60	218.74	251.72	6.06	25.78	2.70	9.29
2.70	214.97	249.76	9.83	27.74	4.37	9.99
2.82	210.82	248.40	13.98	29.10	6.22	10.49
2.96	205.54	262.57	19.26	14.93	8.57	5.35
3.09	11.79	227.00	213.01	50.50	94.76	18.20
3.15	13.76	226.00	211.04	51.50	93.88	18.56
3.29	7.20	206.75	217.60	70.75	96.80	25.50
3.34	3.00	238.70	221.80	38.80	98.67	13.98
3.46	1.55	139.70	223.25	138.80	99.31	-
3.64	1.47	222.36	223.33	55.10	99.35	19.86
3.77	0.01	242.00	224.79	29.50	99.99	12.79
3.81	0.47	250.00	224.33	27.50	99.79	9.91
3.90	0.02	248.00	224.78	29.50	99.99	10.63
4.03	0.02	242.00	224.78	35.50	99.99	12.79
4.43	0.02	248.00	224.78	29.50	99.99	10.63
Ana	224.80	277.50				



Şekil 4.9 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi

4.5 Liç Çözeltilerinden Demir İyonlarını Uzaklaştırarak Çözelti Üretimi

Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevherinden, optimum koşullarda üretilen liç çözeltisinden demir çöktürme deneyleri sonucu solvent ekstraksiyon deneyleri için çözelti üretimi gerçekleştirilmiştir. Demir çöktürme deney koşulları Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri demir çöktürme koşulları

Demir Çöktürme	Sıcaklık (°C)	Liç Çözeltisi (ml)	Süre (dakika)	5 M NaOH (ml)	%35 H ₂ O ₂ , (ml)	Fe Çöktürme Sonu pH
1. aşama	25	7000	120	493	-	3.95
2. aşama**	25	7200	120	24	800	3.78*

* Çöktürme işlemi sonucu 3.78 olan pH, olası çökelmeleri önlemek için H₂SO₄ ilave edilerek 2.19'a düşürülmüştür.

** 2. aşamada demir çökeleşimini kolay ayırmak için çözeltiliye 2'şer damla %0.5 U-1835 ve A-120 flokülantları ilave edilmiştir.

Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevher numunesinden 2 aşama demir çöktürme sonucu elde edilen çözeltideki elementlerin analizi Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri demir çöktürme sonrası çözelti element içerikleri

Elementler	Miktar, (mg/l)
Zn	14300
Fe	0.80
Cu	42.00
Mn	285.00
Cd	100.00
Ni	87.00
As	0.814
Al	94.00
Ca	223.00

4.6 Liç çözeltilisinden elementlerin organik faza yüklenmesi ve sıyırılması

Üretilen liç depo çözeltilisinden yapılan deneylerde önce Cyanex-272 organiğine hem çinko yükleme koşulları hemde çinkonun organiğe yüklendiği koşullarda diğer metallerin davranışları incelenmiştir. Daha sonra yüklenen organikten metallerin sıyırılma çalışmaları yapılmıştır.

4.6.1 Yükleme aşamalarının belirlenmesi

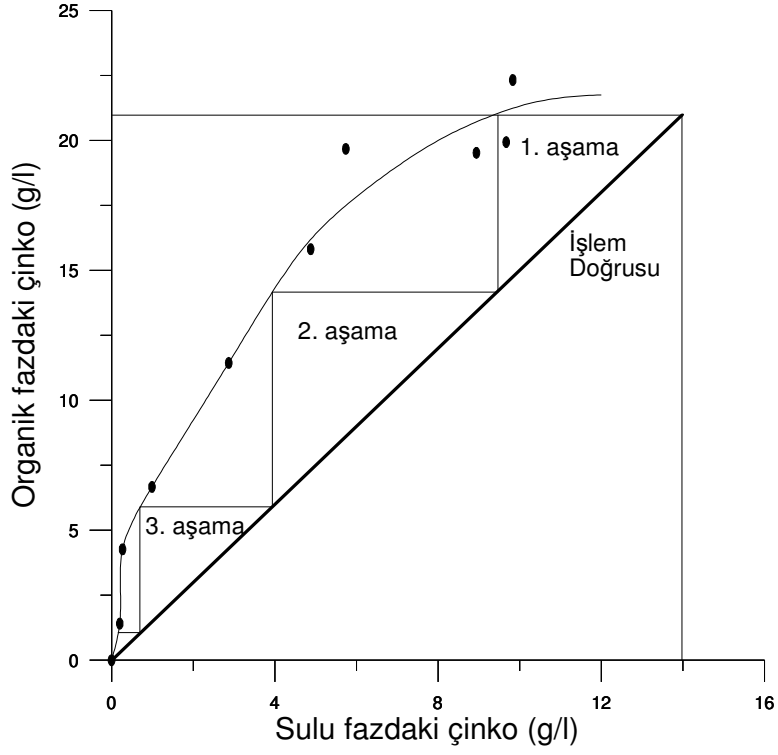
Organik faz hacmi sabit tutularak çözelti hacminin belirli oranlarda arttırıldığı koşullarda organik fazda ve sulu fazda çinko ve diğer elementlerin derişimleri g/l olarak Çizelge 4.7'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, çözeltideki toplam çinko miktarı arttıkça, yükleme işlemi sonunda organik faza yüklenen çinko miktarının da artmakta olduğunu ortaya koymaktadır. Örneğin; 1/10 S/O oranında yüklenen çinko miktarı 1.41 g/l, 1/2 S/O oranında 6.67 g/l, 1/1 S/O oranında 11.44 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.

Çizelge 4.7 Cyanex-272'ye Zn ve diğer elementlerin yüklemesi: yükleme kapasitesi ve yükleme adımının belirlenmesi
(Sulu Faz: 14300 mg/l Zn, 0.80 mg/l Fe, 42.00 mg/l Cu, 285.00 mg/l Mn, 100.00 mg/l Cd, 87.00 mg/l Ni, 0.814 mg/l As, 94.00 mg/l Al, 223.00 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)

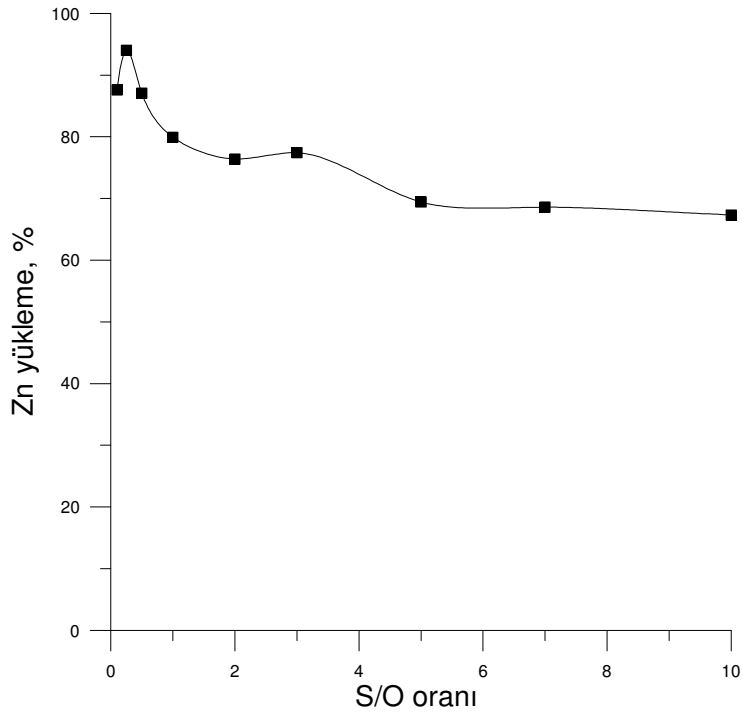
Element	(S/O)	1/10	¼	½	1/1	2/1	3/1	5/1	7/1	10/1
Zn (g/l)	O Faz	1.41	4.27	6.67	11.44	15.82	19.68	22.33	19.53	19.94
	S Faz	0.20	0.27	0.99	2.87	4.88	5.74	9.83	8.94	9.67
Fe (mg/l)	O Faz	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S Faz	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn (mg/l)	O Faz	7.30	61.16	40.50	62.00	128.90	194.96	383.00	461.20	609.48
	S Faz	212.00	40.16	204.00	239.70	220.55	220.02	208.32	217.06	224.64
Cu (mg/l)	O Faz	0.25	1.60	1.70	-	1.76	-	9.74	6.04	-
	S Faz	39.50	35.60	38.60	44.89	41.12	42.15	40.05	41.13	42.25
Cd (mg/l)	O Faz	6.00	16.00	30.65	53.88	82.19	143.83	351.19	411.36	575.14
	S Faz	40.00	36.00	38.70	46.12	58.91	52.06	29.76	59.22	42.49
Ni (mg/l)	O Faz	0.10	2.05	3.50	3.60	15.20	23.08	63.00	52.04	43.56
	S Faz	86.00	78.80	80.00	83.40	79.45	79.31	74.40	79.27	82.64
Al (mg/l)	O Faz	-	-	-	20.40	65.20	24.40	-	20.40	-
	S Faz	-	17.60	64.00	73.60	61.40	85.87	119.04	91.09	122.22

Şekil 4.10'da demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisinden Cyanex-272'ye çinko yüklemesinde McCabe-Thiele diyagramı verilmiştir. Diyagramdan 14300 mg/l çinko içeren Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri liç çözeltisinden, 3 aşama yükleme sonucu çinkonun tamamen organik faza yüklenebileceği görülmektedir.

S/O oranına bağlı olarak çinkonun % yükleme eğrisi Şekil 4.11'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 ulaşılabilirliği görülmektedir.



Şekil 4.10 Cyanex-272 ile çinko yükleme: Mc Cabe-Thiele diyagramı

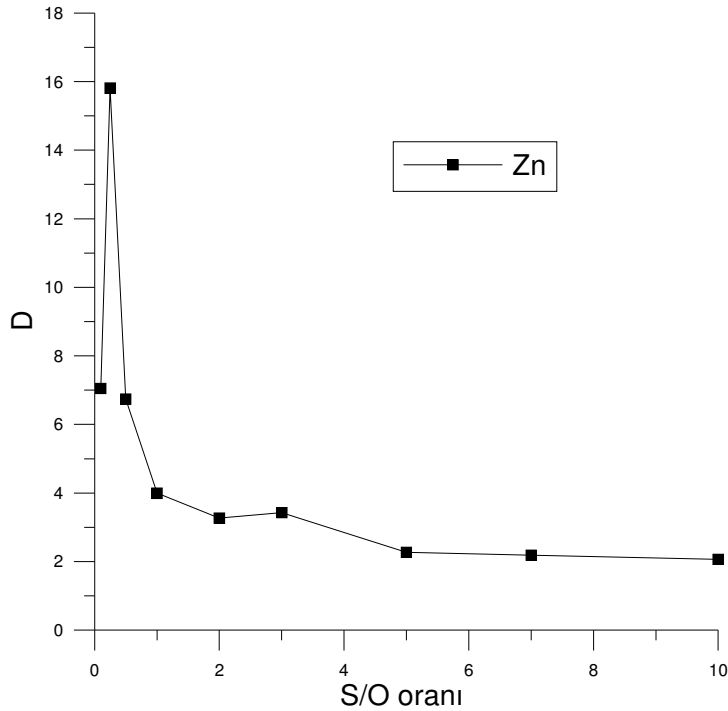


Şekil 4.11 S/O oranının değişimiyle çinkonun % yükleme değişimi

Çizelge 4.9'da S/O'nun değişimi ile metallerin dağılım katsayıları verilmiştir. S/O oranına bağlı olarak çinkonun dağılım katsayıları değişim eğrisi Şekil 4.12'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.

Çizelge 4.9 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	7.05	-	0.03	0.01	0.15	0.01	-
¼	15.81	-	1.52	0.05	0.44	0.03	-
½	6.74	-	0.20	0.04	0.79	0.04	-
1/1	3.99	-	0.26	-	1.17	0.04	0.28
2/1	3.24	-	0.58	0.04	1.40	0.19	1.06
3/1	3.43	-	0.89	-	2.76	0.29	0.28
5/1	2.27	-	1.84	0.24	11.80	0.85	-
7/1	2.18	-	2.13	0.15	6.95	0.66	0.22
10/1	2.06	-	2.71	-	13.54	0.53	-



Şekil 4.12 S/O oranının artışıyla D_{Zn} değişimi

Çizelge 4.10'da ise S/O'nun değişimi ile ayırma katsayısındaki 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. Çizelge 4.10 incelendiğinde S/O oranının arttığında ayırma faktörünün azaldığı görülmektedir. Yüksek S/O oranlarında yapılacak yükleme işlemlerinde temiz organik elde etmenin mümkün olamayacağı görülmektedir.

Çizelge 4.10 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	-	235.00	705.00	47.00	705.00	-
¼	-	10.40	316.20	35.93	527.00	-
½	-	33.70	168.50	8.53	168.50	-
1/1	-	15.35	-	3.41	99.75	14.25
2/1	-	5.59	81.00	2.31	17.05	3.06
3/1	-	3.85	-	1.24	11.83	12.25
5/1	-	1.23	9.46	0.19	2.67	-
7/1	-	1.02	14.53	0.31	3.30	9.91
10/1	-	0.76	-	0.15	3.89	-

4.6.2 Sıyırılma aşamalarının belirlenmesi

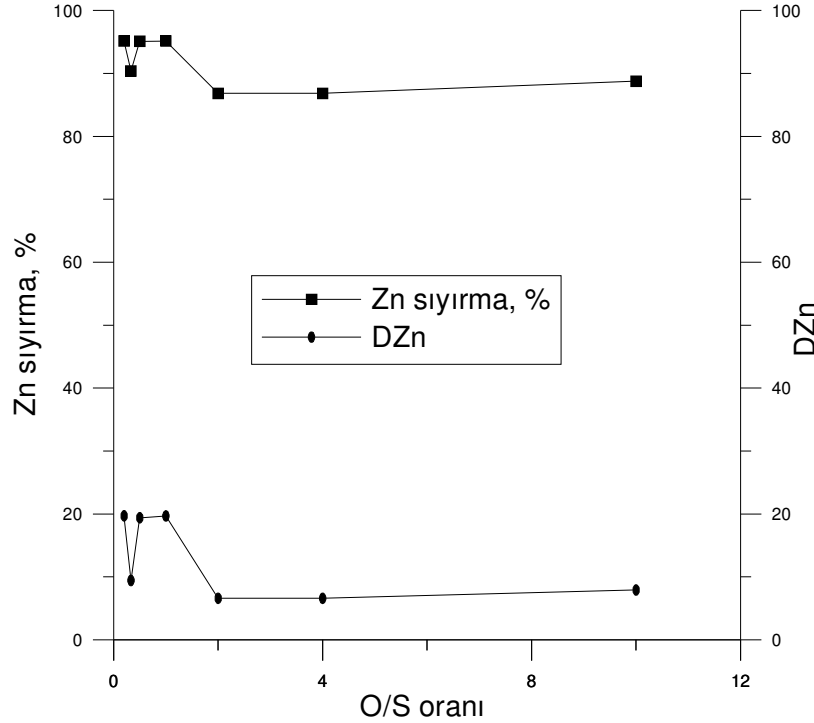
Demiri uzaklaştırılmış Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevherinin kademeli yüklemesi sonucu elde edilen çinko yüklü Cyanex-272 organiği sıyırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Sıyırma çözeltilisi olarak 180 g/l H₂SO₄ kullanılmıştır. Bu işlemlerde sulu faz sabit tutulmuş organik faz oranı artırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre; 1/5 O/S oranında sıyırılan çinko miktarı 2.56 g/l, 1/2 O/S oranında sıyırılan çinko miktarı 6.40 g/l, 1/1 O/S oranında ise sıyırılan çinko miktarı 12.79 g/l'ye ulaşmaktadır.

Niğde düşük tenörlü 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. Sıyırmada ihtiyaç duyulabilecek adım sayısı Mc Cabe-Thiele diyagramı ile belirlenememiş olsa da 2 kademe sıyırmanın yeterli olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.11 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri yüklü Cyanex-272'dan elementlerin sıyırılması
(Sulu Faz: Sıyırma çözeltisi 180 g/l H₂SO₄, Hacim = 25 ml
Organik Faz: 1.14 M/l (%40'lık DEHPA), 13450 mg/l Zn, 94 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	0.13	0.43	0.33	0.65	3.54	7.08	15.10
	S Faz	2.56	4.05	6.40	12.79	23.34	46.68	119.40
Al (mg/l)	O Faz	-	-	-	-	-	-	-
	S Faz	18.80	31.33	47.00	94.00	188.00	376.00	940.00

O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi Şekil 4.13'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre O/S oranı arttıkça sıyırma verimi ve dağılım katsayısının azaldığı görülmektedir. Buna göre, Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri için O/S = 1 olduğunda 2 kademe sıyırma ile sonuca ulaşılabileceği görülmektedir.



Şekil 4.13 O/S oranına bağlı olarak çinkonun % sıyırma ve dağılım katsayıları değişimi

4.6.3 Kademeli olarak Cyanex-272 ile çinko yüklenmesi

Demiri uzaklaştırılmış Niğde düşük tenörlü 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 Çizelge 4.12'de verilmiştir. Sonuçlar, 3 kademe yükleme sonunda çözüldü çinkonun tamamına yakın miktarının organiğe yüklendiğini ve bu yükleme sırasında alüminyumun da 2. kademe sonunda tamamen organiğe yüklendiğini göstermektedir.

Uygulanan yükleme koşullarında başlangıçta 14.30 g/l olan çinko derişimi, 3 aşama yükleme sonunda 0.010 g/l'ye düşmektedir. 1. kademe sonunda organik fazdaki çinko derişimi ise 12.109 g/l'ye ulaşmaktadır. Bu sonuç Mc Cabe-Thiele diyagramında seçtiğimiz değer ile de uyumludur.

Çizelge 4.12 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri Cyanex-272'ye elementlerin kademeli yüklenmesi
(Organik faz: 1.14 M/l Cyanex-272, Vorganik = 1 00 ml
Sulu faz: Vsulu faz = 100 ml; 14300 mg/l Zn, 94 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	2.55	12.109	2.191	0.093	0.001
2	2.63	2.115	0.076	0.001	-
3	2.67	0.066	0.010	-	-
4	2.55	0.007	0.003	-	-
5	2.63	0.002	0.001	-	-

4.6.4 Kademeli sıyırılması

Demiri uzaklaştırılmış Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevherinin kademeli yüklemesi sonucu elde edilen çinko yüklü Cyanex-272'den H₂SO₄ ile kademeli sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Yüklü Cyanex-272'ye her kademedede H₂SO₄ ile sıyırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen kademeli sıyırma sonuçları Çizelge 4.13'de verilmiştir. 13.148 g/l çinko içeren Cyanex-272'den 180 g/l H₂SO₄ ile 1. kademe sonunda çinkonun 12.32 g/l'si sıyırılarak çözeltiliye alınmış organik fazda ise 0.828 g/l çinko kalmıştır. 2. kademe sonunda ise organikten sıyırılan toplam çinko miktarı 12.57 g/l'ye ulaşmış ve organikte 0.578 g/l çinko kalmıştır. Sonuçlar, 2 kademe sıyırma sonunda organikten çinkonun tamamına yakın miktarının sıyırılabilirdiğini ve aynı şekilde alüminyumun da 2. kademe sonunda tamamen sıyırılabilirdiğini göstermektedir.

Çizelge 4.13 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri yüklü Cyanex-272'nin kademeli sıyırılması
(Sıyırma çözeltisi: H₂SO₄ 180 g/l, Vçözelti = 50 ml
Yüklü organik: 1.14 M/l (%40'lık Cyanex-272), Vorganik = 50 ml, 13308 mg/l Zn, 94 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	12.320	0.828	0.040	0.054
2	0.250	0.578	0.054	-
3	0.009	0.569	-	-
4	0.003	0.566	-	-

4.7 Liç Çözeltisinden Alüminyum, Mangan, Bakır, Kadmiyum ve Nikel Elementlerinin Organik Faza Yüklenmesi

Liç çözeltisinde çinko ile beraber bulunan önemli metallerin alüminyum, mangan, kadmiyum ve nikel'in Cyanex-272 ile yüklenmesi araştırılmıştır. Bu kapsamda, çinko ile liç çözeltisinde bulunan kıymetli elementler ekstraksiyon işlemi uygulamak suretiyle organik faza yüklenebilirlikleri incelenmiştir. Elementlerin hangi organiklerle yükleme çalışmalarının yapılacağı ekstraksiyon izotermi göz önünde bulundurularak ve ilerde yapılacak akım şemaları çalışmaları göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

4.7.1 Çinkonun Cyanex-272'ye yüklenmesi

Cyanex-272 ile çinko yükleme sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir. Çinko elementi pH 2.60'da 1 aşamada %85.74 oranında organik faza geçiş yaptığı görülmektedir. 3 aşama sonunda sulu fazda 1.80 mg/l çinko kaldığı Çizelge 4.14'de görülmektedir. Çinko elementinin yanında çok azda olsa alüminyum, mangan ve kadmiyumun organik faza geçtiği görülmektedir.

Çizelge 4.14 Cyanex-272'ye çinko yükleme

Sulu faz : Fe' si uzaklaştırılmış çözelti $V_{\text{sulu faz}} = 100$ ml

Organik faz : 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex-272 $V_{\text{organik}} = 100$ ml

Yükleme süresi : 20 dakika, başlangıç pH = 2.10

Kademe	Sulu Faz					
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)
1. Girdi	14300.00	94.00	285.00	42.00	100.00	87.00
1.aşama kalan	2180.80	81.20	239.00	42.00	72.00	87.00
2.aşama kalan	121.10	44.40	236.40	38.90	70.60	87.00
3.aşama kalan	1.80	4.20	168.50	31.30	58.40	51.70

4.7.2 Alüminyumun Cyanex-272'ye yüklenmesi

Cyanex-272 ile kademeli alüminyum yükleme sonuçları Çizelge 4.15'de verilmiştir. Alüminyum organiğe yüklenmesi pH 3.10'da gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 4.20 mg/L olan bakır derişimi, 1 aşama yükleme sonunda hepsinin yüklendiği gözlenmektedir. Sonuç olarak 1 kademe yüklemenin yeterli olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.15 Cyanex 272'ye alüminyum yükleme

Sulu faz : Fe ve Zn'si uzaklaştırılmış çözelti $V_{\text{sulu faz}} = 100$ ml

Organik faz : 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex-272 $V_{\text{organik}} = 100$ ml

Yükleme süresi : 20 dakika

Kademe	Sulu Faz					
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)
Girdi	1.80	4.20	168.50	31.30	58.40	51.70
1.aşama kalan	-	-	55.80	6.70	27.80	41.20

4.7.3 Manganın Cyanex-272'ye yüklenmesi

Cyanex-272 ile mangan ekstraksiyonu sonuçları Çizelge 4.16'da verilmiştir. Manganın organiğe yüklenmesi pH 3.80'de olmaktadır. Başlangıçta 55.80 mg/L olan mangan derişimi, 1 aşama yükleme sonunda 7.60 mg/L' ye düşmektedir.

Çizelge 4.16 Cyanex-272'ye mangan yükleme

Sulu faz : Fe, Zn ve Al'si uzaklaştırılmış çözeltili $V_{\text{sulu faz}} = 100$ ml

Organik faz : 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex-272 $V_{\text{organik}} = 100$ ml

Yükleme süresi : 20 dakika

Kademe	Sulu Faz					
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)
Girdi	-	-	55.80	6.70	27.80	41.20
1.aşama kalan	-	-	7.60	-	9.40	28.30

4.7.4 Bakırın Cyanex-272'ye yüklenmesi

Cyanex-272 ile bakır ekstraksiyonu sonuçları Çizelge 4.17'de verilmiştir. Bakırın organiğe yüklenmesi pH 4.00'de olmaktadır. Diğer alüminyum, mangan ve bakır yükleme aşamalarında bakır elementinin miktarı az olmasından ve bu aşamalarda da azda olsa organiğe geçiş yaptığından dolayı bu aşama öncesi organiğe geçiş yapmış ve tespit edilememiştir.

Çizelge 4.17 Cyanex-272'ye bakır yükleme

Sulu faz : Fe, Zn, Al ve Mn'si uzaklaştırılmış çözeltili $V_{\text{sulu faz}} = 100$ ml

Organik faz : 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex-272 $V_{\text{organik}} = 100$ ml

Yükleme süresi : 20 dakika

Kademe	Sulu Faz					
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)
Girdi	-	-	7.60	-	9.40	28.30
1.aşama kalan	-	-	-	-	0.90	21.70

4.7.5. Kadmiyumun Cyanex-272'ye yüklenmesi

Cyanex-272 kadmiyum yükleme sonuçları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Kadmiyumun organiğe yüklenmesi için ortam pH'ının 5.60 olması gerekmektedir. Bakır elementinin yüklenmesinde belirtildiği üzere aşamaların birbirini takip etmesinden ve liç çözeltilisindeki kadmiyum elementinin az miktarda olması, organiğe kadmiyum yüklenmesi çok az miktarda gözlenmiştir.

Çizelge 4.18 Cyanex-272'ye kadmiyum yükleme

Sulu faz : Fe, Zn, Al, Mn ve Cu' su uzaklaştırılmış çözeltili $V_{\text{sulu faz}} = 100$ ml

Organik faz : 1.14 mol/l (%40'lık) Cyanex-272 $V_{\text{organik}} = 100$ ml

Yükleme süresi : 20 dakika

Kademe	Sulu Faz					
	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	Mn (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Ni (mg/l)
Girdi	-	-	-	-	0.90	21.70
1.aşama kalan	-	-	-	-	-	2.80

4.8 Akım Şeması Geliştirme

Tablo 4.6'dan görüldüğü üzere demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisi yüksek oranda çinko içermektedir. Bu çözeltilerin alüminyum, mangan, bakır, kadmiyum ve nikel içeriği oldukça düşüktür.

Söz konusu nedenlerle daha karmaşık çinko, kadmiyum, bakır, nikel, kobalt çözeltileri üzerinde genel bir akım şeması geliştirme araştırmaları yapılmış ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.8.1 Önerilen akım şeması

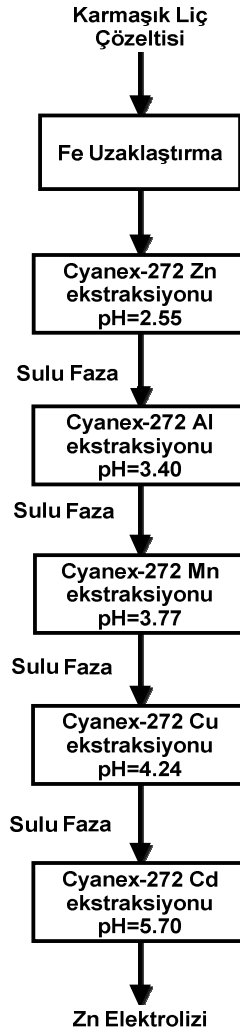
Liç çözeltisinde bulunan elementlerin selektif olarak organiklere yüklenebilmesi için Şekil 4.13'de verilen akım şeması, bölüm 4.2.1'de verilmiş olan metallerin organiklere yükleme eğrilerinin ışığında geliştirilmiş ve uygulanmış olup sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

Bu akım şemasına göre çinko, alüminyum, mangan, bakır, kadmiyum ve nikel içeren çözeltilerden önce alüminyum Cyanex 272 ile denge pH'ı 3,40 da, daha sonra mangan Cyanex 272 ile denge pH'ı 3,77 de, daha sonra bakır Cyanex 272 ile denge pH'ı 4,24 de ve daha sonra kadmiyum Cyanex 272 ile denge pH'ı 5.70 de yüklenmiştir. Yükleme işlemi sonunda geri kalan çözeltide ise sadece nikel bulunmaktadır.

Çizelge 4.19 Benzer seçilmiş metaller için elektriksel kuvvet eğrisi (Gupta, Mukherjee, 2000)
Metal iyon konsantrasyonu = 1 mol, sıcaklık = 25 °C

Yarı tepkimeler	E° standart oksidasyon potansiyeli (V)	Standart serbest enerji değişimi ($\Delta G^\circ = -n \times 96487 \times 0.239 \times E^\circ \text{ Cal}$)
Al \longrightarrow Al ³⁺ + 3e	+ 1.66	-114.8
Mn \longrightarrow Mn ²⁺ + 2e	+1.19	-54.88
Zn \longrightarrow Zn ²⁺ + 2e	+0.763	-35.19
Fe \longrightarrow Fe ²⁺ + 2e	+0.44	-20.29
Cd \longrightarrow Cd ²⁺ + 2e	+0.403	-
Co \longrightarrow Co ²⁺ + 2e	+0.3	-13.84
Ni \longrightarrow Ni ²⁺ + 2e	+0.25	-11.53
H ₂ \longrightarrow 2H ⁺ + 2e	0	0
Cu \longrightarrow Cu ²⁺ + 2e	-0.337	+15.54

Bu tablodan da görüldüğü üzere Niğde düşük tenörlü liç çözeltisinde yer alan elementlerden mangan ve alüminyumun organikte bulunması daha sonraki elektroliz işlemi için bir sakınca oluşturmadığı görülmektedir. Buna dayanarak bu elementlerin organikteki varlıkları kabul edilebilir. Diğer elementlerden bakır, kadmiyum, nikel ve arseniğin çözeltide çok az miktarda olması ve çinko yükleme sırasında bu elementleri izoterm pH'ları çinko elementinin izoterm pH'sından çok yüksek olması nedeniyle aşağıdaki gibi bir akım şemasının öngörülmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 4.13 Öngörülen akım şeması

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Liç ve solvent ekstraksiyon yöntemi ile Niğde düşük tenörlü cevher numunesinden çinko, alüminyum, mangan kadmiyum, bakır ve nikelin kazanımını kapsayan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1- Niğde düşük tenörlü çinko cevherinden elementlerin sülfürik asitle atmosferik liç koşullarında çözünme verimleri, liç süresi, sıcaklık, katı/sıvı oranı, tane boyutu ve asit derişimine bağı olarak artmaktadır. 80 °C sıcaklığında, 350 rpm karıştırma hızında, 75 g/l H₂SO₄ derişiminde, 1/10 katı/sıvı oranında, 60 dakika süreyle yapılan liç işleminin sonucu çözünme verimleri çinko %89.49, demir %24.58, mangan %8.16, arsenik %41.58, nikel %80 ve alüminyum için %68.16 olmaktadır. Bu belirlenen liç koşullarında elementlerin çözünme verimleri için yeterli görünmektedir. 60 dakikadan sonra yapılacak liç işleminin boyunca çinkonun çözünme veriminde kayda değer bir değışim görülmediğı için bu süre uygun görülmüştür.

2-Liç ortamında kullanılan sülfürik asit miktarı 25 g/L den 125 g/L ye artırıldığında çinko %78.68'den %81.14'e, demir %2.19'dan %6.30'a yükselmektedir. Diğer taraftan, asit tüketiminin liç edilen ton cevher başına 2.48'den 4.06 ton H₂SO₄/ton cevhere yükseldiğı görülmektedir. Toplam çözünen ağırlık miktarı ise %10.04'den %13.49'a yükselmektedir. 125 g/L ve daha yüksek miktarda asit derişimlerinin liç işleminde kullanılması, liç çözeltilerinde jel oluşumuna neden olduğı saplanmıştır. Bu jel oluşumunda üretilecek liç çözeltisinin süzme aşamasına zorluk çıkardığı ve daha fazla yabancı elementleri çözerek liç çözeltisini kirlettiğı için 75 g/l H₂SO₄ derişimi seçilerek bu durumu ortadan kaldırılma amaçlanmıştır.

3-Liç çözeltisiyle yapılan yükleme eğrilerinin belirlenmesi çalışmalarında çinko ve diğer elementlerin organiğe yüklendikleri denge pH'ları belirlenmiştir. Çinkonun Cyanex-272 için pH 2.60'larda, alüminyumun Cyanex-272 için 3.10'larda, manganın Cyanex-272 ile pH 3.80'lerde ve arseniğinde Cyanex-272 ile pH 7.80'den daha yüksek pH'larda yüklenebilirlikleri belirlenmiştir. Yükleme eğrilerinin belirlenmesi çalışmaları sonucunda liç çözeltilerinden çinko ve diğer kıymetli metallerin kazanımı için ilk önce demirin çözeltiden uzaklaştırılması gerektiğı ortaya konmuştur.

4- Demirin liç çözeltilerinden uzaklaştırılmasında en yaygın yöntem, uygun pH'larda demir iyonlarının hidroksitler oluşturmak suretiyle çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Yapılan çalışmalarda liç çözeltisi pH'sı NaOH kullanarak ortam pH'sı 3.95'e yükseltilmiştir. NaOH kullanarak yapılan çalışmada başlangıçta 4580 mg/l olan demir 0.80 mg/L'ye düşürülebileceğı ortaya konmuştur.

5- Çinko yüklemesi için 1.14 molarlık Cyanex-272 yüksek verimle kullanılmıştır. Demiri uzaklaştırılmış liç çözeltisinden Cyanex-272 ile yapılan çinko yükleme çalışmalarında

sıvı/organik faz oranının artışıyla çinko yüklenmesinin giderek düştüğü bunun yanında diğer metallerin organiğe yüklendiği gözlenmiştir. Seçimli olarak yapılacak bir yükleme işleminin düşük sıvı/organik faz oranlarında yapılabileceği belirlenmiştir.

6-Yapılan kademeli yükleme ve sıyırma çalışmaları ile çinkonun kaç adımda organiğe yükleneceği ve kaç adımda sıyırılacağı ortaya konmuştur. Cyanex-272 ile kademeli yükleme çalışmalarında başlangıçta 14.30 g/L olan çinko derişimi 5 aşama yükleme işleminden sonra 0.002 mg/L'ye düşmüştür. Ancak bu yükleme aşamasının 3 kademe olması yeterli olacağı belirlenmiştir. Sıyırma çalışmalarında ise yapılan deneylerden elde edilen bilgiler ışığında 2 aşama sıyırma işleminin yeterli olacağı öngörülmüştür.

7- Son yapılan akım şeması geliştirme çalışmasında liç çözeltisinin kendisi kullanılarak birer kademelik birbirini devam eden deneyler şeklinde yükleme pH'ları ayarlanarak ortam sırasıyla alüminyum, mangan, bakır, kadmiyum ve son olarak organiğin içinde nikel elementi kalacağı görülmüş; bu verilere uygun akım şeması geliştirilmiştir.

8- Şekil 4.13'de öngörülen akım şemasına ek olarak, içinde eser miktarda da olsa bulunan metalleri ve yükleme-sıyırma aşamalarındaki çinko kaybını azaltmaya yönelik olarak scrubbing işlemi önerilebilir. Çünkü daha önceki çalışmalarda da görüldüğü üzere bu işlem, hem metal kazanma verimine hem de seçimli kazanıma yarar sağladığı bilinmektedir. Bu bilinen anektodları dikkate alarak uygulanan scrubbing deneylerinden sonra çıkacak sonuçların neler olacağını görmek adına bu liç çözeltisi için srubbing işlemi düşünülebilir.

9- Bütün bu çalışmalar sonucunda, elementlerin safsızlıklarından ayrılması gerçekleştirilmiştir. Organiğe yüklenen safsızlıkların uzaklaştırılması için uygulanan işlemler sonucunda elektroliz için uygun çözeltilerin elde edilebileceği ortaya konmuştur. Demir çöktürme sırasında ve alüminyum yüklemesinde bir miktar çinko kaybı yaşansa da, diğer yükleme kademelerinde kayda değer sonuçlar elde edilmiş ve elektroliz işlemi için gerekli olan ürün oluşturulmuştur.

KAYNAKLAR

- Akdağ, M. (1992). 'Hidrometalurji', Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Yayınları, No 88, İzmir.
- Atak, S. (1982). Flotasyon İlkeleri Uygulaması, İ.T.Ü., Ofset Baskı Atölyesi, Gümüşsuyu – İstanbul.
- Aytaç Y. (2006). Oksit – Sülfür karışımli Pb – Zn cevherinin flotasyon artıklarından hidrometalurjik yöntemlerle çinko kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Billy S.K., Chan, R.H., Mozley, G.S. ve Childs, C., (1994). 'Multi-Gravity Separator', M.M.O. Madencilik Dergisi, sayı 18 Çeviren:Yüce, A.E., İ.T.Ü.,İstanbul, pg 24-28.
- Canbazoğlu M., Kul M. (2007). 'Çinko Solvent Ekstraksiyonu ve Endüstriyel Uygulamaları'.
- Claassen J.O., Sandenbergh, 'influence of Temperature and pH on the Quality of Metastable Iron Phases Produced in Zinc-Rich Solutions', Hydrometallurgy 86, sayfa 178-190, 2007.
- Çokgör O.; 'Seperation of Copper and Cobalt From Pyrite Leach Solution By Solvent Extraction'; Fen Bilimleri Enstitüsü ODTÜ; Doktora Tezi; 1991.
- Davey P.T., Scott T.R.; 'Removal of Iron From Leach Liquours by the Goethite Process', Hydrometallurgy 2, sayfa 25-33, 1976.
- Filipou, D. (2004). 'İnnovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc', Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Sayı 25, Sayfa 205 – 252.
- Gupta, C. K., Mukherjee, T. K. (2000). Hydrometallurgy in Extraction Processes, Volume 2, India.
- Güresin N., Topkaya Y., (1994) "Çinko Üretim Yöntemleri", Metalurji Dergisi, Sayı 93, Sayfa 25 – 40, Aralık 1994.
- Habashi, F. (1993). 'A Textbook of Hydrometallurgy', Department of Mining & Metallurgie Laval University, Quebec City, Canada.
- Habashi, F., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 3. Wiley VCH, Heidelberg.
- İpekoğlu, B. (1999). 'Üretim Metalurjisi Ders Notları', İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Jha, M. K., Kumar, V., Singh, R. J. (2000). Review of hydrometallurgical recovery zinc from industrial wastes, Resources Conservation and Recycling, 33.
- Orhan, G., (2005). 'Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium' Hydrometallurgy, 78, 236-245.
- Orhan, G., Gürmen, S., Güven, A., Arslan, C., (2005). 'Hydrometallurgical Treatment of Electric Arc Furnace (EAF) Dust', 12th International Metallurgical-Materials Congress, Abstract Book, Sept 28-Oct 2, İstanbul, Turkey, page 293.
- Özel İhtisas Komisyonu, (2001). Madencilik (Metal Madenler; Kurşun-Çinko-Kadmiyum), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı.
- Ritcey, G.M. (1979). 'Solvent Extraction; Part 1, Part 2, Part3', Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam – Oxford – New York. Ursavaş C. (2008)., Çinko Klinkerinden Metallerin Çözeltiye Alınması ve Çözeltiden Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Sümer, P., (2009)., Düşük Konsantrasyonlu Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemiyle Rodyum, Altın ve Gümüş Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Gürol UYSAL
Doğum Yeri ve Tarihi	İZMİR, 08/10/1984
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Yeni mah. 530 sokak Damla Apt. Kat 5 Daire 9 No 23 İZMİR/Aliağa
E-posta Adresi	karpov_35@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Bergama Lisesi, 2002
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2009
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2011

EKLER

EK I. Asit liçi deney sonuçları

Çizelge 1 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Karıştırma hızının etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 60 °C, süre = 120 dak., K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H₂SO₄ = 75 g/l, d₈₀ = -82 µm)

Karıştırma Hızı (rpm)	Çözünen				Asit Tüketimi		
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Fe (%)	Zn / Fe (M/M)	Miktar (g)	tonH ₂ SO ₄ / Çözünen (g/g)	ton Zn (M/M)
150	16.25	83.63	12.82	2.23	18.29	5.18	6.73
250	19.24	85.36	12.81	2.27	16.81	4.66	6.05
300	19.30	85.66	14.58	1.99	16.73	4.63	5.83
350	18.40	85.21	15.85	1.84	15.21	4.23	5.48
400	19.68	85.54	14.24	2.05	16.00	4.43	5.74
500	19.45	85.68	16.37	1.79	16.64	4.60	5.96

Çizelge 2 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Liç süresinin etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, H₂SO₄ = 75 g/l, d₈₀ = -82 µm)

Liç Süresi (dakika)	Çözünen				Asit Tüketimi		
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Fe (%)	Zn / Fe (M/M)	Miktar (g)	tonH ₂ SO ₄ / Çözünen (g/g)	ton Zn (M/M)
5*		69.15			6.37	2.26	2.93
15*		69.50			6.88	2.31	2.99
30	12.70	79.52	0.49	54.66	10.94	3.26	4.22
60	14.46	81.45	1.89	14.74	11.20	3.26	4.23
120	13.99	81.56	4.00	6.95	11.52	3.35	4.33
480	13.96	82.14	10.73	2.63	14.79	4.27	5.53

*: 5 ve 15 dakika liç sırasında alınan çözülden AAS ile belirlenmiştir.

Çizelge 3 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: H₂SO₄ derişiminin etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 40 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, cevher miktarı = 50 g, d₈₀ = -82 µm)

Asit Derişimi (g/l)	Çözünen				Asit Tüketimi		
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Fe (%)	Zn / Fe (M/M)	Miktar (g)	tonH ₂ SO ₄ / Çözünen (g/g)	ton Zn (M/M)
25	10.04	78.68	2.19	12.26	8.24	2.48	3.19
40	11.62	79.27	2.55	10.62	9.94	2.97	3.83
55	12.53	79.99	1.72	15.70	8.50	2.52	3.25
75	14.46	81.45	1.89	14.74	11.20	3.26	4.21
100	12.78	80.26	4.10	6.69	13.20	3.90	5.05
125	13.49	81.14	6.30	4.41	13.94	4.06	5.26

Çizelge 4 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Liç sıcaklığının etkisi

Koşullar: (süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H₂SO₄ = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d₈₀ = -82 µm)

Liç Sıcaklığı (°C)	Çözünen				Asit Tüketimi		
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Fe (%)	Zn / Fe (M/M)	Miktar (g)	tonH ₂ SO ₄ / Çözünen ton Zn	
						(g/g)	(M/M)
25	4.22	76.85	2.00	13.14	8.35	2.58	3.33
40	11.62	81.45	1.89	14.74	11.20	3.26	4.21
50	12.78	79.64	5.38	5.06	11.35	3.38	4.38
60	15.20	82.72	10.32	2.74	12.65	3.62	6.52
70	20.92	85.75	21.32	1.33	13.11	3.72	4.84
80	24.68	87.95	29.96	1.00	13.46	3.63	4.71
90	23.56	87.86	26.69	1.12	15.57	4.19	5.42

Çizelge 5 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Tane boyutunun etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 80 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H₂SO₄ = 75 g/l, cevher miktarı = 50 g, d₈₀ = -82 µm)

Öğütme Süresi (dakika)	% 80'in Geçtiği Tane Boyutu (µm)	Çözünen				Asit Tüketimi		
		Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Fe (%)	Miktar (g)	tonH ₂ SO ₄ / Çözünen ton Zn		
						(g/g)	(M/M)	
0*	1010	19.38	85.58	25.70	17.45	4.83	6.24	
8	104	27.52	88.15	23.51	11.28	3.19	4.13	
13	85	24.68	87.95	29.96	13.46	3.63	4.70	
20	60	26.50	88.68	25.83	15.78	4.22	5.47	
30	49	23.52	88.49	24.58	17.53	4.70	6.09	

(*) -2.8 mm'ye kırılmış cevher

Çizelge 6 Niğde düşük tenörlü oksitli çinko cevheri H₂SO₄ liçi: Katı/sıvı oranının etkisi

Koşullar: (sıcaklık = 80 °C, süre = 60 dak., karıştırma hızı = 350 rpm, K/S = 1/10, H₂SO₄ = 75 g/l, d₈₀ = -60 µm)

Katı/Sıvı Oranı	Çözünen				Asit Tüketimi		
	Toplam Ağırlık (%)	Zn (%)	Fe (%)	Zn / Fe (M/M)	Miktar (g)	tonH ₂ SO ₄ / Çözünen ton Zn	
						(g/g)	(M/M)
1 / 4	12.75	83.36	5.94	4.77	26.19	2.98	3.86
1 / 5	15.21	84.24	14.43	1.98	23.87	3.36	4.36
1 / 7.5	19.52	86.25	22.14	1.32	17.10	3.56	4.61
1 / 10	23.52	88.49	24.58	1.22	17.53	4.70	6.09

EK II. Solvent ekstraksiyon deney sonuçları

1. Mangan Yükleme Sonuçları

Çizelge1. DEHPA'ya Mn yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 ml (0.0091 M Metalik Mn, pH: 3.65)

Organik: 25 ml (0.15 M/lık DEHPA); Yükleme süresi: 20 dakika

Deney No	Yükleme Sonrası pH	Çözelti (mg/l)	Organik (mg/l)	Ekstraksiyon (%)
HMn5	1.06	458.00	32.00	6.53
HMn3	1.32	456.00	34.00	6.94
HMn2	1.94	443.00	47.00	9.59
HMn14	2.04	430.00	60.00	12.24
HMn16	2.10	396.00	94.00	19.18
HMn15	2.54	265.97	224.03	45.72
HMn18	2.81	91.00	399.00	81.43
HMn6	2.92	54.00	436.00	88.98
HMn17	3.11	23.00	467.00	95.31
HMn11	3.50	-	490.00	100.00
HMn10	4.54	-	490.00	100.00
HMn7	5.00	-	490.00	100.00
HMn9	5.11	-	490.00	100.00
HMn8	6.06	-	490.00	100.00

Çizelge 2. CYANEX-272'ye Mn yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 ml (0.0091 M Metalik Mn, pH: 3.40)

Organik: 25 ml (0.15 M/lık CYANEX-272); Yükleme süresi: 20 dakika

Deney No	Yükleme Sonrası pH	Çözelti (mg/l)	Organik (mg/l)	Ekstraksiyon (%)
DMn2	0.88	454.00	36.00	7.35
DMn3	1.15	448.00	42.00	8.57
DMn4	1.60	470.00	43.61	8.90
DMn12	2.10	441.00	49.00	10.00
DMn1	2.79	430.00	60.00	12.24
DMn8	3.31	416.00	74.00	15.10
DMn11	3.45	412.00	78.00	15.92
DMn16	3.70	385.50	104.50	34.00
DMn7	4.09	212.00	278.00	56.73
DMn9	4.12	120.00	370.00	75.51
DMn13	4.22	100.00	390.00	79.59
DMn15	4.50	92.00	398.00	94.00
DMn6	4.95	-	490.00	100.00
DMn14	7.00	-	490.00	100.00
DMn10	7.35	-	490.00	100.00
DMn5	7.60	-	490.00	100.00

2. Arsenik Yükleme Sonuçları

Çizelge 1. DEHPA'ya As yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 ml (0.000456 M As₂O₃, pH: 1.81)

Organik: 25 ml (0.15 M/lık DEHPA); Yükleme süresi: 20 dakika

Deney No	Yükleme Sonrası pH	Çözelti (mg/l)	Organik (mg/l)	Ekstraksiyon (%)
Ha1	1.73	60.96	7.44	10.88
Ha2	2.44	60.60	7.80	11.40
Ha7	3.07	61.44	6.96	10.18
Ha9	4.10	61.20	7.20	10.53
Ha13	5.00	62.84	5.56	8.13
Ha18	5.82	57.76	10.64	15.56
Ha20	5.96	49.22	19.18	28.04

Çizelge 2. CYANEX-272'ye As yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 ml (0.015 M As₂O₃, pH: 3.40)

Organik: 25 ml (0.15 M/lık CYANEX-272); Yükleme süresi: 20 dakika

Deney No	Yükleme Sonrası pH	Çözelti (mg/l)	Organik (mg/l)	Ekstraksiyon (%)
DS2	1.46	448.4	-	0.00
DS4	2.49	409.6	10.36	2.47
DS7	3.15	406.99	12.97	3.09
DS13	4.58	403.2	16.76	3.99
DS9	5.20	380.0	39.96	9.51
DS5	7.80	204.0	215.96	51.42

3. Alüminyum Yükleme Sonuçları

Çizelge 1. DEHPA'ya Al yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 ml (0.00348 M Metalik Al, pH: 3.15)

Organik: 25 ml (0.15 M/lık DEHPA); Yükleme süresi: 20 dakika

Deney No	Yükleme Sonrası pH	Çözelti (mg/l)	Organik (mg/l)	Ekstraksiyon (%)
HAI12	0.83	100	0	0.00
HAI11	1.09	76	18	19.15
HAI8	1.30	60	34	36.17
HAI9	1.42	40	54	57.45
HAI10	1.52	24	70	74.47
HAI1	1.91	-	94	100.00
HAI4	2.36	-	94	100.00
HAI5	2.64	-	94	100.00
HAI2	3.58	-	94	100.00

Çizelge 2. CYANEX-272'ye Al yükleme

Sentetik Liç Çözeltisi: 25 ml (0.0015 M Metalik Al, pH: 3.64)

Organik: 25 ml (0.15 M/l'lık CYANEX-272); Yükleme süresi: 20 dakika

Deney No	Yükleme Sonrası pH	Çözelti (mg/l)	Organik (mg/l)	Ekstraksiyon (%)
DAI7	0.90	444	-	0.00
DAI8	1.20	442	-	0.00
DAI9	1.43	448	-	0.00
DAI10	2.15	412	-	0.00
DAI1	2.45	373.33	35.63	8.71
DAI15	2.78	320	88.96	21.75
DAI2	3.05	230	178.96	43.76
DAI12	3.22	134	275.96	67.23
DAI3	3.72	54	354.96	86.80
DAI6	5.20	-	408.96	100.00
DAI13	5.25	-	408.96	100.00
DAI5	6.44	8	400.96	100.00
DAI14	7.24	-	408.96	100.00